

# ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DU DR TOULOUSE

---

BIBLIOTHÈQUE

DIRECTEUR

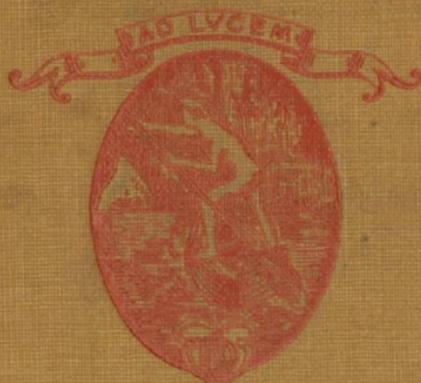
DES INDUSTRIES CHIMIQUES

JUVÉNAL DERÔME

Industries  
du  
Plomb et du Mercure  
Tome Second

PAR

A. BOUCHONNET



O. DOIN ET FILS, ÉDITEURS, PARIS

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1



# ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

du D<sup>r</sup> TOULOUSE, Directeur de Laboratoire à l'École  
des Hautes-Études.

Sécretaire général : H. PIÉRON, Agrégé de l'Université.

---

## BIBLIOTHÈQUE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

Directeur : JUVÉNAL DERÔME

Professeur agrégé des Sciences Physiques au Collège Chaptal.  
Inspecteur des Établissements classés.

---

## INDUSTRIES DU PLOMB ET DU MERCURE II. COMPOSÉS



INDUSTRIES  
DU  
PLOMB ET DU MERCURE

PAR  
**A. BOUCHONNET**

PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

TOME SECOND  
COMPOSÉS

---

**Avec 20 figures dans le texte**

---

PARIS  
OCTAVE DOIN ET FILS, EDITEURS  
8, PLACE DE L'ODÉON, 8

—  
1909  
Tous droits réservés



## ERRATA

- P. 43, 2<sup>e</sup> ligne à partir du bas, au lieu de  $2\text{Co}^3\text{Ca}$ , lisez  $2\text{CO}^3\text{Ca}$ .
- » 76, 18<sup>e</sup> » à partir du bas, au lieu de *préparation par électrolyse*, lisez *préparation du persulfate de plomb par électrolyse*.
- » 85, 6<sup>e</sup> » à partir du haut, au lieu de *saturniens*, lisez *saturnins*.
- » 95, 2<sup>e</sup> » à partir du bas, au lieu de *emporte*, lisez *emportent*.
- » 96, 16<sup>e</sup> » à partir du haut, au lieu de *produits*, lisez *produite*.
- » 44, 2<sup>e</sup> » à partir du haut, au lieu de *produit*, lisez *produite*.
- » 147, 16<sup>e</sup> » à partir du haut, au lieu de *la cérusite est grillée*, lisez *la cérusite, est grillé*.
- » 147, 2<sup>e</sup> » à partir du bas, au lieu de *les auteurs s'appuie*, lisez *les auteurs s'appuient*.
- » 148, 8<sup>e</sup> » à partir du bas, au lieu de *sur une pression*, lisez *sous une pression*.
- » 210, 3<sup>e</sup> » à partir du haut, au lieu de *mas*, lisez *masse*.
- » 219, 1<sup>re</sup> » à partir du haut, supprimer *encore*.
- » 249, 3<sup>e</sup> » à partir du haut, au lieu de *le sulfate*, lisez *le sulfate*.
- » 257, 5<sup>e</sup> » à partir du bas, au lieu de *acides ulfrique*, lisez *d'acide sulfurique*.



## PRÉFACE

---

Ce second tome a été rédigé dans le même esprit que le premier. Nous avons cherché à donner une monographie aussi complète que possible des composés du plomb et du mercure.

Pour les oxydes de plomb et la céruse, nous devons adresser de vifs remerciements à M. Expert-Besançon, qui a bien voulu nous remettre des documents très intéressants, accompagnés de photographies prises dans ses usines ; nous lui en exprimons toute notre gratitude.

Nous remercions également M. Théod. Lefebvre, de Lille, et M. Villemot, de Paris, qui nous ont donné *in extenso* le processus de leur fabrication.

Tous les composés de plomb, vendus dans le commerce, ont été traités. Le chapitre de la céruse, qui est une question d'actualité, a été développé tout spécialement. Nous avons relevé un grand nombre de brevets, ce qui évitera au lecteur des recherches fastidieuses et pourra permettre à l'industriel d'apporter des modifications dans la marche de sa fabrication.

Des méthodes spéciales ont été indiquées pour déceler les falsifications et analyser, d'une part, les produits mis

en œuvre, d'autre part, ceux qui sortent de l'usine.

La première partie de cet ouvrage : *Industrie des composés du plomb*, a été divisée en 10 chapitres :

CHAPITRE PREMIER. — *Oxydes de plomb* : Sous-oxyde, litharge, massicot, minium.

CHAPITRE II. — *Oxydes de plomb* (suite) : Peroxyde de plomb ; plombites et plombates.

CHAPITRE III. — Chlorure et oxychlorures de plomb.

CHAPITRE IV. — Sulfure, sulfite et sulfate de plomb.

CHAPITRE V. — Azotate, phosphate, arséniate, chromate et silicate de plomb.

CHAPITRE VI. — Carbonate de plomb : *Céruse* : procédés hollandais et de Clichy. Marche de la fabrication dans les maisons : Expert-Besançon, Th. Lefebvre, V<sup>re</sup> Pérus et Villemot. Procédés employés en Angleterre, en Belgique et en Allemagne.

CHAPITRE VII. — *Céruse* (suite). Procédés et brevets divers.

CHAPITRE VIII. — Applications de la *céruse* : Siccatifs. Succédanés.

CHAPITRE IX. — Acétate de plomb.

CHAPITRE X. — Recherches des falsifications. Analyse des plombs industriels, litharge, minium, *céruse*, oxyde pucé.

La deuxième partie : *Industrie des composés du mercure*, comprend la fabrication des sels minéraux et celle des sels organiques ; la majeure partie de ces produits appartient au domaine de la thérapeutique. Pour les plus importants comme le calomel et le sublimé, que l'on ne

fabrique qu'en petite quantité en France, nous avons dû puiser des renseignements à l'étranger, notamment en Italie, qui est la grande productrice des sels de mercure.

Comme pour les composés du plomb, nous avons indiqué les différentes méthodes pour reconnaître les falsifications et analyser les produits.

De nombreux renvois bibliographiques permettront enfin aux lecteurs de compléter certains points intéressants.

L'étude des composés de mercure a été divisée en 8 chapitres :

CHAPITRE PREMIER. — Oxydes de mercure (oxyde jaune, oxyde rouge).

CHAPITRE II. — Chlorure mercurieux (calomel). Iodure mercurieux.

CHAPITRE III. — Chlorure mercurique (sublimé). Iodure mercurique.

CHAPITRE IV. — Sulfure de mercure (vermillon).

CHAPITRE V. — Sulfate mercurieux. Sulfate mercurique (Turbith minéral).

CHAPITRE VI. — Azotate mercurieux (Turbith nitreux). Azotate mercurique. Arséniate de mercure.

CHAPITRE VII. — Composés organiques (Cyanure, oxycyanure, lactate, etc.).

CHAPITRE VIII. — Falsifications. Analyses.

A. BOUCHONNET.

---



INDUSTRIES  
DU  
PLOMB & DU MERCURE  
II. COMPOSÉS

---

PREMIÈRE PARTIE  
COMPOSÉS DU PLOMB

---

CHAPITRE PREMIER

OXYDES DE PLOMB

Les oxydes de plomb utilisés dans l'industrie sont :

Le sous-oxyde  $Pb^2O$ .

Le protoxyde  $PbO$ , appelé suivant son aspect *litharge* ou *massicot*.

L'oxyde salin  $Pb^3O^4$  ou  $2PbO, PbO^2$ , connu sous le nom de *minium*.

Le bioxyde  $PbO^2$  appelé oxyde *puce* ou anhydride plombique.

**Considérations générales.** — Le *massicot* est l'oxyde non fondu et la *litharge* jaune ou rouge est l'oxyde fondu,

puis refroidi ; le massicot est blanc, la litharge est colorée par la présence de minium qui s'est formé au cours de la fusion ; leur composition ne présente de différence qu'à cause de ce minium.

Le *minium* est un oxyde intermédiaire ( $\text{Pb}^2 \text{O}^2$ ) qui ne peut être obtenu du premier coup par une seule combinaison de plomb et d'oxygène. C'est une véritable combinaison entre le protoxyde et le peroxyde ( $2 \text{PbO PbO}^2$ ).

C'est pourquoi les chimistes le classent comme un oxyde salin de plomb, ou comme un plombate de plomb.

Un simple mélange de litharge et d'oxyde puce ne constituerait nullement du minium ; il faut déterminer une réaction chimique entre eux pour obtenir ce nouveau corps avec sa couleur rouge bien connue.

Pourtant, il convient de remarquer que l'on rencontre toujours, à côté de ce plombate, des quantités plus ou moins fortes de protoxyde de plomb. Un certain nombre de miniums commerciaux donnent à l'analyse jusqu'à 25 et même 50 % de protoxyde.

Le procédé de fabrication par voie sèche, le plus couramment employé, consiste à transformer le plomb en *massicot*,  $\text{PbO}$ , par fusion dans un four à réverbère à basse température. Le massicot, porté à  $400^\circ$ , d'après certains auteurs, à une température ne dépassant pas  $300^\circ$ , d'après d'autres, absorbe l'oxygène de l'air et se transforme en minium :



**Historique.** — C'est une couleur qui est en usage depuis la plus haute antiquité. Davy en a retrouvé dans les vases recueillis lors des fouilles faites aux bains de Titus,

à Rome. Connu des Grecs et des Romains, sa découverte, suivant Pline, est tout accidentelle. Lors d'un incendie, au Pirée, de la céruse se trouva convertie en une matière rouge, qui fut reproduite ensuite artificiellement.

C'est le procédé actuel de fabrication non pas de minium, mais de la mine orange.

La confusion très grande qui a régné chez les anciens, à propos du minium et du vermillon, ne permet pas de discerner, dans leurs écrits, laquelle des deux couleurs ils ont en vue.

Sous ce nom, on trouve confondus dans les auteurs anciens un grand nombre de substances rouges, d'origine minérale, telles que les oxydes de fer, de plomb, de mercure; les sulfures de mercure, d'arsenic, d'antimoine et divers composés analogues, mal distingués les uns des autres.

Aussi les mots rubrique, minium, cendre, vermillon sont-ils souvent pris comme synonymes.

#### Sous-oxyde de plomb $Pb^2O$

Le sous-oxyde de plomb est la couche pulvérulente qui recouvre souvent le métal.

On l'obtient soit en chauffant le plomb à une température inférieure à son point de fusion; soit encore en calcinant l'oxalate de plomb, à une température de 300° environ.

FABRICATION DU SOUS-OXYDE DE PLOMB —  $Pb^2O$ 

**Procédé Bischoff** (brevet allemand 107.625 — 25 novembre 1898). — On réduit le massicot ou la litharge par du gaz à l'eau. L'appareil dont on se sert se compose d'un cylindre vertical entouré d'une double enveloppe pour circulation de gaz chauds. Un axe traversant tout le cylindre porte une série d'ailettes qui promènent de haut en bas l'oxyde de plomb à réduire. En sens inverse de l'oxyde, circule l'agent réducteur, le gaz d'eau (mélange d'H et de CO).

C'est une poudre noire, d'aspect variable, spongieuse, onctueuse au toucher, qui ne contient ni plomb, ni oxyde de plomb libre et qui, chauffée à l'abri de l'air, se transforme en plomb et oxyde dont le mélange prend une coloration verte et dont les constituants peuvent être séparés, soit par le mercure, soit par l'acide acétique.

Le sous-oxyde de plomb brûle à l'air quand on le chauffe et le résidu constitue le protoxyde.

Le sous-oxyde de plomb contient un léger excès de plomb provenant sans doute de la réduction par l'oxyde de carbone, mais en opérant dans une atmosphère d'anhydride carbonique et à très basse température, on l'obtient pur.

## A) FABRICATION DE LA LITHARGE ET DU MINIMUM

Toute fabrication de litharge et minimum comprend 4 parties principales :

1<sup>re</sup> Partie. — Oxydation du plomb pour former le massicot.

2° *Partie.* — Broyage du massicot.

3° *Partie.* — Transformation du massicot en : litharge par calcination ; minium par seconde oxydation.

4° *Partie.* — Pulvérisation et tamisage.

La troisième et la quatrième opération sont communes aux diverses méthodes de fabrication, qui diffèrent essentiellement par la manière de préparer le massicot ; quant au broyage de celui-ci, il ne présente pas de différences capitales.

Dans la première partie, nous avons à étudier trois procédés différents pour l'oxydation du plomb.

#### *Première opération.*

**Oxydation du plomb ou préparation du massicot à l'usine de M. Expert-Besançon, à Paris.** — Trois procédés :

1° *Oxydation à l'air ;*

2° *Oxydation par le nitrate ;*

3° *Coupellation.*

Des trois procédés industriels usités pour l'oxydation du plomb, deux sont très anciens et utilisent également l'oxygène de l'air ; mais les moyens employés sont très différents et les produits obtenus n'ont ni le même aspect, ni les mêmes propriétés physiques. Le plus répandu consiste en une oxydation lente et partielle du plomb chauffé à 500° environ, en présence de l'air ; l'oxyde est obtenu à l'état pulvérulent et mêlé à une grande proportion de plomb métallique qu'il faut séparer.

L'autre procédé est celui de la coupellation, opération décrite dans l'étude de la désargention du plomb.

Elle consiste en une oxydation rapide et complète du plomb à 1 200° sous un soufflage d'air chaud ; l'oxyde est obtenu du premier coup à l'état fondu en raison de la haute température ; il en résulte, d'une part, qu'il est absolument séparé du plomb métallique ; d'autre part, qu'il présente un état moléculaire particulier, dont nous verrons les avantages et les inconvénients.

Le troisième procédé emprunte l'oxygène, non plus à l'air, mais à un corps oxydant, le nitrate de soude ; c'est une fabrication double, dans laquelle le nitrate est réduit en nitrite de soude, produit de vente courante.

Le lien étroit créé par le procédé de fabrication entre ces deux produits : minium et nitrite, entièrement distincts au point de vue de la consommation, présente, suivant les circonstances commerciales, des avantages ou des inconvénients auxquels nous ne nous arrêtons pas ici.

Le massicot ainsi obtenu diffère moins de celui d'oxydation simple que le massicot de coupellation.

C'est pourquoi nous étudierons d'abord l'oxydation à l'air, ensuite l'oxydation par le nitrate, et en dernier lieu la coupellation.

**1° Oxydation simple à l'air.** — Elle se fait au moyen d'un four fermé dit à réverbère : la sole du four est légèrement en forme de cuvette, mesurant par exemple 3<sup>m</sup>,50 sur chaque côté, pouvant contenir de 1 500 à 2 000 kilogrammes de plomb.

Deux foyers sont placés de chaque côté ; les flammes circulent autour de la cuvette et sont ramenées sous la voûte supérieure avant de passer dans la cheminée, de manière à donner toute leur chaleur à la surface du plomb.

La température doit être environ 800°.

Le plomb, sous forme de saumons de dimension quelconque, est introduit par la porte ménagée sur le devant du four. Il fond rapidement et forme bientôt une nappe liquide.

A partir de ce moment, l'ouvrier chargé de la conduite du four doit « ringarder » fréquemment la masse avec des outils en forme de raclette à long manche ; l'air, qui s'introduit en quantité suffisante par la porte du four, oxyde le plomb par la surface, et l'oxyde nage sur le plomb liquide ; l'ouvrier le repousse à mesure vers le fond du four, pour dégager toujours la partie liquide qui vient s'oxyder à son tour.

En 24 heures, l'opération est terminée, on ne voit plus de plomb liquide dans le four. Il s'est entièrement transformé en une masse jaune grisâtre, pulvérulente, que l'on appelle le « massicot »  $\text{Pb} + \text{O} = \text{PbO}$ .

C'est le protoxyde de plomb à l'état brut, contenant une forte proportion (souvent près de moitié) de particules de plomb métallique non oxydé.

Le massicot est sorti brûlant du four à l'aide de pelles et déposé dans des wagonnets en tôle pour être porté au broyage.

L'enfournement, le ringardage du four ne sont pas des opérations malsaines.

Par l'effet du tirage très vif du four, les poussières sont toujours appelées vers l'intérieur où elles retombent ; très peu peuvent être entraînées jusqu'aux carnaux de fumée, où des parties larges sont réservées pour les laisser déposer sans gagner la cheminée.

Le défournement donne lieu à des poussières quand l'ouvrier déverse sa pelle dans les wagonnets. Ces poussières sont complètement évitées dans les fabriques bien

organisées, au moyen de hottes d'aspiration qui les enlèvent vigoureusement et les portent vers des chambres à poussières. Aussitôt après le défournement, le massicot est arrosé par une herse d'eau pour être refroidi et humidifié, de telle sorte que les opérations suivantes puissent être faites sans poussière.

(La figure 1 montre la façade d'un de ces fours à minium avec la hotte d'aspiration sur un wagonnet.)

**Variantes de ce procédé.** — On a cherché divers perfectionnements à cette méthode d'oxydation. Un industriel français, M. Orsat, à Clichy, y a consacré sa vie et sa fortune, sans obtenir les économies cherchées, et les complications de ces mécanismes, fours tournants, etc... ont nui à l'hygiène du personnel, qu'il espérait améliorer.

Les fabricants allemands auraient mieux réussi dans quelques modifications du même genre ; il paraît certain que quelques-uns obtiennent, par un soufflage d'air chaud dans le four, une oxydation plus rapide ou plus complète, ce qui ne veut pas dire forcément plus économique.

## 2° Oxydation par le nitrate de soude.

**Considérations préliminaires.** — Depuis un certain nombre d'années, on utilise pour la fabrication de la litharge, et partant du minium, le nitrate de sodium employé depuis longtemps pour la préparation de l'azotite de sodium. C'est de là qu'est venu le nom commercial de *minium ou nitrite*, donné au minium ainsi fabriqué.

Quand on fond de l'azotate de potassium, si l'on projette dans le sel en fusion du plomb métallique, la température devient si élevée que la masse est portée à l'incan-

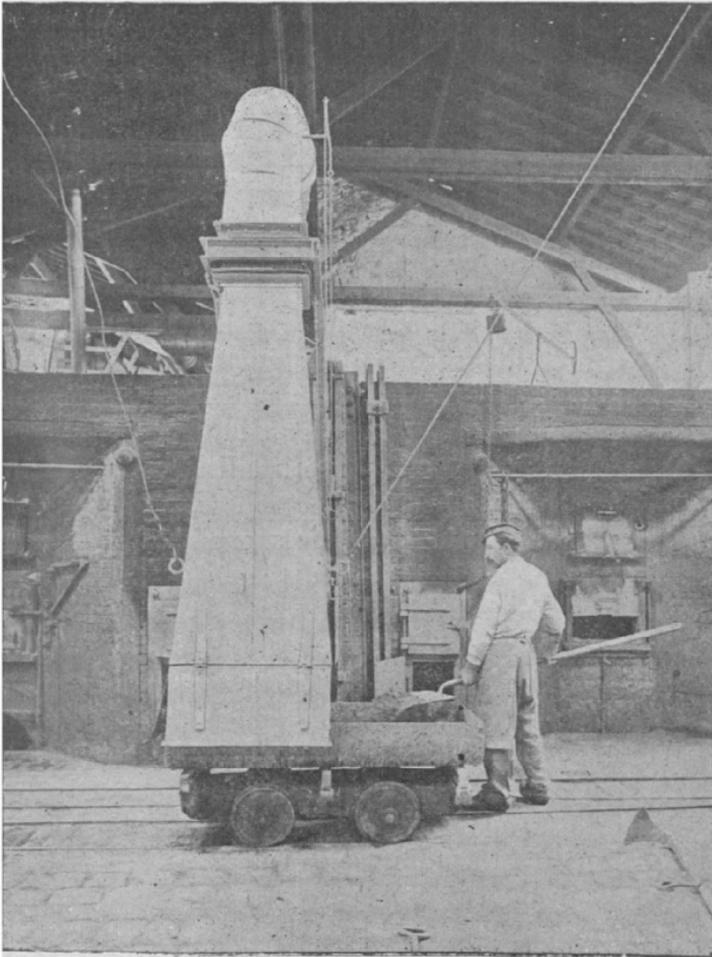


Fig. 1. — Four à minium de l'usine Expert-Bezançon, à Paris.

Le plomb est oxydé à l'étage inférieur d'un four à réverbère. L'ouvrier retire au défournement de l'oxyde de plomb (massicot) chaud et pulvé-  
rulent Il vide ses pelletées de massicot dans un wagonnet qui a été  
disposé sous une hotte d'aspiration des poussières et vapeurs de plomb.

descence ; le plomb s'oxyde aux dépens de l'oxygène du nitrate, en donnant de la litharge, tandis que le nitrate est transformé en nitrite :



La même réaction a lieu avec le nitrate de sodium, mais la décomposition du nitrite formé, avec production d'oxyde de sodium, est beaucoup plus accentuée que dans le cas du nitrite de potassium.

Ce fait est intéressant à retenir, car il explique la présence des produits secondaires, qui seront d'ailleurs difficiles à éliminer après le traitement de la masse obtenue. D'un autre côté, le nitrate de sodium non décomposé se sépare plus difficilement par cristallisation que le nitrate de potassium.

Ces considérations préliminaires expliquent les soins particuliers nécessaires pour mener à bien la fabrication du minium par cette méthode.

On commence par fondre l'azotate de sodium pour le débarrasser de la plus grande partie des iodates qu'il contient. On ajoute ensuite le plomb peu à peu. Les quantités théoriques sont : 207 de plomb pour 85 de nitrate, mais il est nécessaire de modifier ces proportions pour obtenir un bon rendement.

La fabrication est conduite, à l'usine Expert-Besançon, de la façon suivante :

Une marmite de fonte est placée sur un four pour pouvoir être chauffée à 5 ou 600° et un mécanisme placé au-dessus met en mouvement des agitateurs à bras et à palettes pouvant remuer tout le contenu de la marmite.

Le nitrate de soude est versé dans la marmite, 200 kilogrammes par exemple, puis chauffé. Sous l'action de la

chaleur, le nitrate fond, et le liquide de couleur brune entre en ébullition (voir figure 2).

A ce moment, le chauffage de la marmite est arrêté, les agitateurs sont mis en mouvement, et l'ouvrier commence à introduire le plomb dans le nitrate fondu.

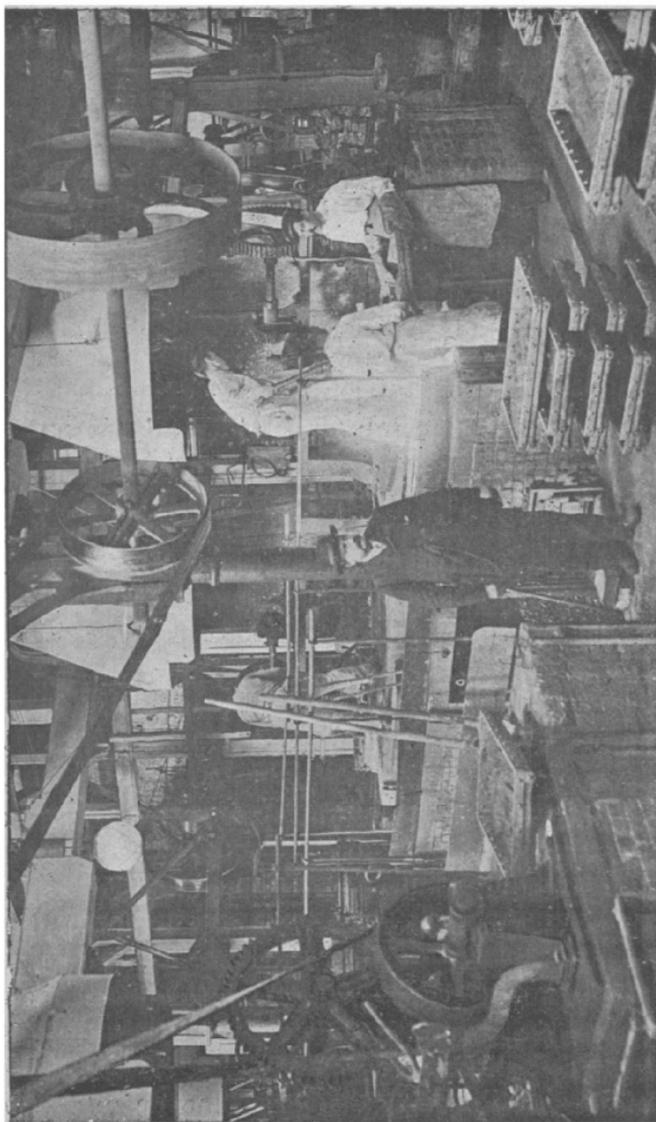
Le poids de plomb à introduire est le triple environ du poids de nitrate utilisé. Au début il peut être introduit assez rapidement et en lingots assez volumineux ; dans l'excès de nitrate, le plomb fond très rapidement. A mesure que le plomb se combine au nitrate, la masse liquide devient pâteuse et de couleur jaune. Le plomb fond plus facilement et doit être introduit lentement par lames minces de 3 ou 4 kilogrammes seulement. Au bout de 2 heures environ, tout le plomb est introduit, il s'est combiné à mesure au nitrate, lui prenant une partie de son oxygène, qui le transforme en protoxyde de plomb, tandis que le nitrate se « réduit » en nitrite de sodium.



La combinaison qui se produit dégage beaucoup de chaleur ; aussi, bien que le foyer ait été éteint, ou la pâte « cuite » est, à haute température, d'un jaune tirant sur le rouge avec des reflets incandescents.

En continuant à faire tourner les agitateurs pendant une heure, on obtient une combinaison bien complète et la pâte un peu refroidie peut être vidée au « pochon » et déposée par 20 ou 30 kilogrammes dans des plats en tôle où elle se refroidit, se durcit rapidement et prenant la couleur jaune vif de la litharge pure.

Cette masse jaune est un mélange intime de nitrite de sodium et de protoxyde de plomb ; ce dernier contenant



**Fig. 2. — Fabrication du minium (Usine Expert-Bezançon, à Paris).  
Dans la fabrication du minium au moyen du plomb et du nitrite de sodium, la réaction s'opère dans des marmites chauffées, indiquées sur la figure. Des hottes de tirage entraînent les vapeurs de plomb et les vapeurs nitreuses,**

lui-même encore une petite proportion de plomb non oxydé.

Quand on aura séparé ce mélange en mettant à part le nitrite de sodium, il restera, comme dans le premier procédé un massicot, c'est-à-dire de la litharge à l'état brut, mêlée à une certaine proportion de plomb.

Il est bien évident que l'on obtient un poids de protoxyde de plomb supérieur à celui du plomb utilisé, tandis que la quantité de nitrite est inférieure au poids du nitrate traité : en effet, l'oxygène, qui est passé d'un produit à l'autre, représente un poids notable.

D'autre part, il se produit des décompositions et évaporations qui constituent une déperdition sur l'ensemble.

A la température de l'opération, il se produit très peu de vapeurs de plomb, d'autant plus que le plomb est ajouté peu à peu dans le nitrate et oxydé immédiatement ; il se dégage un peu de vapeurs nitreuses.

Une hotte de tirage est disposée au-dessus de chaque marmite.

**Séparation du nitrite et du massicot.** — Si l'on met dans une grande quantité d'eau un peu de l'amalgame constitué par la « cuite », il fond, le nitrite reste dissous dans l'eau, tandis que le massicot se dépose au fond, étant insoluble.

C'est par ce procédé de dissolution que les deux produits sont séparés ; l'opération est faite sur un récipient dont le fond est une toile filtrante de manière à filtrer la liqueur de nitrite sans y mêler la litharge.

Des précautions de détail sont à prendre pour laver le massicot de toute trace de nitrite, et pour obtenir le nitrite dissous dans la quantité d'eau la plus faible possible,

car cette eau devra être évaporée, et tout excès d'eau entraîne une dépense inutile.

**Utilisation du nitrite.** — La solution de nitrite, filtrée et décantée, est pompée dans des bacs d'évaporation, chauffés par des serpentins de vapeur, où elle est concentrée.

Versée ensuite dans des bacs à grande surface de refroidissement, appelés cristallisoirs, la solution cristallise en lamelles minces et transparentes de nitrite.

Après essorage et séchage, ces cristaux ont pris l'aspect pulvérant et d'un blanc laiteux analogue à celui du sucre brut de sucrerie.

Quelques complications où nous n'entrerons pas résultent de ce que la transformation du nitrate n'est jamais complète; les premières liqueurs contiennent un certain mélange des deux produits; cela nécessite une épuration par des cristallisations successives, et finalement le rejet de quelques produits de rebut.

L'évaporation des solutions d'azotite de sodium demande une dépense considérable de charbon.

C'est du côté de l'économie de combustible que doivent se porter tous les efforts pour diminuer le prix de revient.

L'évaporation des solutions dans le vide constitue un procédé très recommandé.

Les nitrites de sodium ainsi obtenus titrent de 85 à 98  $\%$ . La litharge séparée du plomb est transformée en minium par chauffage à l'air (voir plus loin).

Le plus grand emploi du nitrite est la fabrication des couleurs d'aniline, où ses propriétés chimiques toutes spéciales sont utilisées pour certaines préparations.

### 3° Coupellation.

Le nom de « coupellation » vient du mot « coupelle ». On appelle ainsi la cuvette formant la sole du four où se fait cette opération. La qualité de cette coupelle a une importance capitale.

Elle doit être en une matière réfractaire, d'une résistance exceptionnelle, car la rupture des coupelles est un grave inconvénient de cette fabrication.

La coupelle est chauffée en dessous à très haute température (1300° environ).

Elle est protégée au-dessus par une hotte, qui ménage les ouvertures suivantes :

Tuyaux de soufflerie d'air surchauffé ;

Porte d'entrée des saumons de plomb ;

Canal de coulée de la litharge fondue.

Comme nous l'avons dit, non seulement le plomb s'oxyde à la surface, mais l'oxyde entre aussitôt en fusion et la coupelle contient constamment deux bains liquides superposés : plomb métallique à la partie inférieure, litharge fondue à la partie supérieure.

La fabrication est continue ; à mesure que les saumons de plomb sont introduits, la litharge déborde par le canal de coulée.

La litharge fondue, d'un jaune incandescent, se déverse dans un vaste récipient où le refroidissement brusque l'empêche de se coaguler en masses compactes.

Elle forme des blocs de dimensions variables, naturellement fendillés, et qui s'écrasent assez facilement, non pas en poudre mais en paillettes roses à reflets dorés.

Nous verrons, dans les chapitres suivants, les avantages et inconvénients de cet état particulier de la litharge.

Remarquons dès maintenant que c'est le seul procédé

qui permette de l'obtenir du premier coup exempt de plomb métallique.

La coupellation est de beaucoup le moins employé des trois procédés usités pour la fabrication du minium. Les fabricants anglais sont presque seuls à lui être fidèles.

Plusieurs d'entre eux sont d'ailleurs raffineurs (ou désargentés) de plomb, et la coupellation a pour eux la double utilité de traiter le métal brut, tout en produisant aussitôt le dérivé. Pourtant quelques fabricants achètent le plomb désargenté et font la coupellation exclusivement pour fabriquer la litharge et le minium.

C'est ce qui existe notamment à Marseille.

### *Deuxième opération*

**Broyage du massicot.** — Le massicot obtenu soit par l'oxydation simple à l'air, soit par le nitrate, et quelle que soit exactement sa teneur en plomb métallique, est broyé et décanté de manière à obtenir une pâte à l'eau parfaitement fine et débarrassée du plomb.

On emploie pour cela, soit des meules en fonte roulant sur une cuvette également en fonte, soit des meules de pierre comme celles qui servent au broyage de la céruse. Dans les deux cas, la marchandise est broyée avec une forte proportion d'eau, et la pâte tombe dans une cuve remplie d'eau où l'on produit une vive agitation mécanique.

Une série de cuves communique avec celle-ci, et dans la dernière, l'eau décantée est aspirée par une pompe qui la rejette dans la première, la même eau suivant ainsi perpétuellement un circuit continu.

L'agitation dans la première cuve a pour effet de ré-

pandre dans toute la masse d'eau les particules de massicot (oxyde et plomb). Le plomb en raison de sa densité retombe peu à peu au fond de la cuve même, où une trappe spéciale permet de l'évacuer de temps en temps.

L'oxyde au contraire est entraîné à la surface et s'écoule avec l'eau par le trop-plein vers la 2<sup>e</sup> cuve.

Les cuves suivantes servent à faire déposer les particules les plus fines qui sont entraînées plus loin dans le courant d'eau.

L'oxyde se dépose en une pâte compacte au fond des cuves, où il est recueilli chaque jour. Débarrassée complètement de plomb, c'est maintenant de la litharge à l'état de pâte à l'eau. Elle n'a pas la couleur vive de la litharge en poudre terminée, car le contact de l'air et de l'eau ont facilité la formation d'un peu de minium et de carbonate de plomb. Cette altération passagère n'a aucun inconvénient pour la suite du travail.

Cette opération du broyage de la litharge se faisait autrefois à sec dans certaines usines. Les ouvriers étaient exposés à de fortes poussières et intoxiqués.

**Utilisation des résidus de plomb ou sons.** — Le plomb pulvérent déposé au fond de la première cuve constitue ce qu'on appelle les « sons ». On les utilise très facilement en les rechargeant tels qu'ils sont, imprégnés d'humidité et mêlés d'un peu d'oxyde dans le four à réverbère, absolument comme le plomb métallique. Ils sèchent rapidement et s'oxydent à mesure dans leur masse, sans être liquéfiés. Le massicot produit contient encore à son tour une certaine proportion de plomb métallique qui fournit à nouveau des sons identiques.

La nécessité d'utiliser ainsi les sons oblige toute fabri-

cation par le nitrate de soude à avoir au moins un four à réverbère pour l'oxydation simple à l'air.

D'ailleurs les deux procédés restent employés concurremment, souvent dans la même usine.

En France, l'oxydation simple à l'air est répandue à Paris, Tours, etc...

Le procédé au nitrate : à Paris, Lille, etc...

**Litharge de coupellation.** — Nous avons vu que la coupellation donne du premier coup la litharge pure ; il n'est donc pas indispensable de procéder à un broyage à l'eau et à une décantation. La litharge broyée à sec, dans des concasseurs pulvérisateurs, est réduite, non pas en poudre impalpable, mais en paillettes. Sous cette forme elle constitue un produit commercial particulier, demandé par certaines industries chimiques ; elle est constituée par du protoxyde de plomb très pur, et qui s'altère moins que la litharge en poudre.

Cependant pour la transformation en minium, il y a intérêt à broyer la litharge en paillettes sous les meules à l'eau (sans décantation) et à en former une pâte analogue à celle des procédés précédents.

### *Troisième opération*

**Transformation du massicot en litharge ou minium.** — A) *Transformation en litharge.* Nous avons vu que la pâte de litharge n'est pas du protoxyde rigoureusement pur. Si on le fait sécher à basse température, il s'altère davantage encore, se transforme en partie en minium et en céruse.

Aussi est-il nécessaire après un premier séchage de la porter dans un four à réverbère analogue à celui qui a servi à l'oxydation ; chauffée à 800°, elle évacue l'excès d'acide carbonique, et prend la couleur jaune vif du protoxyde pur.

Cependant pour répondre à la préférence de quelques consommateurs, on livre souvent la litharge colorée en rose par une légère suroxydation.

Il ne faut pas oublier que les oxydes de plomb ont toujours tendance à s'altérer à la longue au contact de l'air, et si l'on cherche dans la litharge la pureté absolue du protoxyde, il faut l'employer promptement après la fabrication ; c'est le cas pour la préparation des plaques d'accumulateurs.

**Litharge en paillettes.** — Nous avons vu dans le chapitre précédent que ce produit est obtenu du premier coup sans calcination, c'est l'avantage du procédé de la coupellation.

#### B) TRANSFORMATION DE LA LITHARGE EN MINIMUM

La pâte de litharge est le plus souvent mise dans des boîtes en tôle, contenant chacune environ 10 kilogrammes de marchandise.

Dans un four à réverbère comme celui de l'oxydation, mais chauffé seulement à 450° environ, les boîtes sont empilées ; le chauffage dure plusieurs jours ; on le conduit, pour obtenir le séchage sans brusquerie, la litharge forme un bloc friable dont la suroxydation se produit : la couleur rouge du minimum s'obtient complète le 3<sup>e</sup> ou 4<sup>e</sup> jour.

Les boîtes sont défournées et emportées vers l'atelier de pulvérisation.

Cette opération se fait sans danger pour les ouvriers. A l'empilage, les boîtes renferment de la pâte à l'eau de litharge ; au défournement, une croûte très dure de minium. Il n'y a aucune poussière.

**Variantes de ce procédé.** — Ce procédé, qui simplifie les manutentions et évite au personnel les poussières et opérations dangereuses, exige beaucoup de précautions de détail pour obtenir un produit parfait.

Quelques fabricants sèchent d'abord la litharge et la pulvérisent ; les produits sont donc manutentionnés plusieurs fois à l'état de poudre. La litharge en poudre est suroxydée dans les mêmes fours, soit dans des boîtes en fer, soit à même le four. Il existe des fours à mécanismes tournants, de fonctionnement plus facile que ceux expérimentés pour la première oxydation du plomb. La température est en effet beaucoup moins élevée pour cette seconde oxydation.

Les fours à réverbère pour la transformation de la litharge en minium sont chauffés soit au charbon qui cause quelques impuretés (sulfate de plomb, etc.), soit au bois qui est beaucoup plus coûteux.

On les remplace parfois par des fours à moufle où la marchandise est à l'abri de tout contact des flammes ou fumées ; ils exigent beaucoup plus de combustible.

Le minium du commerce ne répond jamais absolument à la formule théorique. Celle-ci indique une combinaison de 34 parties de peroxyde avec 66 parties de protoxyde. La pureté exigée dans le commerce se comprend comme pureté en oxydes de plomb réunis.

Pour le surplus, l'aspect et l'emploi indiquent suffisamment au consommateur la valeur du produit.

**Procédé anglais.** — Le massicot est chauffé sur la sole d'un four à réverbère à flamme oxydante. A l'aide d'un râble, on renouvelle fréquemment les surfaces et l'opération est terminée quand le minium a atteint la nuance voulue.

Si l'on voulait obtenir du minium aussi pur que possible, il faudrait employer pour sa préparation, non du massicot, mais du carbonate de plomb; il faudrait en outre laver l'oxyde préparé avec de l'acétate neutre de plomb qui dissoudrait tout le protoxyde libre.

**Choix des plombs à utiliser.** — Les plombs neufs ou saumons d'Angleterre, d'Amérique, d'Espagne, de France sont souvent d'une pureté suffisante pour donner du minium satisfaisant, en général, aux exigences du commerce. Les vieux plombs, lorsqu'on les a purgés de la soudure qu'ils contiennent, peuvent aussi être employés, si les produits qu'on veut en obtenir sont destinés aux fabriques de faïence à émail opaque ou aux fabriques de poteries communes. Mais comme on ne peut compter sur la constance de la qualité de ces plombs, on pourrait se rendre indépendant des fâcheux effets de leur impureté en leur faisant subir une sorte de purification préalable. On fait fondre dans une grande chaudière de 300 à 400 kilogrammes de plomb et plus; quand il est fondu, on brasse avec un bâton, on entretient la fusion pendant quelque temps, puis on fait écouler le tiers supérieur de la masse qui renferme les métaux étrangers. La partie supérieure qu'on recueille dans des lingotières peut être vendue en-

suite comme du plomb d'une qualité inférieure, pouvant avoir cependant de nombreux usages dans les arts. Ce qui reste au fond de la chaudière est enlevé avec des cuillères et porté sur la sole échauffée du four à réverbère.

Aujourd'hui le travail du pattinsonage, analogue au précédent, usité pour retirer du plomb de faibles quantités d'argent, met dans le commerce, à un prix assez modéré, des plombs bien plus purs que ceux qu'on vendait autrefois, et le fabricant de minium trouve bien plus facilement à s'approvisionner. Avant d'acheter des quantités considérables d'un plomb, dont la source lui serait inconnue, le fabricant pourrait oxyder dans un têt d'argile quelques grammes de ce métal et traiter le résultat par l'ammoniaque en excès ; si la couleur bleuâtre était trop intense, le plomb devrait être rejeté comme étant trop cuivreux.

#### *Quatrième opération*

**Pulvérisation et tamisage.** — Les blocs friables de minium ou litharge sortant des boîtes en fer sont pulvérisés exactement comme ceux de céruse, avec des appareils identiques. Nous renvoyons donc à la description que nous donnons pour la céruse en poudre.

De même pour l'emballage (fig. 3).

Lorsque le minium est obtenu par la transformation de litharge séchée et pulvérisée, il est sorti des fours en poudre ; il n'y a plus lieu à une nouvelle pulvérisation, mais seulement au blutage.

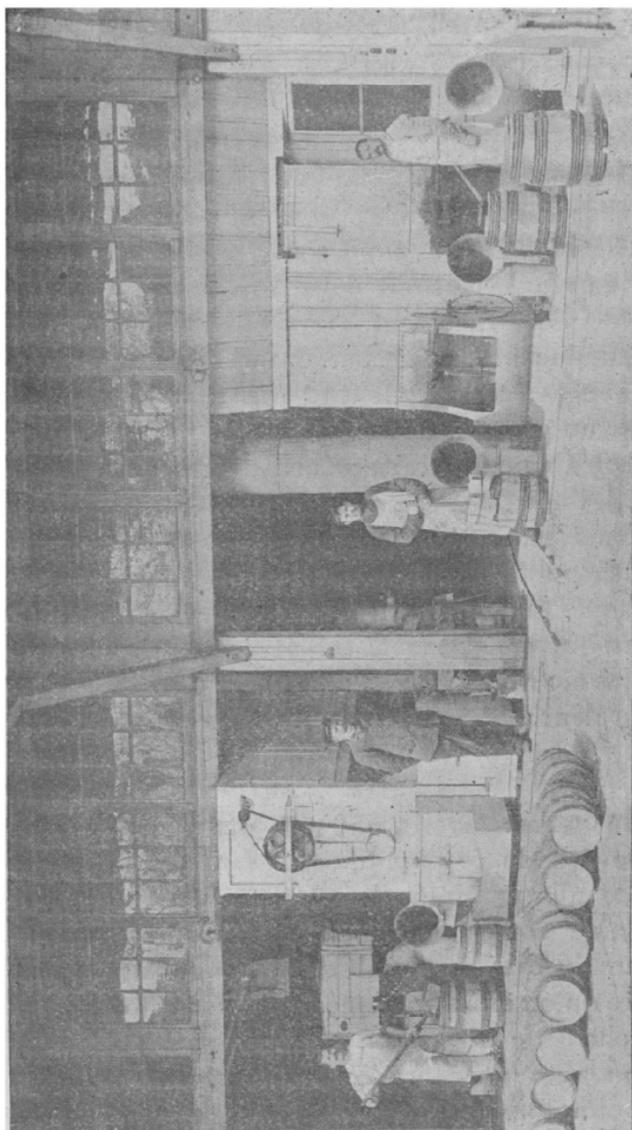


Fig. 3. — *Emballage du minium et de la litharge en poudre.*

A la sortie des outils de pulvérisation, des pavillons d'aspiration sont placés devant chaque baril en emplissage. Les poussières sont entraînées dans une grande chambre à poussières où elles sont recueillies.

## PROCÉDÉS DIVERS DE FABRICATION DES OXYDES DE PLOMB

**Fabrication de la litharge en Italie.** — A Padoue (Italie), l'usine Camerini produit quatre qualités de litharge ; elles sont désignées sous le nom de litharge *ordinaire*, *demi-paillétée*, *feuilletée* et *moulue*. La litharge feuilletée, employée surtout dans la pharmacie, est une spécialité de l'établissement. La consommation de la litharge moulue ou broyée se répand beaucoup depuis quelques années ; ce produit tend à se substituer au minium pour un grand nombre d'usages.

La maison Camerini traite principalement des plombs provenant de l'usine de Pertusola ; l'oxydation du métal est effectuée dans quatre réverbères à double sole, chauffés au bois de hêtre ou de sapin. Ces quatre réverbères sont installés dans une salle de 40 mètres de long, 15 mètres de large et 10 mètres de haut, très largement aérée. Pour protéger les ouvriers contre l'action des poussières plombeuses, on leur fait porter des respirateurs du système Spasciani.

**Procédé Noad** (brevet 256 176, mai 1876). — Noad prépare de l'oxyde de plomb, en partant du plomb métallique, de n'importe quelle couleur, depuis le jaune pâle, jusqu'au rouge foncé, en réglant simplement la température du bain de plomb et en l'augmentant au fur et à mesure qu'on a besoin d'une couleur plus foncée.

La marche de la fabrication est la suivante :

Dans un vase approprié, convenablement fermé, on soumet le plomb en fusion à l'influence combinée d'air et d'eau, qu'on peut y laisser tomber goutte à goutte ou y

lancer sous forme de gouttelettes très fines, où y injecter, en maintenant la masse de métal fondu dans un état de violente agitation, afin d'occasionner une circulation continue des particules de ce métal, et de mettre ces dernières en contact le plus intime possible avec les éléments de l'air et de l'eau ; et cela à une température telle que ces éléments se séparent et que la combinaison voulue soit facilitée.

Il est avantageux, en commençant, de saupoudrer de sable la surface du plomb fondu. Lorsque le plomb est entièrement en fusion, on met un agitateur en mouvement, de manière à remuer la masse entière, à rompre sa surface et à la tenir en vive agitation.

On continue cette agitation pendant toute l'opération, pendant laquelle l'eau est amenée en mince filet, ou injectée, sous forme de poussière fine, sur la surface agitée du métal liquide, opération par laquelle l'eau est décomposée en ses éléments, tout en dispersant les parcelles adjacentes de métal ; l'air étant injecté en même temps à travers la surface du métal, le plomb fondu et les éléments de l'eau sont mis en contact le plus intimement possible, à une température qui facilitera la combinaison ; ainsi on arrive à une production continue d'oxyde de plomb, transporté sous forme de poudre impalpable, qui peut immédiatement être mise en barils pour les besoins de l'industrie.

**Procédé Benfield** (Brevet 252903 de déc. 1895). —  
1° On agite dans un récipient convenable du plomb métallique à l'état granuleux en présence de l'eau ; on introduit ensuite simultanément de l'air à travers toute la masse, dans le but de la pulvériser et de l'oxyder en

partie. D'autre part, on sépare le plomb pulvérisé et en partie oxydé des portions les plus grossières de plomb métallique ; on agite de nouveau dans un second récipient en présence de l'eau et on introduit simultanément un gaz oxydant à travers toute la masse pour compléter l'oxydation.

2° On peut encore procéder de la façon suivante : on agite du plomb métallique, à l'état granuleux, en présence d'air et d'eau, en vue de le pulvériser, et on l'oxyde en partie : on filtre le plomb pulvérisé et en partie oxydé pour le séparer du plomb métallique ; on agite ce plomb en partie oxydé en présence de l'eau et d'un gaz oxydant.

**Préparation à l'aide de minerais sulfurés** (Fell, Brevet allemand 123222, du 20 août 1900). — Le minerai est d'abord grillé en présence d'oxyde de plomb pour former du sulfate basique de plomb, lequel est décomposé à chaud par un alcali caustique avec formation d'oxyde de plomb. Le produit ainsi obtenu est épuré par l'eau chaude pour éliminer le sulfate alcalin. Les oxydes de plomb sont dissous dans une lessive alcaline caustique, et la solution est réduite à chaud par du plomb métallique. Il se forme de protoxyde de plomb qui cristallise.

**Fabrication de l'oxyde de plomb par l'électrolyse.** — On plonge des électrodes en plomb dans une dissolution de nitrate de soude à 10 % contenue dans une cuve à diaphragme. Il se forme, d'un côté, du nitrate de plomb et de l'autre de la soude caustique. Lorsque le courant a agi pendant un certain temps, on fait couler les liquides de la cuve dans une seconde cuve munie d'un

agitateur ; la soude et le nitrate de plomb donnent de l'oxyde de plomb et du nitrate de soude qui se régénère. On filtre au filtre-presse pour recueillir l'oxyde de plomb et on envoie le liquide dans la cuve à diaphragme pour une nouvelle opération. L'oxyde de plomb est lavé, séché et pulvérisé.

On peut rendre l'action continue en alimentant constamment les deux compartiments de la cuve à diaphragme avec du nitrate de soude régénéré : il s'écoulera des mêmes compartiments un volume égal de liquide dans la cuve à agitateur. Ce liquide est envoyé par une pompe au filtre-presse et le liquide clair est retourné dans l'électrolyseur. Un ampère-heure produit 4 gr. 5 d'oxyde de plomb.

PROCÉDÉ DE FABRICATION DES OXYDES DE PLOMB  
PULVÉRULENTS (BREVET FR. N° 351812 — 1905.)

**Procédé Bertou.** — Le procédé usuel pour fabriquer les oxydes de plomb du commerce consiste à prendre le plomb à l'état de morceaux ou de grains plus ou moins fins et à lui faire subir une ou plusieurs opérations de grillage au four à réverbère. On obtient de la sorte un produit qui n'est ni du massicot pur  $PbO$ , ni du *minium* pur  $Pb^2O^3$ , mais un mélange des deux. Il en est ainsi parce que, à cause de la grosseur des grains employés, les diverses molécules de métal en traitement sont inégalement exposées à l'action de l'oxygène de l'air. D'autre part les oxydes obtenus ne sont pas à l'état de poudre et il est nécessaire pour les y amener de leur faire subir de longues opérations de broyage et de tamisage.

Le procédé consiste à soumettre à l'opération ordinaire du grillage, non des grains de plomb plus ou moins gros, mais bien du plomb pris à l'état de poudre impalpable sèche ou humide. L'application du plomb en cet état, pour le grillage, donne lieu à un résultat industriel très important, car elle permet d'obtenir, soit du massicot pur, soit du minium pur, à volonté, suivant que l'on pousse plus ou moins l'oxydation. Ceci est dû à ce que l'air ayant aisément accès simultanément à toutes les particules du métal, l'opération d'oxydation s'effectue d'une manière régulière et uniforme dans toute la masse.

En opérant dans les mêmes conditions sur le plomb simplement granulé, on aurait obtenu, soit du massicot souillé par du plomb métallique, soit un mélange de massicot et de minium ; mais il eut été impossible d'obtenir le massicot pur exempt de plomb. Le nouveau procédé donnant ainsi la possibilité d'obtenir industriellement le massicot pur, exempt de plomb métallique, permet de substituer ce produit au minium, dans la fabrication du cristal. Par cette substitution, on réalisera une économie sensible, tout en évitant les inconvénients dus à la suroxydation.

Les oxydes obtenus par ce nouveau procédé présentent aussi l'avantage d'être dans un état de division telle que les opérations de broyage et de tamisage sont considérablement simplifiées. On peut les simplifier encore en mélangeant au plomb pulvérulent à traiter une faible proportion d'oxyde de plomb pulvérulent préalablement formé.

Cet oxyde facilite l'oxydation et empêche le collage en isolant les unes des autres les particules métalliques.

Dans tous les cas, le grillage pourra être effectué en une ou plusieurs opérations, dans des fours continus ou

discontinus, fixes ou mobiles, la poudre en traitement étant ou non en mouvement.

#### PRÉPARATION DE LITHARGE (POUR CRISTALLERIES)

**Procédé Kilpatrick.** — (brevet anglais 23.548. — 21 décembre 1892). — Ce procédé a pour objet la préparation d'oxyde de plomb pour la cristallerie, les produits obtenus pouvant contenir une certaine proportion d'impuretés qui ne les déprécient pas pour la fabrication des cristaux.

Il repose sur la transformation directe en oxyde des minerais de plomb sulfuré, galène ou des crasses métallurgiques, du sulfate de plomb, etc. A cet effet, le minerai finement pulvérisé, est grillé dans un four à réverbère; il se transforme en un mélange d'oxyde et de sulfate de plomb. Ce mélange est moulu et additionné de carbonate de zinc ou de magnésium, ou d'un alcali, ou d'une terre alcaline carbonatée. On le recuit dans un creuset ou sur la sole d'un four, et l'on obtient ainsi une masse contenant tout le plomb à l'état d'oxyde mélangé de sulfate de zinc, de magnésium, ou du sulfate de l'alcali, ou de la terre alcaline employée. Le produit est moulu, finement broyé avec de l'eau, lavé, lévigé et séché.

On peut transformer la litharge ainsi obtenue en minium, ou l'employer telle quelle à la préparation des frites pour cristal.

#### FABRICATION DU MASSICOT EN BELGIQUE

Le massicot s'obtient, en Belgique, en fondant les déchets de plomb provenant de la fabrication de la céruse,

dans un four à réverbère à deux foyers latéraux. Dès que le métal entre en fusion, on en remue sans cesse la surface à l'aide d'un ringard jusqu'à formation de l'oxyde.

Le massicot, retiré du four, subit deux broyages successifs au moyen de meules horizontales, suivis de lavages dans des bacs sous un courant d'eau. La masse est ensuite séchée dans un four chauffé en dessous et en même temps, on la pulvérise à l'aide d'un ringard.

Le massicot se met en barils de fer de 250 à 300 kilogrammes. Sa valeur est de 7 francs supérieure à celle du plomb.

#### HYDRATE DE PLOMB $Pb(OH)_2$

**Préparation.** — On l'obtient par l'action de l'ammoniaque sur un sel de plomb soluble. Il s'en forme également quand le plomb est au contact de l'air et de l'eau.

C'est un précipité blanc, volumineux, absorbant facilement l'acide carbonique de l'air, soluble dans les solutions alcalines employées en grand excès.

Il perd une partie de son eau à  $100^\circ$  et à  $180^\circ$  la déshydratation est complète. C'est une base énergique, bleuissant le tournesol.

1<sup>o</sup> *Brevet américain n° 808.141 du 18 mars 1901.* — Le procédé consiste à faire passer un courant d'air dans un vase clos renfermant de l'eau et du plomb finement divisé. On soutire de l'eau qui laisse déposer de l'hydrate de plomb que l'on sépare tandis que l'eau est renvoyée dans le vase.

2<sup>o</sup> *Brevet américain 811.552 du 14 mars 1904.* — On électrolyse avec des anodes de plomb une solution chaude

de chlorure de sodium, puis on mélange les électrolytes, sépare l'hydrate de plomb formé et finalement on renvoie le liquide à l'électrolyse.

**Propriétés du protoxyde de plomb (massicot, litharge).** — La litharge est comme nous l'avons vu, un produit secondaire des traitements que l'on fait subir au plomb pour en éliminer l'or et l'argent par coupellation.

On en connaît deux variétés : la litharge *rouge* et la *jaune*.

Pour obtenir la première on fait couler l'oxyde de plomb fondu dans de vastes creusets où il se refroidit lentement. Au contraire, pour obtenir la litharge jaune, on fait couler le même oxyde en minces filets qui se solidifient avec la plus grande rapidité.

La litharge n'est jamais un produit essentiellement pur. Elle renferme presque toujours du plomb métallique, de la silice, de l'oxyde de fer, de l'oxyde de cuivre.

On peut la recueillir soit à l'état amorphe, soit à l'état cristallisé. Dans le commerce, elle forme des paillettes d'aspect cristallin, mais qui sont en réalité amorphes.

Pour l'obtenir cristallisée, il faut la fondre avec de la potasse en excès et reprendre la masse par l'eau après refroidissement. Elle se présente alors sous forme de cubes ou de tables quadratiques.

Dans certains cas, les cristaux formés sont de petits dodécaèdres rhomboïdaux : il en est ainsi par exemple lorsque la litharge se dépose d'une solution chaude et saturée dans la potasse.

On peut aussi obtenir la litharge en faisant bouillir de l'hydrate de plomb avec de la soude en petite quantité. De même, l'acétate de plomb et l'ammoniaque en excès

forment au bout de quelques jours, si l'on a exposé le mélange au soleil des cristaux verts qui sont de la litharge.

L'oxyde de plomb est extrêmement peu soluble dans l'eau  $\frac{1}{7000}$ , mais plus soluble en présence d'ammoniaque; la chaleur le fait passer au rouge brun. Il fond au-dessous du rouge sans décomposition, en devenant encore plus foncé.

Il se vaporise au rouge blanc; pendant sa fusion, il dissout un peu d'oxygène qu'il abandonne de nouveau en se refroidissant. Si on le maintient à 300° au contact de l'air, il s'oxyde et se transforme en minium.

A l'état de fusion, la litharge attaque les creusets avec une rapidité telle, qu'il suffit de quelques minutes pour les percer. Elle se combine dans ce cas avec la silice en donnant un silicate très fusible.

L'oxyde de plomb est facilement réduit au rouge par le charbon, l'hydrogène, le cyanure de potassium, etc. Le chlore le transforme en chlorure avec dégagement d'oxygène. En présence de l'eau, il se forme du chlorure et du peroxyde de plomb.

L'oxyde de plomb bleuit le papier de tournesol et se comporte à l'égard des acides comme une base; avec la silice, il donne des verres plombeux très fusibles. Il a aussi de faibles propriétés acides, car il se combine également avec les alcalis et les terres alcalines, soit par voie sèche, soit par voie humide, en donnant des *plombites*.

**Propriétés du minium.** — Le minium constitue une poudre rouge brillante; à chaud, sa couleur prend plus de feu et finit par passer au violet.

Soumis à une forte calcination, le minium perd de l'oxygène et se transforme en litharge.

Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide acétique concentré et dans l'acide sulfurique étendu, avec ce dernier, il y a formation de peroxyde insoluble et d'un sel de plomb si la température s'élève.

Le minium est facilement réduit à l'état métallique par l'hydrogène et par l'oxyde de carbone et il oxyde un grand nombre de corps ( $\text{SO}^2$ ,  $\text{AzO}^3\text{H}$ , etc.) En présence des acides concentrés, il se comporte comme un mélange de protoxyde et de bioxyde de plomb et dégage de l'oxygène ou du chlore (avec  $\text{HCl}$ ), mais les oxydants le transforment en bioxyde  $\text{PbO}^2$ .

**Emplois du minium et de la litharge.** — Il y a en France 7 ou 8 fabriques de minium et litharge. Leur production est d'environ 10 000 tonnes. La consommation du pays est sensiblement la même, les exportations et les importations qui sont assez importantes, se balançant à peu près.

L'industrie de la peinture peut prendre environ 5 000 tonnes, le reste est consommé par les cristalleries, fabriques d'accumulateurs électriques, poteries, émailleries, faïenceries, fabriques de Mastic Minium, quelques fabriques de produits chimiques (acétate de plomb, etc.), les fabriques de caoutchouc, etc.

Toutes ces industries reçoivent le minium et la litharge en poudre.

Les essais de minium broyé à l'huile pour l'industrie de la peinture n'ont pas donné de résultats. Le produit ne se conserve pas, le minium se sépare de l'huile qui surnage.

Les sels de plomb sont d'autant plus toxiques qu'ils

sont plus solubles. A ce titre, la céruse est un peu plus toxique que les oxydes de plomb. Mais la fabrication et l'emploi du minium et de la litharge nécessitant des manutentions de poudre, demandent au moins les mêmes précautions que l'industrie de la Céruse.

**Rôle de la litharge en peinture.** — Le rôle de la litharge en peinture est d'être mélangée en une petite proportion avec l'huile qui est alors employée comme siccatif; mais la proportion de plomb s'y trouve minime après le mélange dans la peinture. Les peintures rendues siccatives par la litharge ne présentent donc pas le même danger que la céruse. Les autres siccatifs qu'on a cherché à employer avec le zinc n'ont pas donné des résultats satisfaisants et du reste ne seraient pas d'une application aussi sûre que l'huile lithargirée; comme par exemple les peroxydes, sulfates, nitrates, borates, acétates et oxalate de manganèse. Les sels de manganèse sont préconisés par la société de Vieille Montagne. Il sera toujours difficile de vérifier si telle huile contient ou non un peu de litharge. Les huiles cuites, les vernis gras à l'huile cuite et les vernis anglais très employés contiennent de la litharge.

**Mine Orange.** — On appelle Mine Orange, un Minium d'une couleur et d'une finesse supérieure; on l'obtient en grillant à l'air, au lieu de litharge, de la Céruse. La pâte de Céruse est traitée identiquement comme la pâte de litharge.

La grande différence de prix résulte de tous les frais de fabrication de la Céruse. Il faut remarquer que la litharge contient 92 % de plomb; le Minium 90 % et la Céruse seulement 80 %.

Dans la transformation en Minium, la litharge augmente légèrement de poids, tandis que la Céruse en perd notablement.

La Mine Orange ne présente aucune différence chimique avec le Minium. Elle ne présente qu'une supériorité due à un état physique mal déterminé, qui se traduit par une finesse extrême, une légèreté relative, une coloration vive.

En Belgique, la mine orange est obtenue en calcinant dans le four, employé pour la préparation du massicot, les mousses ou résidus légers obtenus au cours de la fabrication de la céruse.

Ce produit, dont la valeur est de 20 francs les 100 kilogrammes, est presque tout exporté. On l'utilise dans la fabrication des papiers peints et pour recouvrir les glaces argentées afin d'empêcher l'oxydation de la couche métallique.

---

## CHAPITRE II

### PLOMBITES ET PLOMBATES

**Généralités.** — Le protoxyde de plomb et le bioxyde donnent des combinaisons avec les bases alcalines ou alcalino-terreuses et quelques bases métalliques ; les premières sont les *plombites* ; les secondes, les *plombates*, beaucoup plus importantes, découvertes par Frémy, en 1844.

#### I. PLOMBITES

Les *plombites* de potassium et de sodium sont solubles dans l'eau ; en effet la potasse et la soude redissolvent le précipité d'hydrate de plomb.

Le *plombite de calcium* est cristallisable. On l'obtient en faisant bouillir l'oxyde de plomb avec un lait de chaux. La solution de ce plombite sert à teindre les cheveux en noir, ce qui tient à la formation de sulfure de calcium d'abord ; puis de sulfure de plomb.

Le *plombite d'argent* est préparé en précipitant du nitrate d'argent par un plombite alcalin en solution.

**Usages.** — Les *plombites* sont employés pour le mordantage du coton, de préférence aux plombates (qui donnent de l'oxyde puce oxydant), parce qu'ils fournissent le protoxyde de plomb blanc et inactif ; celui-ci donne des

laques colorées et se colore avec les extraits de bois (en noir, avec le campêche; en jaune vert avec le sumac; en jaune franc avec le bois jaune), les cachous et les sels métalliques; il donne par exemple le bistre de manganèse.

## II. — PLOMBATES

**Préparation des plombates alcalins.** — *Procédé utilisé à Winnington (Northwich) Angleterre (Brevet allemand, n° 2 203 du 26 juiu 1890).* — Ce procédé consiste à traiter du plomb ou de l'oxyde de plomb par un excès d'alcali fondant en présence d'une quantité de nitrates, telle que l'oxydation du plomb ou de son oxyde à l'état d'acide plombique, réduise presque en totalité l'azotate en azotite.

Dans une marmite en fonte, on chauffe à fusion un excès de soude caustique avec la quantité voulue de salpêtre; on introduit dans la masse le plomb en grenaille ou l'oxyde de plomb et l'on chauffe.

A une température convenable, l'oxydation est très rapide; il se forme du plombate coloré en jaune et du nitrate de sodium. Il importe de ne pas pousser la température au point où le nitrite commence à se décomposer.

La cuite refroidie est reprise par l'eau ou par les eaux de lavage d'une précédente opération. On lave à l'eau le plombate de sodium presque insoluble. Quant à la lessive caustique plus ou moins chargée de nitrate et contenant un peu de plombate en dissolution, elle est concentrée et employée à l'oxydation d'une nouvelle charge de plomb.

On travaille ainsi avec le même alcali, jusqu'à ce que la proportion de nitrite soit suffisante pour rémunérer l'action de ce sel.

A cet effet, on traite les dernières lessives par l'acide carbonique qui déplace le plombate dissous. On filtre et on évapore pour séparer le sel de soude soit à chaud avec l'écumoir sous forme de carbonate de soude,  $\text{CO}^3\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$ , soit par cristallisation au refroidissement, à l'état de cristaux  $\text{CO}^3\text{Na}^2, 10\text{H}^2\text{O}$ . Les liqueurs mères contenant presque tout le nitrite, sont carbonatées de manière à éliminer une nouvelle quantité de soude sous forme de bi-carbonate.

On peut traiter ces lessives avec plus d'avantage, en mettant à profit la faible solubilité du nitrite de sodium dans les lessives caustiques. Les eaux mères sont évaporées à 55°B environ, par le refroidissement, une grande partie du nitrite se sépare en petits cristaux ; on décante, on filtre à l'essoreuse, on lave avec une solution de nitrite et on achève la purification suivant les procédés connus. Les liqueurs mères sont concentrées à nouveau, additionnées de salpêtre et employées à de nouvelles opérations.

Pour la préparation des *plombates alcalins*, on peut encore oxyder, par un courant d'air très divisé le plomb ou son oxyde en suspension dans un excès d'alcali caustique fondu.

Il faut un dispositif permettant une division très grande de l'air injecté dans la lessive alcaline chaude où l'on introduit l'oxyde de plomb par petites portions. Pour éviter que le courant d'air ne refroidisse trop la cuite, on aura avantage à échauffer l'air au préalable. Dans de bonnes conditions, l'oxydation et la transformation en bioxyde de la litharge ou du minium est assez rapide et complète à

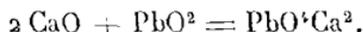
quelques centièmes près. On décante; après quelques minutes de repos, on enlève, à la pochette, la plus grande partie de la lessive alcaline. Le plombate est lavé dans la marmite même par décantation, essoré, puis traité pour la séparation du bioxyde de plomb.

Les plombates alcalins ainsi préparés peuvent rendre de bons services comme oxydants. Toutefois, il est préférable d'en déplacer le bioxyde de plomb; à cette fin, il suffit de chauffer pendant longtemps le plombate bien lavé avec un excès d'eau qui le scinde en peroxyde de plomb et alcali caustique.

Cette méthode peut également être utilisée pour la préparation des plombates alcalino-terreux en remplaçant l'alcali par un alcali-terreux.

**Préparation des Plombates alcalino-terreux.** — Il appartient à M. le prof. Kassner d'avoir introduit dans l'industrie la préparation des plombates alcalino-terreux. Son procédé a été breveté et la fabrique de produits chimiques de Bettenhausen, Marquart et Schulz, est concessionnaire du brevet (61, a).

Les plombates de calcium, de baryum et de strontium s'obtiennent en chauffant, dans un four approprié, deux molécules d'oxyde de baryum, calcium ou strontium, ou les carbonates correspondants, avec une molécule de peroxyde de plomb. La réaction est la suivante :



ou quand on emploie les carbonates alcalino-terreux :



Pour le *plombate de calcium*, on emploie un mélange

de litharge broyée et de *carbonate de calcium* pulvérisé, marbre pulvérisé, farine de calcaire, craie ou mieux de chaux vive.

Pour le *plombate de baryum*, on fait usage de litharge broyée et de withérite.

Pour le *plombate de strontiane*, litharge broyée et strontianite pulvérisée.

On mélange bien les matières en question après les avoir pesées.

Il faut un petit excès de carbonate alcalino-terreux dans le cas où l'on désire fabriquer un produit très léger et friable. Le mélange en poudre ainsi obtenu peut être directement transformé en plombate.

A cet effet, on l'étend sur la sole d'un fourneau à coupelle ou d'un fourneau à réverbère et en le remuant fréquemment on assure un excès abondant d'air dans la charge, pour en faciliter l'absorption uniforme par toutes les parties du mélange. Il faut toutefois régler l'accès d'air de manière que ce dernier ne puisse pas refroidir la charge au-dessous de la température minima de 600 à 700° C.

L'action simultanée de la chaleur, de l'oxyde de plomb et de l'oxygène de l'air, expulse avec facilité et rapidité l'acide carbonique du carbonate alcalino-terreux, car l'oxyde de plomb acquiert des propriétés acides, se transforme en peroxyde de plomb et s'unit à l'oxyde alcalino-terreux, en même temps qu'il se dégage de l'anhydride carbonique ;



La formation du plombate est le résultat de l'action combinée de plusieurs agents : cela résulte, par exemple,

du fait que le carbonate de calcium seul ne peut nullement être transformé en chaux caustique par une chaleur de 700° et encore moins le carbonate de baryum en baryte caustique ; cependant, dans les mélanges décrits, tous ces corps perdent facilement leur acide carbonique.

Or, l'expulsion facile de l'acide carbonique avec formation d'alcalis-terreux et l'absorption simultanée d'oxygène industriellement utilisable constituent un phénomène intéressant pour l'industrie.

Un autre facteur important pour l'utilisation industrielle du procédé est le fait que la formation des orthoplombates est possible dans les limites de température très étendues de 600° C à 1000° C et plus. Il résulte de ce fait qu'on peut fabriquer ces produits dans des fours de systèmes différents sans être obligé d'exercer une surveillance méticuleuse, pourvu que les fours employés permettent l'entrée abondante de l'air, c'est-à-dire une oxydation considérable.

On peut donc fabriquer les plombates :

1° Dans des fours à tubes ou à cornues en chassant de l'air à travers la charge.

2° Dans des fours à coupelle ou à moufle, ou dans des tambours rotatifs.

3° Dans des fours à réverbération.

4° Dans des fourneaux à cuves, si une flamme oxydante a partout un libre accès.

Cependant, il faut tenir compte d'un fait qui pourra beaucoup influencer le choix du four :

On a constaté, surtout avec le plombate de calcium, que ce corps produit par des températures entre 600 et 800° C est très friable et possède de suite la propriété prononcée de réagir sur toutes espèces de produits chimiques. A cet

état, il réagit déjà à froid, après un petit repos dans une dissolution de bicarbonate alcalin en formant de l'oxyde puce. Il se transforme sous la pression atmosphérique ordinaire avec une dissolution bouillante de soude ou de potasse en produisant des alcalis caustiques ; il absorbe l'eau sous forme d'hydrate après y être resté un certain temps, etc.

Tout autre est le plombate de calcium produit par des températures au dessus de  $950^{\circ}$  C.

S'il a été produit en morceaux, il paraît d'abord moins friable et il possède une force de réaction moindre. Par exemple il ne réagit pas directement dans une dissolution de bicarbonate alcalin, ni à froid, ni à chaud, et il ne produit pas d'oxygène lorsqu'on le traite par l'acide carbonique pur à la température du rouge ; il ne se transforme pas non plus lorsqu'on le fait bouillir avec une dissolution de soude.

Mais il reprend toute sa force de réaction contre ces corps à action faible lorsqu'on le traite, de préférence en poudre, dans de l'eau sous une pression de plusieurs atmosphères. Bien entendu, il réagit sans ce traitement préparatoire contre les corps de plus forte action, tels que les acides minéraux et organiques.

La cause de la diminution de la force de réaction du plombate de calcium plus fortement calciné, doit être attribuée à la texture du plombate de calcium devenu plus serré sous l'action des températures élevées.

Le choix du système de four sera donc déterminé par l'emploi auquel le plombate de calcium ou les autres plombates seront destinés.

Lorsqu'il s'agit par exemple d'envoyer les plombates comme agents d'oxydation dans une dissolution acide,

avec l'emploi d'acide sulfurique, etc., il importe peu à quelle température le plombate a été obtenu, si la calcination a été plus ou moins forte, les plombates réagissant dans tous les cas avec les acides libres.

Par contre, lorsqu'il s'agit d'utiliser le plombate de calcium pour la fabrication d'oxygène, on ne peut se servir que d'un produit calciné à basse température de 600 à 800° C.

En général, on peut dire que le meilleur réglage des températures s'obtient dans les fours à coupelle ou à cornues, mais ces fours absorbent plus de combustible. Les fours à réverbère conviennent aussi très bien à la fabrication des plombates. Dans ces derniers fours, il faut disposer des canaux à air à la sole du four, ou on construit de préférence la sole creuse et on dispose, à la paroi supérieure de la sole, de nombreuses ouvertures par lesquelles l'air peut entrer d'en bas, dans la charge et la traverser dans tous les sens. Le tirage du four produit l'aspiration de l'air par les ouvertures de la sole, et une soupape disposée à la sortie commune permet de régler la force du courant d'air.

Dans ce cas, l'air remplit deux missions, il cède l'oxygène nécessaire pour la formation de l'acide plombique et il refroidit la charge qui pourrait devenir trop chaude dans le four à réverbère.

On arrive aujourd'hui à supprimer l'agitation de la charge et on peut fabriquer des quantités beaucoup plus considérables de plombates en formant le mélange en mottes avant la calcination.

Il devient ainsi possible de charger entièrement les fours et d'utiliser avantageusement toute la place disponible.

Toutefois, il faut avoir soin de ne pas trop serrer les mottes et de laisser des intervalles pour la circulation de l'air, il faut en outre préparer les mottes de façon à obtenir après la calcination des morceaux qui, tout en ayant une certaine grosseur, sont entièrement poreux et vésiculés.

On obtient ce résultat en ajoutant aux matières premières des substances qui disparaissent pendant la calcination en laissant des creux ou en donnant des matières volatiles qui forment des vésicules.

Pour cela, il suffit d'ajouter le mélange de 5 à 10 % de matières très combustibles et laissant peu de cendres, telles que sciure de bois résineux, déchets de liège, moelles de certaines plantes (maïs, sureau, chanvre, etc.), la matière préférable étant toujours celle qui, avec le plus petit poids et la plus petite quantité de cendres, possède le plus grand volume. Après l'addition de ces matières, on pétrit le mélange homogène du carbonate alcalino-terreux et de la litharge pulvérisée avec un agglutinant, de préférence avec de la colle de pâte, avec de la dextrine, et on moule la matière plastique ainsi obtenue en pièces convenables, telles que plaques, briques creuses, tuiles, etc.

On peut débarrasser les objets moulés de l'eau qu'ils contiennent en les séchant, mais ce n'est pas indispensable.

La réaction de laquelle résulte la transformation du mélange en plombate poreux est facile à comprendre :

La chaleur du four consume d'abord les matières combustibles du mélange sous l'influence de l'oxygène de l'air et de la litharge. Il en résulte la formation, dans toute la matière de creux qui donnent au morceau entier une tex-

ture spongieuse. La litharge est oxydée et donne du peroxyde et ce dernier se combine à l'alcali-terreux pour former le plombate. En broyant les morceaux ainsi obtenus, on peut facilement obtenir le plombate en poudre.

La porosité peut encore s'obtenir avec succès par l'addition au mélange en pâte, de carbonate d'ammoniaque facile à décomposer par la chaleur, en disposant des appareils pour la récupération de l'ammoniaque.

Ce mode de fabrication offre l'avantage que l'oxyde de plomb n'est pas réduit d'abord et ne trouve pas l'occasion de se fondre en gouttes ; on économise aussi de l'oxygène et par conséquent la formation du plombate s'obtient plus vite.

Pour rendre le mélange pâteux, bien approprié pour l'emploi du carbonate d'ammoniaque et d'autres substances il est nécessaire de lui donner une certaine consistance en y ajoutant de la dextrine, de la colle de pâte ou un mélange de ces matières. Un mélange consistant et épais est seul approprié à devenir fortement poreux.

La durée de la calcination varie selon les conditions locales. Dans les conditions les plus favorables elle peut demander de 15 à 30 minutes.

**2° Méthode employée à la Compagnie parisienne des couleurs d'aniline** (Brevet 236-949, mars 1894. — On chauffe du plomb fondu avec de la chaux incandescente, que l'on peut remplacer par de la baryte, de la strontiane, leurs carbonates ou leurs hydrates.

On réalise ce procédé en mettant dans un récipient chauffé au rouge, au moyen de rateaux ou de tisonniers, toujours de nouvelles parties de chaux en poudre en con-

contact avec le plomb. Puis, on décompose par un acide, le plombate formé.

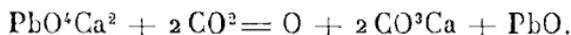
L'acide acétique convient très bien pour cette opération.

**Propriétés.** — Le plombate de baryum est d'un noir intense, celui de strontium est brun et celui de calcium rouge clair.

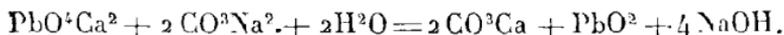
Les plombates agissent comme oxydants par le peroxyde de plomb qu'ils produisent lorsqu'on les décompose par l'eau sous pression.



Ils peuvent fournir de l'oxygène libre lorsqu'on les traite au rouge naissant par un courant d'anhydride carbonique :



Traités à l'ébullition par des dissolutions de 10 % de carbonates alcalins, ils se décomposent en un mélange de peroxyde de plomb et de carbonates alcalino-terreux avec production simultanée de liqueurs alcalines caustiques :



Additionnés d'un acide minéral, ils fournissent un mélange oxydant de peroxyde de plomb et de sels alcalino-terreux correspondant à l'acide employé.

Les orthoplombates sont presque insolubles dans l'eau ; mélangés à des corps combustibles et chauffés au rouge, ils produisent des phénomènes de combustion et des inflammations pyrochimiques. Leur couleur devient plus

foncée à raison du poids moléculaire de la terre alcaline.

Les plombates alcalino-terreux peuvent encore servir :

1° *Dans la fabrication des allumettes, comme substitués du chlorate de potassium.* — Ils accélèrent l'inflammation ; en outre l'alcali-terreux forme un bon liant en remplaçant et en faisant économiser une grande partie d'agglutinant (colle, gomme, dextrine), qu'il faudrait ajouter ; l'alcali terreux fixe en outre les vapeurs et gaz acides et désagréables de sorte que l'inflammation devient inodore.

On emploie de préférence le plombate de calcium.

2° *Dans la préparation des feux d'artifice, de Bengale, etc.* — Mélangés à des azotates de baryum ou de strontiane, les plombates donnent un feu vert dans le cas du sel de baryte, et un beau feu rouge quand on emploie la combinaison de strontiane.

3° *Dans la fabrication des vernis et des laques.* — La transformation rapide des huiles siccatives en vernis serait favorisée par la teneur en oxygène et la présence du plomb dans ces combinaisons. On admet en outre que les terres alcalines elles-mêmes entreraient en réaction, en même temps que l'oxyde de plomb, pour donner naissance à des oléates qui, après dessiccation, prennent une consistance élastique et deviennent plus résistants que les vernis préparés avec d'autres ingrédients.

4° *Dans la fabrication des accumulateurs,* où grâce à leur état de division, ils fournissent des plaques très poreuses qui possèdent en outre l'avantage d'être solides et résistantes par suite de l'incrustation des sulfates de baryum ou de calcium formés dans les appareils qui fonctionnent.

5° *Dans la distillation des alcools.* — Pour débarrasser ces derniers du *fusel oil*, on les filtre lentement sur une couche de plombate. Cet agent serait supérieur au charbon qu'on emploie dans certaines usines, par suite de ses propriétés oxydantes. On admet qu'il oxyde les impuretés de l'alcool et que les acides résultant de cette oxydation se combinent, se fixent aux terres alcalines à mesure de leur formation.

6° M. Kassner préconise l'emploi des plombates pour la transformation des prussiates jaunes en prussiates rouges.

7° Pour la fabrication du verre au plomb et à la chaux, le plombate de calcium est plus avantageux que le minium parce qu'il contient davantage d'oxygène; en outre cet excès d'oxygène brûle et détruit toutes les substances oxydables et colorantes de la composition du verre, ou les transforme en substances moins colorantes.

Enfin l'alcali terreux contenu dans le plombate de calcium, étant libre de tout acide carbonique, facilite la combinaison de la silice à la chaux.

8° Pour oxyder le fer dans les liqueurs de sulfate d'aluminium, pour oxyder des combinaisons organiques, des matières colorantes d'aniline, etc. On traite ces substances par les plombates en mélange avec des acides forts. L'acide le plus approprié est l'acide sulfurique, car son emploi fait obtenir des sulfates insolubles de plomb et d'alcali terreux, de sorte que les liquides en question ne sont pas souillés, et on peut facilement régénérer le plombate du mélange insoluble des deux sulfates en le faisant bouillir avec une dissolution de soude et en chauffant dans un courant d'air le résidu après lavage.

PEROXYDE DE PLOMB,  $PbO^2$

Le peroxyde de plomb  $PbO^2$  ou oxyde puce a été découvert par Scheele; il existe dans la nature à l'état cristallisé, (plattnérite).

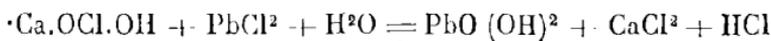
Il est le produit de l'oxydation extrême du plomb ; on l'obtiendra donc par une oxydation énergique, à condition de ne pas chauffer trop haut, car il se décomposerait.

**Préparation.** — Le plus souvent, on le prépare soit en faisant passer un courant de chlore sur un mélange de 2 molécules de chlorure de plomb pour 3 molécules de chaux, soit en traitant le minium par l'acide azotique, lavant et séchant au-dessous de  $200^\circ$

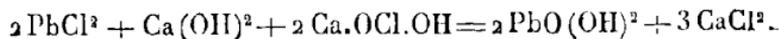
Parmi les procédés employés industriellement, citons :

1° *Le procédé Naef* (1893) qui consiste à fondre du protoxyde de plomb avec de l'azotate de sodium ; il se forme du plombate de sodium, on ajoute de l'eau, on chauffe et il se sépare du peroxyde de plomb.

2° *Le procédé Lyte* a pour but de faire agir le chlorure de chaux, sur du chlorure de plomb en solution aqueuse, la réaction est la suivante :



On chauffe pour activer la formation de  $PbO^2$ , mais alors il se forme du chlore. Pour éviter ce dégagement, on dissout le chlorure de plomb dans une solution bouillante de chlorure de calcium et on ajoute un mélange de chlorure et de lait de chaux.



4° *Le procédé Luckow* (1897), dans lequel on électrolyse un sel de sodium en prenant comme anode du plomb mou et comme cathode du plomb aigre.

5° *Le procédé Friederich, Mallet et Guye*. C'est le plus récent (1906); nous en donnerons une description détaillée (57.a).

Ce procédé a pour objet l'utilisation du chlore pour la fabrication du peroxyde de plomb, à partir du sulfate de plomb. Ce composé est produit en grandes quantités en teinturerie comme produit secondaire de la préparation du sulfate d'alumine et son prix est par conséquent très peu élevé.

On peut encore utiliser les déchets de fabrication du sulfate basique de plomb dont on se sert en peinture; c'est ce qui a lieu pour la société française des blancs de plomb et la métallurgie du plomb, à Epinay-sur Seine.

Les auteurs obtiennent de très bons rendements en traitant à chaud le sulfate de plomb par le chlore en présence de magnésie.

L'appareil où s'effectue la réaction est une baratte rotative, à augets, d'une contenance de 25 litres, analogue à celles qu'on emploie dans la fabrication du chlorate de sodium par le procédé à la chaux.

**Manière d'opérer.** — On y introduit les quantités nécessaires de sulfate de plomb et de magnésie pulvérisée, avec 12 litres d'eau chaude. On fait ensuite passer un courant de chlore jusqu'à refus pendant qu'on imprime à la baratte un mouvement lent et régulier de rotation. On passe ensuite la masse au filtre presse au moyen d'une pompe à membrane, puis on lave.

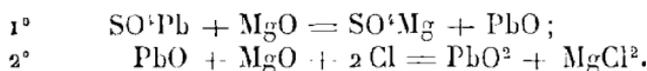
Si on se sert de sulfate basique de plomb, on introduira

moins de magnésic ; la quantité à employer devra correspondre à l'acide sulfurique du sel basique.

La réaction pourra être exprimée par la formule.



Friderich, Mallet et Guye ont trouvé que la réaction s'effectuait en deux phases :



Si on remplace le sulfate de plomb par la litharge, on obtient des résultats tout à fait différents ; la litharge ne se comporte pas comme l'oxyde de plomb contenu dans le sulfate basique ou comme l'oxyde précipité par la magnésic.

Si on opère sur 5 kilogrammes de sulfate de plomb, la préparation demande 3 heures et comporte l'emploi de 13 litres d'eau, 1<sup>kg</sup>,200 de magnésic (MgO) et 1<sup>kg</sup>,200 de chlore. Les rendements du chlore et du plomb sont de 90 % (quantités minima) et le peroxyde *brut* contient 90 % de PbO<sup>2</sup> ; il revient à 44 francs les 100 kilogrammes.

**Purification du peroxyde brut.** — Les principales impuretés de peroxyde brut sont le chlore, de l'oxyde et du sulfate de plomb. Pour les éliminer, on traite d'abord le produit brut par une solution bouillante de soude caustique à 10 %, ce qui enlève le chlore et l'acide sulfurique.

On fait agir l'acide azotique ou l'acide acétique chauds, l'oxyde de plomb se dissout et le résidu est constitué par du peroxyde de plomb techniquement pur.

**Conclusions.** — De ce qui précède, on conclut que :

1° Le sulfate de plomb, neutre ou basique, peut être transformé pratiquement en peroxyde de plomb par la réaction du chlore sur ce sel en suspension dans l'eau en présence de magnésie.

2° Une opération de 5 kilogrammes de sulfate de plomb, effectuée dans une baratte rotative de 25 litres de capacité, demande environ 3 heures et comporte l'emploi de :

Eau . . . . .	13 lit.
Magnésie calculée en MgO . . . . .	1 kg. 2
Chlore . . . . .	1 2

3° Les rendements minima, tels qu'ils ont été définis, sont les suivants :

Rendement du chlore . . . . .	90 %
Rendement du plomb . . . . .	90 %

Le peroxyde de plomb brut obtenu contient au moins 90 % de peroxyde de plomb ; purifié par traitement de la soude et à l'acide, il peut être amené à la teneur minimum de 97 % de peroxyde de plomb et ne renferme plus alors que des traces à peine décelables de chlore.

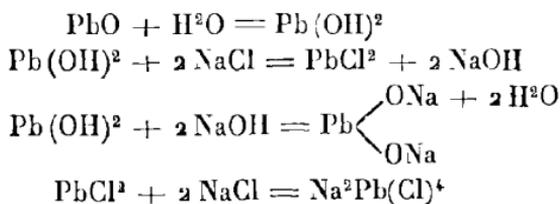
Le prix de revient de 100 kilogrammes de peroxyde doit être estimé ainsi qu'il suit :

36 kgr. de magnésie (100 % de MgO) à 7 fr.	
les 100 kgr. . . . .	2 fr. 50
33 kgr. de chlore à 15 fr. les 100 kg. . . . .	4 95
146 » sulfate de plomb à 23 fr. les	
100 kg. (cours du plomb, 43 fr.) . . . . .	33 60
Main d'œuvre, etc . . . . .	3 00
	<hr/>
	44 fr. 05

6° **Procédé Minar.** — On fond de la litharge à une température relativement élevée, avec de la soude; on ajoute progressivement du nitrate de sodium pour oxyder le plombite formé et obtenir du plombate. On traite le plombate par l'eau qui sépare le produit en soude caustique et oxyde de plomb.

7° **Procédé de la Chemische Fabrik Griesheim Elektron. Préparation par électrolyse.** — (Brevet allemand 312085 du 25 juin 1901).

Le procédé consiste à mettre de l'oxyde de plomb, litharge, minium, etc., en suspension dans une solution de chlorure ou d'un autre composé alcalin ou alcalino-terreux ou un mélange de sels halogénés alcalins ou alcalino-terreux et à soumettre cette solution à l'électrolyse à l'anode et à séparer l'anode de la cathode au moyen d'un diaphragme ou autre dispositif analogue. Le compartiment de l'anode est maintenu faiblement alcalin grâce à ce qu'on amène de temps en temps à l'anode de l'alcali qui se forme à la cathode.



Pour mettre ce procédé à exécution, on opère comme suit :

En agitant, on forme une solution de chlorure de sodium et de litharge. Si on expose ce mélange à l'action d'une anode soluble il se forme dans la solution alcaline de l'hy-

pochlorite de sodium, qui oxyde instantanément les composés de plomb et les transforme en peroxyde de plomb.

Il est nécessaire de toujours maintenir le compartiment à anode faiblement alcalin ; on y arrive en amenant de temps en temps à l'anode, l'alcali qui se forme à la cathode, si on négligeait cette précaution, la solution deviendrait acide à l'anode et le chlore s'échapperait librement sans aucun profit pour le procédé. Si on conduisait l'opération de l'électrolyse de manière que l'alcali qui se forme à la cathode puisse, par diffusion, arriver à l'anode, il se séparerait du plomb spongieux à la cathode, ce qu'il faut absolument éviter. Mais en procédant dans les conditions précédemment indiquées, la réaction se produit nettement et le rendement correspond au rendement théorique. Dans le cours de la réaction, l'oxyde de plomb se colore en brun et sur la fin de l'opération il paraît brun-noirâtre.

En diminuant la durée de la réaction on est à même de produire du peroxyde de n'importe quel degré de force.

**Propriétés.** — Le peroxyde de plomb, qu'on nomme souvent *oxyde puce* à cause de sa couleur est une poudre d'un rouge brun foncé, quelquefois cristalline.

La chaleur le transforme d'abord en minium, puis en protoxyde de plomb. La lumière le décompose lentement en minium et oxygène.

C'est un oxydant énergique. Ainsi, lorsqu'on le broie dans un mortier chaud avec  $\frac{1}{6}$  de son poids de soufre, le mélange prend feu. Pulvérisé au mortier avec du bore, il détone violemment. L'acide chlorhydrique, est décomposé

par le peroxyde de plomb ; il se produit du chlore libre, du chlorure de plomb et de l'eau.

L'eau oxygénée et le peroxyde de plomb en liqueur acide donnent de l'oxygène et un sel de plomb.

Mis en contact avec du gaz sulfureux, il l'absorbe et donne du sulfate de plomb ; cette propriété peut être utilisée pour séparer l'anhydride sulfureux de l'anhydride carbonique.

**Procédé d'obtention simultanée de peroxydes et d'acétates de plomb** (Ullmann, brevet fr. 29487, avril 1893). — On sait qu'en chauffant du plomb ou des oxydes de plomb en présence d'alcalis caustiques, ou avec des oxydes, des hydrates, ou des carbonates de bases alcalino-terreuses, il se forme des plombates. Ainsi en chauffant, par exemple, de l'oxyde de plomb avec de la chaux ou du carbonate de chaux, il se forme du plombate. Le produit ainsi obtenu, est soluble dans l'acide acétique ; mais sa décomposition commence rapidement, et il se précipite du peroxyde de plomb, sous un état très finement divisé. Il passe en dissolution de l'acétate de chaux et un peu d'acétate de plomb.

Ce plomb peut être extrait de la liqueur, en y ajoutant du sulfure de calcium et en y faisant passer de l'hydrogène sulfuré, de l'acide carbonique ou encore en chauffant avec un excès de carbonate de chaux. Le carbonate de plomb précipité peut être utilisé à nouveau dans le procédé ou être employée comme couleur à base de plomb.

La solution d'acétate de plomb peut être employée directement ou être transformée en d'autres acétates.

**Oxydes de plomb électrolytiques.** — Jusqu'à ces dernières années, on avait généralement admis que la

peroxyde de plomb qui se dépose à l'anode d'une solution saline de plomb traversée par un courant électrique, était uniquement composé de bioxyde de plomb  $PbO^2$ .

D'après M. Hollard, on doit admettre, comme conséquence de ses recherches sur cette question, qu'il se dépose à l'anode, outre le bioxyde  $PbO^2$ , des oxydes plus oxygénés que ce dernier et que la proportion de ces oxydes supérieurs est d'autant plus grande que la concentration du plomb dans le bain est plus faible.

Si on opère sur plusieurs solutions d'azotate de plomb qui occupent toutes deux le même volume et qui tiennent en dissolution le même excès d'acide azotique, on constate que la quantité d'oxygène se portant à l'anode est toujours supérieure à celle qu'exige la fonction du bioxyde de plomb  $PbO^2$ ; cet excès d'oxygène, très faible pour les fortes concentrations en plomb, devient considérable pour les faibles concentrations.

D'après ce qui précède, on est conduit à supposer qu'il se forme des oxydes plus riches en oxygène que l'oxyde puce et la proportion de ces peroxydes doit croître avec la dilution, la concentration de l'oxygène restant la même, quelle que soit la richesse du bain en plomb, et ne diminuant par conséquent pas pendant l'électrolyse (d'après Escard, 25-a).

Si on opère sur des solutions assez concentrées, on constate qu'il n'y a pas d'excès d'oxygène par rapport au plomb, au début de l'électrolyse il se forme un premier dépôt de plomb; puis, quand la liqueur devient moins concentrée par suite du dépôt de bioxyde de plomb à l'anode, l'oxygène se trouve en excès et provoque la formation d'oxydes supérieurs en quantités qui croissent au fur et à mesure que la concentration diminue.

Les observations ci-dessus ont été faites avec une anode en platine *platiné*; si cette dernière est en platine dépoli, la suroxydation se produit encore, mais très régulièrement et n'est plus proportionnelle à la dilution. En outre, les dépôts de peroxyde de plomb n'ont pas le même aspect dans chaque cas : avec le platine platiné, les dépôts restent très compacts, quelle que soit la quantité de plomb; avec le platine dépoli, il se dépose 1 gramme environ seulement de peroxyde de plomb.

**Usages.** — Une des applications les plus importantes de ce corps est son emploi en milieu acide pour la transformation en matières colorantes des dérivés leucos du di et du triphénylméthane. On l'emploie aussi pour détruire les composés sulfurés par exemple dans les alcools de mauvais goût (62, a). En analyse on s'en sert pour absorber le chlore, le brome et les vapeurs nitreuses, (19, a) sulfureuses ou sulfuriques. Sa présence intervient dans le fonctionnement des accumulateurs.

Il favorise la formation de l'ozone. Il donne des sels comme  $PbCl_4$ , mais il se comporte surtout comme un anhydride d'acides en donnant des plombates.

Nous avons vu (tome I) qu'on pouvait aujourd'hui tirer un parti avantageux des déchets de fabrication et d'utilisation des batteries d'accumulateurs usagées; on extrait électriquement le plomb du peroxyde que renferment ces plaques.

L'électrolyte employée a la composition suivante :

Bioxyde de plomb . . . . .	200 p.
Sel marin . . . . .	100
Acide sulfurique concentré . . . . .	131,5
Eau. . . . .	168,5

## CHAPITRE III

### DÉRIVÉS HOLOGÉNÉS DU PLOMB

#### CHLORURE DE PLOMB $PbCl_2$

On l'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'oxyde de plomb ou d'un chlorure alcalin sur une solution d'un sel de plomb.

On filtre bouillant et le chlorure de plomb cristallise par le refroidissement.

Aiguilles blanches, cristallines, un peu solubles dans l'eau (1 % à froid), plus solubles dans l'eau bouillante et l'acide chlorhydrique concentré), insolubles dans l'alcool. Au rouge, il fond et se prend par le refroidissement en une masse d'aspect corné (*plomb corné*).

Chauffé au rouge dans un courant d'air, il perd du chlore en absorbant de l'oxygène et laisse de l'oxychlorure de plomb (jaune de Cassel, jaune de Turner et jaune minéral). Fondu avec du soufre, il se transforme en partie en sulfure.

Le chlorure de plomb se combine à l'ammoniac et donne le composé  $PbCl_2 \cdot 3AzH_3$  pulvérulent.

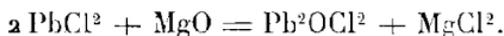
Il se dissout dans l'hyposulfite de soude, dans la glycérine; il est insoluble dans l'alcool, mais favorise néanmoins la dissolution dans ce corps du bleu de Prusse.

**Chlorure basique de plomb (Céruse de Pattinson).** — On obtient un chlorure de plomb basique en

mélangeant de la litharge finement pulvérisée avec son poids de sel marin, additionnant d'eau et triturant énergiquement la masse. Le chlorure basique obtenu est lavé jusqu'à complète disparition de toute réaction alcaline. On l'emploie souvent sous forme de pâte. On détermine la teneur en plomb de ce produit en dissolvant un essai dans l'acide nitrique étendu, ajoutant un excès d'acétate de soude et titrant avec une solution normale au  $\frac{1}{10}$  de bichromate de potassium. Avec ce chlorure basique, on prépare certains jaunes très purs que l'on vend beaucoup sur les marchés anglais et américains; leur nuance est très médiocre, mais ils couvrent très bien et leur prix est fort peu élevé.

On prépare le chlorure de plomb basique, connu sous le nom de *Céruse de Pattinson*, en mélangeant une solution bouillante de chlorure de plomb avec un égal volume d'eau de chaux saturée. Il se forme un précipité blanc  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  qui est séparé, lavé et desséché.

Gmelin (1898) traite le chlorure de plomb par la magnésie; il se produit la réaction suivante :



**Oxychlorures de plomb.** — On vend dans le commerce plusieurs oxychlorures de plomb. On peut les obtenir en fondant de l'oxyde de plomb avec du chlorure en toutes proportions; quelques-uns de ces oxychlorures sont employés comme couleurs.

L'oxychlorure de plomb  $\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbO}$  est employé en peinture comme succédané de la céruse.

On l'obtient en faisant chauffer dans une chaudière de la galène en poudre avec de l'acide chlorhydrique. Il se

forme du chlorure de plomb qui, par refroidissement de la liqueur, cristallise ; on le redissout dans l'eau bouillante et on précipite la liqueur par de l'eau de chaux.

L'oxychlorure  $PbCl^2, 7PbO$  est employé comme couleur sous le nom de *jaune minéral* ou de *jaune de Cassel*.

On l'obtient en broyant de la litharge avec de l'eau salée. La masse devient blanche, on lave à l'eau, par calcination, elle devient jaune. On obtient un produit d'un jaune plus vif en chauffant jusqu'à fusion un mélange de litharge, de minium et de sel ammoniac.

On peut encore fondre 1 p. de sel ammoniac avec 10 parties d'oxyde de plomb.

Si l'on traite l'oxyde de plomb par une solution de sel marin, il se sépare de l'oxychlorure de plomb blanc  $PbCl^2, 5PbO$ , qui, après fusion, constitue le jaune de Turner.

**Bromure de plomb.**  $PbBr^2$ . — Le bromure de plomb se prépare par les mêmes procédés que le chlorure.

Il se précipite sous forme d'une poudre cristalline blanche et se dépose de sa solution aqueuse bouillante en aiguilles blanches et brillantes. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau chaude. Les acides nitrique et acétique favorisent la solubilisation.

Chauffé à l'abri de l'air, le bromure de plomb fond en un liquide rouge et se prend par le refroidissement en une masse cornée, d'un jaune-citron. Chauffé fortement à l'air, il répand de légères fumées blanches et se transforme en oxybromure ; le bromure de plomb n'absorbe pas le gaz ammoniac, comme le chlorure de plomb.

La lumière solaire l'altère et, après quelques jours, met du plomb en liberté ; même quand il est fondu, il

brunit rapidement, mais sous une couche d'eau, l'action est très lente.

**Iodure de plomb.**  $PbI^2$ . — L'iodure de plomb se prépare en traitant une dissolution d'un sel de plomb (minéral ou organique) par un iodure alcalin.

Le précipité est d'un beau jaune. Il est soluble dans l'iodure de potassium; mais, très peu soluble dans l'eau; il se dissout dans 1235 parties d'eau froide et dans 193 parties d'eau bouillante.

Il se dépose par le refroidissement de la dissolution bouillante, en paillettes hexagonales jaune d'or. Il fond au rouge en un liquide rouge brun qui, au contact de l'air, perd de l'iode et absorbe de l'oxygène en donnant des oxyiodures.

Il est un peu soluble dans l'alcool; il se dissout dans le sel ammoniac, dans l'hyposulfite de soude, et dans les iodures alcalins et alcalino-terreux concentrés. La potasse le dissout en le décomposant.

L'iodure de plomb absorbe le gaz ammoniac à froid en se décolorant; il se produit un iodure ammoniacal  $PbI^2, 2AzH^3$ .

L'iodure de plomb est décomposé par la lumière, avec mise en liberté d'iode.

**Fluorure de plomb.**  $PbF^2$ . — On l'obtient en précipitant un sel de plomb soluble par un fluorure alcalin. On peut aussi traiter le carbonate de plomb (ou l'hydrate) par l'acide fluorhydrique.

C'est une poudre blanche, cristalline, fort peu soluble dans l'eau, mais un peu soluble en présence de l'acide azotique et de ses sels. Il fond facilement. Il s'unit par fusion aux fluorures de sodium et de baryum.

## CHAPITRE IV

### SULFURE DE PLOMB, P<sub>BS</sub>

Il se rencontre cristallisé dans la nature (*galène*). On l'obtient artificiellement par calcination d'un mélange de soufre et de plomb ou par l'action de l'hydrogène sulfuré ou des sulfures alcalins sur les sels de plomb.

Poudre noire, cristallisable, fusible au rouge. Chauffé à l'air, il se transforme en sulfate et oxyde de plomb avec dégagement d'anhydride sulfureux. Lorsqu'on calcine le sulfure de plomb avec du carbonate de sodium, on obtient du plomb métallique et un résidu de sulfure non décomposé.

L'acide chlorhydrique concentré et chaud le change en chlorure de plomb, avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Cette réaction est utilisée en Angleterre : au chlorure de plomb, on ajoute de la chaux qui précipite une partie du plomb à l'état d'oxyde ; ce dernier forme avec l'excès de chlorure un oxychlorure de plomb qui peut remplacer la céruse.

L'acide azotique concentré transforme le sulfure de plomb en sulfate, il se produit de l'azotate de plomb, avec du sulfate ; une partie du soufre se sépare alors à l'état libre ; la réaction est très vive.

Le gaz carbonique et l'anhydride sulfureux n'attaquent pas le sulfure, mais en présence d'air, ce dernier donne du sulfate.

**Usages.** — Indépendamment de son emploi en métallurgie et pour la préparation de l'oxychlorure de plomb, la galène est employée, sous le nom d'*alquifoux*, pour le vernissage des poteries communes. On la réduit en poudre fine et on l'applique humide sur la surface des vases. Pendant la cuisson, le sulfure sous l'influence de l'air et de la silice, se transforme en un silicate fusible, qui forme un vernis jaune; on peut le colorer en vert ou en brun, à l'aide d'un peu d'oxyde de cuivre ou de manganèse.

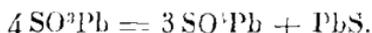
Ces vernis seraient malsains, sans l'intervention de la silice qui, se combinant à l'oxyde de plomb formé empêche le dégagement de vapeurs plombifères et par conséquent les inconvénients qui en résultent.

Mais, ces vernis ont l'inconvénient d'être attaqués par le vinaigre, aussi ne doit-on jamais conserver d'aliments acides dans les poteries ainsi vernissées; elles pourraient occasionner des empoisonnements.

#### SULFITE DE PLOMB $\text{SO}^3\text{Pb}$

Ce sel se produit par double décomposition.

Il est insoluble dans l'eau, sans odeur et n'a que la saveur des sels de plomb. Il est stable à la température ordinaire. Si on vient à le chauffer, il se décompose en sulfate et sulfure de plomb, d'après la réaction :



Le sulfate et le sulfure de plomb peuvent réagir à leur tour pour donner naissance à un dégagement d'anhy-

drûde sulfureux. Il reste un résidu de plomb métallique et de sulfate de plomb.

**Procédé pour la fabrication du sulfite de plomb destiné à être employé comme blanc de plomb. Procédé Charlier** (brevet français 267.105, mai 1897). — L'appareil nécessaire qui doit être complètement imperméable, consiste en une série de cuves fermées, disposées par rangées et munies d'agitateurs et de serpentins à circulation de vapeur.

Dans ces cuves, on place de l'oxyde de plomb, préalablement malaxé avec de l'eau qui peut être ou non, légèrement acidulée suivant la qualité de l'oxyde de plomb employé dans la fabrication du sulfite de plomb.

En même temps, on fait usage d'un four pour brûler du soufre ou autres composés de soufre, qui produisent, en brûlant au contact de l'air, de l'anhydride sulfureux.

Une pompe à air est reliée à ce four pour l'alimenter constamment de la quantité d'air à combiner avec le soufre brûlé et former le gaz acide sulfureux.

Le gaz ainsi formé est ensuite conduit à un laveur qui le débarrasse de toutes les impuretés qu'il peut contenir, de telle sorte que du gaz pur soit envoyé dans des cuves contenant de l'oxyde de plomb à l'effet de convertir l'oxyde de plomb en sulfite de plomb,  $\text{SO}_3\text{Pb}$ .

Cet appareil travaille sous une pression de 1 à 2 kilogrammes par centimètre carré et donne le degré de température qui peut être obtenu par l'emploi de serpentins à circulation de vapeur situés dans les cuves. Il produit de l'anhydride sulfureux qui, complètement exempt d'impuretés avant son action sur l'oxyde de plomb est facilement converti en sulfite de plomb neutre ou

basique, suivant la quantité d'acide sulfureux employée avec le plomb et forme un blanc de plomb, d'un emploi avantageux en peinture.

### SULFATE DE PLOMB $\text{SO}_4\text{Pb}$

Ce corps existe dans la nature et paraît le plus souvent être un produit d'oxydation de la galène.

On l'obtient facilement à l'état de poudre presque amorphe par double décomposition entre un sulfate soluble et un sel double de plomb.

**Préparation.** — **I. Procédé employé aux usines de la White Lead Cy à Possilpark (Angleterre)** (56, a-24, a). — On part de la galène qu'on volatilise à  $800^\circ \text{C}$  dans un four à coke. La vapeur ainsi obtenue est directement oxydée à l'état de sulfate et condensée. Enfin, le sulfate de plomb est lavé, pressé et séché. Les rendements atteignent 99,7 %. Ce sulfate de plomb est surtout destiné à la peinture, pour remplacer la céruse.

On fait usage de 30 fours de sublimation, groupés par paires avec un condenseur pour chaque paire. Ces fours, qui étaient primitivement à section carrée, sont actuellement à section elliptique. Ils mesurent  $0^{\text{m}},90$  de large sur  $0^{\text{m}},95$  de profondeur et  $1^{\text{m}},35$  de hauteur. La sole est recouverte d'une couche de coke atteignant le bord supérieur de la porte de chargement. La qualité du produit que l'on obtient dépend de la nature du minerai, et de la température à laquelle le four est maintenu. Le minerai est distribué par petites quantités à la surface du coke incandescent. La consommation de coke est d'envi-

ron 750 kilogrammes par tonne de minerai. Dans ces conditions, la galène est rapidement volatilisée et les fumées sont amenées dans la chambre d'oxydation par une conduite de 0<sup>m</sup>,23 de diamètre.

Les deux faces latérales du four portent chacune trois tuyères. Quant à la chambre d'oxydation, elle est munie de deux arrivées d'air et d'une arrivée de vapeur. Cette chambre mesure 2<sup>m</sup>,40 de long sur 0<sup>m</sup>,60 de large et 1<sup>m</sup>,65 de haut. Les gaz quittent probablement le four à l'état de SO<sup>3</sup>Pb et sont rapidement transformés en SO<sup>2</sup>Pb dans la chambre d'oxydation.

Les deux chambres d'oxydation correspondant à chaque paire de fours, sont reliées à leurs extrémités par une conduite mesurant 5<sup>m</sup>,70 de long sur 2<sup>m</sup>,10 de haut et 0<sup>m</sup>,95 de large, qui amène les gaz dans une tour carrée de 1<sup>m</sup>,35 de côté. Des ventilateurs placés à la partie supérieure de cette tour chassent les gaz dans une conduite latérale qui les amène aux condenseurs.

Dans tous ces appareils, la vapeur est injectée à la pression de 6 kilogrammes. Autrefois, les fours étaient de dimensions plus grandes et travaillaient à plus haute température. Dans ces conditions, il n'était pas rare d'obtenir de l'acide sulfureux et de l'oxyde de plomb à l'entrée des tours.

L'emploi des fours plus petits et l'injection de vapeur ont fait disparaître cet inconvénient.

Les condenseurs ont 8<sup>m</sup>,70 de long sur 2<sup>m</sup>,15 de large et 1<sup>m</sup>,80 de haut (dimensions intérieures). Ils sont en bois et doublés intérieurement d'un garnissage en briques réfractaires. L'ensemble de la construction est établi sur un bâti en briques qui sert en même temps de réservoir à eau. Ce réservoir est rempli aux trois quarts, avant que

les fours ne soient chargés. Lorsqu'il s'est déposé une quantité suffisante de sulfate de plomb, on décante le liquide qui surnage et on fait passer le sulfate de plomb dans les bacs laveurs.

Nous avons vu que le sulfate de plomb est entraîné vers le condenseur par les ventilateurs placés au sommet de la tour. La construction intérieure du condenseur est telle que les particules de sulfate de plomb se classent suivant leur densité. Chaque condenseur reçoit les produits de deux fours et fonctionne jusqu'à ce qu'il contienne six tonnes de sulfate de plomb.

Ce résultat s'obtient en cinq journées de travail, de douze heures chacune, pendant lesquelles on consomme cinq tonnes de galène et 3 250 kilogrammes de coke.

Après avoir décanté le liquide surnageant au moyen d'un robinet placé à une hauteur convenable, on met le bas du réservoir en communication avec les bacs de lavage. La boue de sulfate de plomb est d'abord traitée par l'acide sulfurique dilué, pour éliminer toute trace de fer, puis par la soude pour neutraliser l'excès d'acide sulfurique.

Le précipité est alors amené au moyen d'une pompe dans des filtres-presses où il est soumis à une pression de 7 kilogrammes. Dans ces conditions, il ne retient que 10 à 15 % d'eau. Finalement on le dessèche dans une étuve à la température de 65-70° C.

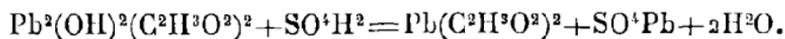
II. *Brevet français*, n° 213 557. 18 mai 1891. — Ce procédé a pour but la transformation du plomb métallique d'abord en acétate, puis en sulfate par l'action successive de l'acide acétique dilué et de l'acide sulfurique sur l'acétate formé.

Pour cela, on prend du plomb métallique que l'on ré-

duit en feuilles, en rognures, ou filaments. On le place dans des cuves de préférence sans contact avec l'eau, et sans longue exposition à l'air. Le plomb est soumis à l'action de l'acide acétique dilué, puis on retire le liquide. Le plomb restant doit après cette action, avoir assez peu de cohésion pour que l'air puisse passer au travers. On le laisse ainsi à l'action de l'air un temps suffisant de manière à ce que ce dernier puisse le pénétrer complètement. Ensuite, on ajoute une nouvelle charge de plomb sans toutefois que cette dernière charge tasse la première et comprime le plomb de manière à le mettre en masse, puis on renouvelle le traitement à l'acide acétique et on opère comme pour la première fois. On continue ainsi jusqu'à ce que la cuve soit pleine. Pour amener l'air dans la masse, on peut se servir d'un ventilateur. Quand on a une quantité suffisante d'acétate, on le traite par l'acide sulfurique que l'on ajoute rapidement en agitant violemment la masse. On laisse déposer le sulfate, puis on le met à sécher et enfin on le broie pour le réduire en poudre destinée à être mélangée à l'huile.

III. Un procédé qui donne de très bons résultats consiste à partir d'un acétate basique de plomb, de manière à perdre le moins possible d'acide acétique. On précipite ce sel à une température d'environ 50° avec de l'acide sulfurique à 50 %.

La réaction est la suivante :



Quand on veut l'appliquer à la préparation des jaunes de chrome, il faut avoir soin de ne pas ajouter un excès d'acide sulfurique, sinon le précipité floconneux de sulfate

se transforme en une modification cristalline que les chromates n'attaquent qu'avec beaucoup de lenteur.

Il faut alors conserver à la liqueur un certain degré de basicité et il est facile d'arriver à ce résultat en suivant l'opération avec le réactif Pfundt au chlorure mercurique. La masse obtenue est passée au filtre-pressé ; l'acétate de plomb soluble est recueilli pour être retransformé en sous-acétate : le sulfate est employé tel quel.

Le sulfate de plomb est un produit de déchet des fabriques d'impression et des teintureries ; dans ce cas, il est très impur ; si on peut se le procurer à très bon compte, il est assez avantageux de le transformer en carbonate de plomb en le faisant bouillir avec un grand excès de carbonate de soude ; ce carbonate peut être employé comme la céruse, dans la fabrication des jaunes de chrôme.

IV. *Procédé Macdonald (Brevet Allemand, 2883-1894)*. — Ce procédé est surtout destiné à obtenir du sulfate de plomb, propre à remplacer la céruse.

Il consiste à faire passer un courant d'air ou d'oxygène à travers une couche de galène fondue placée dans un convertisseur à revêtement interne basique.

**Propriétés.** — Le sulfate de plomb commercial est une poudre blanche et lourde, insoluble dans l'eau, sensiblement soluble dans l'acide nitrique concentré et surtout dans l'acétate d'ammonium.

L'acide chlorhydrique le dissout plus ou moins, suivant sa concentration, en donnant du chlorure de plomb, qui se précipite lorsqu'on étend d'eau.

Par l'acide nitrique, la solubilité augmente, puis diminue quand l'acide se concentre.

L'acétate de plomb, le chlorure stanneux en solution chlorhydrique, les acétates alcalins dissolvent aussi  $\text{PbCl}_2$ , sans le décomposer.

Le sulfate de plomb peut être fondu sans décomposition ; mais à une température élevée, et en vase ouvert, il perd lentement une partie de son poids et au rouge blanc il perd tout son acide. Aussi, quand on le calcine à l'abri de l'air, il laisse un résidu de litharge.

Fondu en présence d'une matière siliceuse, il se décompose en partie en donnant du silicate de plomb.

Le charbon, l'oxyde de carbone, l'hydrogène réduisent le sulfate de plomb à une température peu élevée en formant, suivant les proportions du corps réducteur, de l'oxyde, du sous-sulfure ou du plomb métallique.

Fondu avec du sulfure de plomb, il fournit du plomb métallique,  $\text{PbS} + \text{SO}^2\text{Pb} = 2\text{Pb} + 2\text{SO}^2$  (voir tome I, page 38).

Le fer et le zinc réduisent le sulfate de plomb, aussi bien par voie sèche que par voie humide, en présence d'un acide.

Le carbonate de sodium, les alcalis et la chaux le décomposent aussi facilement.

Pour régénérer le plomb du sulfate de plomb, composé à peu près sans emploi, on a proposé divers moyens. Trommsdorff et Hermann le traitent par du zinc en présence d'eau et de  $\frac{1}{10}$  de chlorure de sodium. Il se forme un mélange de plomb métallique et de sulfate de zinc qu'on enlève par lavages. Kraft a proposé de le traiter par de l'acétate de baryum qui le transforme en acétate de plomb.

**Sulfates basiques de plomb.** —  $n\text{SO}^{\text{b}}\text{Pb}$ ,  $p\text{PbO}$ . On admet que le produit de l'action de l'ammoniaque sur le sulfate de plomb est un sulfate basique; l'ammoniaque enlève en effet au sulfate neutre la moitié de son acide et donne le sel basique  $\text{SO}^{\text{b}}\text{Pb}$ ,  $\text{PbO}$ .

En étudiant l'action de l'acide sulfurique sur les oxydes de plomb, en vue de voir ce qui se passe dans les accumulateurs, Frankland a obtenu, avec du plomb finement divisé, un sel pulvérulent jaune rougeâtre  $3\text{SO}^{\text{b}}\text{Pb}$ ,  $2\text{PbO}$  qu'il considère comme la portion active des accumulateurs et, avec le minium, un sel rouge brun,  $2(\text{SO}^{\text{b}}\text{Pb})$ ,  $\text{PbO}^2$ ,  $2\text{H}^2\text{O}$  qui intervient également dans les réactions.

On a proposé d'employer le sulfate basique de plomb et d'autres sels basiques comme succédanés de la céruse, et l'on a imaginé un grand nombre de procédés pour obtenir de tels mélanges de sulfate et d'hydrate de plomb; par exemple on chauffe du sulfure avec du carbonate de magnésium ou de calcium ou bien on traite par l'acide sulfurique de l'acétate basique du plomb.

On peut encore oxyder le sulfure de plomb ou bien incorporer au sulfate des sels à acide peu énergique, comme les borates.

L'addition, à du sulfate de plomb neutre, d'oxyde de plomb, rend le sulfate de plomb plus fusible.

Il se produit, suivant la proportion d'oxyde ajouté, des matières dont la fusibilité et la transparence augmentent.

**Bisulfate de plomb cristallisé.**  $\text{SO}^{\text{b}}\text{Pb}$ ,  $\text{SO}^{\text{b}}\text{H}^2$ ,  $\text{H}^2\text{O}$ . — En chauffant du minium ou de la litharge avec de l'acide azotique, de l'alcool et de l'acide sulfurique dilué, on obtient un bisulfate de plomb sous forme de paillettes

ressemblant à celles de l'acide salicylique cristallisé (Born-träger).

Ce bisulfate est curieux par la propriété qu'il a de se décomposer sous l'influence des alcalis caustiques et carbonatés et plus facilement que le carbonate neutre. On peut se servir de cette propriété pour le dosage du plomb en présence de sulfite de plomb et d'acide sulfurique libre. On produit du bisulfate de plomb que l'on traite par un bicarbonate alcali. Le carbonate de plomb est dosé ensuite par les méthodes usuelles.

#### PERSULFATE DE PLOMB $(\text{SO}_4)_2\text{Pb}$

**Préparation par électrolyse de l'acide sulfurique entre électrodes de plomb (34, a).** — On se sert d'acide sulfurique, de densité 1,7 à 1,8. On électrolyse avec une densité de courant de 2 à 6 ampères par décimètre carré. La température ne doit pas dépasser 30°. A plus haute température, il se sépare du bioxyde par hydrolyse.

Le rendement dans de bonnes conditions atteint 60 %. Pour obtenir le sel sec on sèche le précipité sur une plaque poreuse dans un dessiccateur. Le produit obtenu contient 60 à 85 % de persulfate de plomb, le reste est du sulfate  $\text{SO}_4\text{Pb}$ . Les grains qui se forment sont beaucoup plus purs ; ils en contiennent 85 à 99 %.

Le persulfate de plomb est une poudre blanche ou jaune verdâtre, difficilement soluble dans l'acide sulfurique concentré ; il se forme paraît-il une combinaison acide  $\text{SO}_4\text{H}^2$ .  $(\text{SO}_4)_2\text{Pb}$ .

L'acide chlorhydrique concentré froid dissout le sulfate plombique avec une couleur jaune et forme du tétrachlo-

rure de plomb; le persulfate de plomb se dissout aussi dans l'acide acétique à 40°; il cristallise par refroidissement du tétracétate en aiguilles blanches.

Dans une lessive de soude à 20 % à froid, il y a dissolution et formation de  $\text{PbO}(\text{ONa})^2$  ou de  $\text{PbO}(\text{ONa})^4$ .

La présence du persulfate de plomb a une certaine importance au point de vue des accumulateurs.

#### DITHIONATE DE PLOMB

**Préparation.** — On commence par préparer une solution de dithionate de manganèse en faisant agir le gaz sulfureux sur le bioxyde de manganèse au sein de l'eau, suivant le procédé connu. On traite ensuite le dithionate de manganèse par le peroxyde de plomb, ce qui donne du dithionate de plomb et du bioxyde de manganèse qui peut servir à une nouvelle opération, mais comme ce dernier est plus pur que le minerai, on peut l'employer aussi à la préparation de combinaisons de manganèse.

---

## CHAPITRE V

### NITRATE DE PLOMB $(\text{AzO}_3)_2\text{Pb}$

**Préparation.** — 1° On obtient ce sel par l'action de l'acide nitrique en excès sur la litharge ou la céruse.

L'acide nitrique à 14 % (11° Baumé) est introduit dans une bassine en fer plombé; on porte sa température à 80° avec un jet de vapeur et on ajoute la quantité correspondante de litharge. On continue à faire passer la vapeur jusqu'à complète dissolution.

2° *Procédé W. Mills.* — La première phase de l'opération consiste à préparer une solution aqueuse d'acide hydrofluosilicique. Si l'on ajoute de la litharge en poudre fine à cette solution, d'un poids spécifique de 1,22 à 15° C, l'on obtient non seulement une solution aqueuse de fluosilicate de plomb, mais aussi un précipité qui paraît être un fluosilicate de plomb basique. Dans le but d'éviter la formation de ce précipité, on chauffe la solution aqueuse d'acide hydrofluosilicique à une température qui n'excède pas 85° c. avant d'y ajouter la litharge (61, c).

L'addition de cette substance à l'acide chaud exerce une action énergique; la solution bout, de la vapeur se dégage, et au terme de l'opération, on obtient à la fois une solution aqueuse de fluosilicate de plomb et un précipité de silice gélatinéuse.

La présence de cette dernière est due à ce fait que cet acide hydrofluosilicique en solution aqueuse est capable de

dissoudre une grande quantité d'acide silicique, qui cependant est mis en liberté par l'addition de la base.

Il vaut mieux, en pratique, employer l'acide hydrofluosilicique en léger excès ou saturer l'acide aqueux de litharge pulvérisée, jusqu'à ce que la solution de fluosilicate de plomb obtenue reste neutre en présence de la teinture de tournesol, mais pour des raisons pratiques, il est préférable d'obtenir une solution de fluosilicate de plomb qui soit légèrement acide après filtrage du précipité de silice.

Après avoir préparé ainsi une solution aqueuse de fluosilicate de plomb, on y ajoute du nitrate de sodium ; il s'ensuit la réaction suivante :



On peut ajouter ce nitrate de sodium, soit à l'état de poudre fine, soit en une forte dissolution aqueuse. On peut également employer du nitrate de potassium au lieu de nitrate de sodium. Dans les deux cas, on obtient ainsi une solution aqueuse de nitrate de plomb et un précipité de fluosilicate du métal alcalin. On sépare la solution de nitrate de plomb de ce précipité en laissant se former un dépôt et en filtrant. Il n'y a plus qu'à faire cristalliser la solution.

Quant au fluosilicate du métal alcalin, on le lave et on le fait sécher à une température voisine de 100°.

La solution d'azotate de plomb peut aussi servir de point de départ pour préparer soit le carbonate basique, soit le fluorure, soit le sulfate.

**Propriétés.** — L'azotate de plomb cristallise en octaèdres réguliers ; il se dissout dans 1 partie 18g d'eau à 17°5 et dans 0 partie 7 d'eau à 100°. Chauffés, les cris-

taux décrépitent parce qu'ils contiennent de l'eau mécaniquement interposée entre leurs lamelles.

A une température élevée, l'azotate de plomb se décompose en oxygène, peroxyde d'azote et protoxyde de plomb; c'est d'ailleurs de ce produit dont on se sert dans les laboratoires pour la préparation du peroxyde d'azote.

Il est souvent employé comme oxydant.

La dissolution d'azotate de plomb, maintenue en ébullition avec un excès d'oxyde de plomb donne, par refroidissement, des lamelles nacrées d'azotate basique  $AzO^3$ . Pb. OH.

Si au lieu d'oxyde de plomb, on met des lames minces de plomb en contact prolongé avec la dissolution chaude d'azotate neutre, une partie du plomb se dissout sans dégagement de gaz; la liqueur se colore en jaune, et laisse déposer, par refroidissement, de larges lamelles cristallines jaunes, qui paraissent être une combinaison d'azotite et d'azotate de plomb  $(AzO^2)^2 Pb + (AzO^2)^3, Pb + H^2O$ .

On prépare l'*azotite neutre de plomb*  $(AzO^2)^3 Pb$  en faisant passer dans la dissolution de ce sel, un courant d'anhydride carbonique. Cet azotite neutre permet d'obtenir, par double décomposition, tous les azotites.

**Phosphates de plomb.** — Il existe trois phosphates de plomb.

Le phosphate monoplombique est mal connu; on trouve surtout dans le commerce les phosphates di et triplombiques.

Le phosphate diplombique  $PO^4H Pb$  se prépare soit en mélangeant des solutions bouillantes d'acide phosphorique et de nitrate de plomb, soit plus économiquement

en mélangeant du phosphate de soude avec du chlorure de plomb.

Le phosphate dimétallique est une poudre blanche, qui cristallise en se concrétant. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et dans les alcalis, ainsi que dans une solution de sel ammoniac. La chaleur le transforme en pyrophosphate. Chauffé avec du charbon il fournit du plomb et du phosphore qui distille.

Le phosphate triplombique  $(\text{PO}^4)^2 \text{Pb}^3$  s'obtient soit en décomposant le phosphate diplombique par l'ammoniaque, soit en précipitant l'acétate de plomb par le phosphate de soude ordinaire ; il y a alors de l'acide acétique mis en liberté.

C'est un sel blanc, moins fusible que le phosphate diplombique. Il se dissout dans l'acide nitrique en se décomposant par un excès de cet acide.

**Arséniate de plomb.** — Comme pour les phosphates, on connaît trois arséniates de plomb ; dans le commerce, on trouve uniquement l'arséniate triplombique :  $(\text{AsO}^4)^2 \text{Pb}^3$ .

On le prépare en précipitant un sel de plomb par l'arséniate de soude.

**CHROMATE NEUTRE DE PLOMB  $\text{CrO}^4 \text{Pb}$**   
(JAUNE DE CHROME)

**Préparation.** — 1° On précipite par du chromate de sodium ou du bichromate de potassium, saturé par des cristaux de soude, une solution de nitrate de plomb. On recueille le précipité ; on le lave et on le fait sécher.

2° *Par électrolyse.* — On prend une anode de plomb et un mélange de chromate et de chlorate solubles ; on obtient plus de chromate quand la proportion de ce dernier par rapport à celle du chlorate dissous est faible, que dans le cas contraire.

**Propriétés.** — Le chromate de plomb se présente soit avec une couleur jaune citron quand il est précipité amorphe, soit avec une couleur rouge aurore, et la nuance tend de plus en plus sur le rouge au fur et à mesure que le sel est plus basique.

Il est insoluble dans l'eau et l'acide acétique, à peine soluble dans l'acide azotique étendu et facilement dans la lessive de potasse.

Il est inaltérable à l'air et peut se dessécher complètement à 100°. Il fond au rouge. Chauffé avec des matières organiques, il leur cède facilement de l'oxygène : c'est un oxydant très énergique.

**Applications.** — C'est un produit industriel que l'on emploie, en impression, par exemple pour obtenir des jaunes résistant à l'oxydation (dessins jaunes sur fond d'indigo par rongage). Il entre dans la fabrication des jaunes de chrome de commerce, du jaune de Cologne, du jaune jonquille.

Les combinaisons de l'acide chromique et du plomb constituent, depuis bien longtemps déjà, des matières colorantes artificielles. Elles présentent, suivant le mode de préparation et leur composition, les nuances les plus diverses, depuis le jaune le plus pâle jusqu'au rouge à reflets bleuâtres. Cette diversité est due, en partie, à certaines propriétés physiques (densité et forme cristalline).

Le chromate de plomb chimiquement pur ne peut fournir que les variétés pâles, d'un jaune citron clair. Fraîchement précipité à une température ne dépassant pas 15° C, il constitue, il est vrai, un produit bien clair et léger, mais il devient rapidement foncé, sa densité augmente et à la longue il perd les propriétés que doivent posséder les nuances claires (17, a).

Pour obtenir la nuance la plus claire, on est forcé de précipiter, en même temps que le chromate de plomb, un autre corps qui empêcherait la contraction des particules de chromate, cause première des inconvénients dont il est question ci-dessus.

Et à cet effet, le sulfate de plomb joue un rôle prépondérant depuis bien longtemps déjà.

Pour préparer les différents chromates de plomb neutres, on peut partir aussi bien de l'acétate neutre de plomb que de l'acétate basique, et on obtient les meilleurs résultats, en versant dans la solution plombique, maintenue en mouvement à l'aide d'un agitateur mécanique, la solution chromique. D'une manière générale, la nuance du chromate est d'autant plus pure et plus vive que la concentration est plus faible, la température plus basse et l'agitation plus intense.

La préparation des chromates jaunes tirant sur l'orangé présente moins de difficultés. On obtient des nuances plus ou moins rougeâtres, suivant qu'on emploie un acétate plus ou moins basique, qu'on fait la précipitation en solution plus concentrée et à température plus élevée.

**Ses inconvénients en teinture.** — L'intoxication est réelle, mais le colorant a l'avantage de résister très bien à

la lumière et à l'humidité. On ne possède pas dans les couleurs de la houille de succédané satisfaisant (44, a).

**Chromate de plomb basique** (rouge de chrome, rouge turc)  $\text{CrO}'\text{Pb}$ ,  $\text{PbO}$ . — *Le chromate de plomb basique* de couleur rouge cinabre ou *rouge turc* s'obtient en faisant bouillir du chromate neutre de plomb avec du lait de chaux ou de la lessive de soude faible, ou encore par ébullition d'une solution de chromate neutre de sodium ou de potassium avec de la céruse.

On peut aussi fondre du chromate de plomb et du nitrate de potassium, laver à l'eau la masse noire obtenue, ce qui laisse une poudre rouge cinabre.

Le chromate basique forme des cristaux dont la couleur varie du jaune au rouge, suivant la manière dont on les obtient et qui cèdent à l'acide acétique la moitié de leur plomb.

#### SILICATES DE PLOMB

La silice chauffée avec de l'oxyde de plomb s'y combine facilement en donnant une matière transparente, incolore si la silice est en grand excès, colorée en jaune ou en brun, si c'est l'oxyde de plomb qui domine.

La fusibilité de cette substance augmente avec la proportion d'oxyde de plomb qu'elle renferme, mais on n'a jamais isolé de silicate de plomb défini.

Cependant, ces corps ont une grande importance industrielle; associé aux silicates alcalins, le silicate de plomb constitue le cristal; il entre également, comme nous l'avons vu, dans la composition de la *couverte* des faïences et des poteries.

**Emploi des silicates de plomb dans les manufactures de poterie.** — Thorpe et Simmonds ont cherché à déterminer les facteurs qui entrent dans la solubilité des composés du plomb qu'on rencontre dans les poteries et par suite d'apporter quelque lumière sur les empoisonnements saturniens. Ils ont trouvé que la quantité de plomb dissous n'est pas forcément en rapport avec la quantité de plomb existant dans les silicates. Elle dépend au contraire, très nettement du rapport qui existe entre les oxydes acides et les oxydes basiques ; la teneur des acides basiques n'a que peu d'influence sur la teneur en plomb dissous

**Fluosilicate de plomb.** — On ajoute un dérivé oxygéné de plomb à l'acide hydrofluosilicique, on chauffe pour accélérer la réaction on ajoute de l'eau et on filtre.

On peut encore traiter la galène par l'acide fluosilicique de densité 1,80, envoyer de l'air dans le mélange et ajouter ensuite de l'eau pour former une solution.

Nous avons vu qu'une solution de fluosilicate de plomb, contenant un excès d'acide fluosilicique, constituait un excellent électrolyte pour l'affinage du plomb ; cette solution est en effet bonne conductrice du courant électrique ; elle est d'une manipulation facile et ne se volatilise pas pendant l'électrolyse (9,a).

---

## CHAPITRE VI

### CARBONATE DE PLOMB $\text{CO}^3\text{Pb}$

**Etat naturel.** — Le carbonate de plomb se rencontre dans la nature (cérusite) où il forme avec la galène le principal minéral de plomb; on le trouve en grande quantité dans les filons de galène ou en puissants amas exempts de sulfure, il est, en général, moins argentifère que les galènes.

**Constitution. Propriétés générales.** — Quand on soumet à l'action de la chaleur le carbonate de plomb, il perd de l'acide carbonique et laisse un résidu d'oxyde; calciné modérément au contact de l'air, il s'oxyde en même temps qu'il perd son anhydride carbonique et donne de l'oxyde salin rouge (minium); les réducteurs chauffés avec lui le ramènent facilement à l'état de métal.

Le carbonate de plomb est insoluble dans l'eau, et à peine soluble dans l'eau chargée d'anhydride carbonique; il se combine facilement à divers sels; au chlorure en donnant un composé  $\text{CO}^3\text{Pb}$ ,  $\text{PbCl}^2$  que l'on rencontre dans la nature (phosgénite); au sulfate, pour former un autre composé naturel 3 ( $\text{CO}^3\text{Pb}$ ) ( $\text{SO}^1\text{Pb}$ ) (leadhillite). Il se produit également des carbonates doubles avec les carbonates alcalins ou avec le carbonate de calcium.

Le carbonate de plomb peut s'unir à l'oxyde pour former un carbonate basique (céruse).

Quand on chauffe en tube scellé vers  $130^{\circ}$  pendant quelques heures, un mélange d'acétate tribasique de plomb et d'urée (qui, sous l'action de l'eau, à température élevée se change en carbonate d'ammonium), la liqueur abandonne une belle cristallisation en paillettes nacrées, en tables hexagonales, semblables à celles d'un minéral très rare, l'*hydrocérusite*, trouvé en Sicile et en Ecosse, et qui contient  $2(\text{CO}^3\text{Ph}) + \text{PbO}, 11^2\text{O}$ ; c'est là précisément la composition de nombreux échantillons de céruse, et ce produit industriel contient des quantités de carbonate neutre et d'oxyde qui varient depuis celles qui entrent dans l'*hydrocérusite* jusqu'au carbonate de plomb pur (21, a).

On peut constater facilement que toutes les céruses industrielles sont un mélange de cérusite et d'*hydrocérusite* en proportions variables. En effet, si l'on examine ces produits au microscope, on constate que les produits obtenus par l'ancien procédé de Clichy sont formés d'aiguilles de cérusite mélangées avec des lamelles hexagonales d'*hydrocérusite* qui forment la majeure partie de la substance.

Au contraire, le *blanc d'argent*, obtenu en précipitant l'acétate neutre de plomb par le carbonate de sodium, est presque entièrement constitué par de petits prismes ou doubles pyramides très aiguës de *cérusite*; d'autre part, une solution bouillante de sous-acétate de plomb traitée par un courant d'anhydride carbonique fournit une masse de lamelles hexagonales en même temps qu'une proportion variable de petits prismes de *cérusite*. Enfin, c'est encore en majeure partie de lamelles d'*hydrocérusite* qu'est formé l'enduit blanc qui recouvre le plomb abandonné dans l'eau distillée au contact de l'atmosphère.

## CÉRUSE

**Historique.** — Les Grecs et les Romains savaient préparer la céruse et s'en servaient non seulement pour la peinture, mais aussi pour la préparation du blanc de fard.

Pline décrit sa préparation de la façon suivante :

« On introduit des lames de plomb dans des outres contenant du vinaigre, qu'on laisse bouchées pendant huit jours. Sur ces lames, il se dépose une masse qu'on enlève ; on les replonge ensuite dans les outres, on les râcle de nouveau au bout de quelque temps et ainsi de suite jusqu'à ce que la matière manque ».

D'après Vitruve, les Rhodiens mettaient des sarments dans des tonneaux contenant du vinaigre, puis plaçaient des lames de plomb sur les sarments ; au bout d'un certain temps, le plomb était transformé en céruse.

Dans l'*Iconographie* de Didion, nous trouvons le mot *fard* remplaçant le mot céruse :

« Prenez du plomb, coupez-le en larges morceaux et « suspendez ces morceaux dans une marmite remplie de « vinaigre. Bouchez hermétiquement et enterrez-la dans « du fumier non fermenté et dans un endroit chaud. Au « bout de dix ou quinze jours déterrez la marmite et faites « tomber les morceaux de plomb sur du marbre pour les « broyer. Recueillez le produit dans un vase large où « vous les ferez sécher et vous aurez de *bon fard* ».

C'est de Venise, qui avait le rôle prépondérant dans les industries de luxe proprement dites, que la France passe pour avoir tiré la céruse.

Aux XIII<sup>e</sup> et XIV<sup>e</sup> siècles, la fabrication de la céruse s'est

localisée en Hollande ; elle avait comme point d'acclimatation d'abord les nécessités du climat, puis la richesse du pays, et enfin les chutes d'eau.

Krems, en Hongrie, fut aussi un des principaux et des plus anciens centres de fabrication de la céruse et ses produits ont toujours été considérés comme de qualité supérieure.

Venise avait conservé la suprématie de la qualité, mais les communications des provinces du Nord et de notre capitale avec la Hollande et l'Angleterre étaient plus commodes.

Au xvi<sup>e</sup> siècle, l'art prenant un caractère nouveau, la céruse devint un des gros produits de la peinture, bien qu'elle semble avoir été rarement employée pure (voir *Falsifications*).

On rencontre à cette époque le mot Céruse dans certains grimoires de recettes de parfumeurs surtout de provenance italienne et ensuite dans quelques ouvrages, tels que celui du sieur Pernet (*L'Histoire des drogues*).

La Céruse était tirée par la droguerie parisienne de différentes sources et particulièrement de Hollande, comme le prouvent les écrits des auteurs du temps (26).

La céruse devint alors de plus en plus demandée par les architectes, si bien qu'au commencement du siècle dernier, les fabriques importantes de M. Th. Lefebvre et de Poulman s'élevèrent à Lille.

Ce ne fut que lentement que les Hollandais abandonnèrent le marché, car nous voyons encore, en 1827, l'introduction de leurs produits se chiffrant pour une somme importante, mais pour disparaître ensuite très promptement.

A partir de ce moment, le marché français resta la propriété de l'industrie nationale.

Vers 1845 environ, le peintre consentit à remplacer peu à peu la céruse en poudre par la céruse broyée à l'huile.

Un procédé nouveau favorisa ce changement.

MM. Bezançon frères furent les premiers qui l'utilisèrent. Il consiste à mélanger directement l'huile à la céruse encore humide de l'eau qui a servi à sa mouture. La céruse mise en contact avec un corps gras se l'assimile en abandonnant l'eau dont elle est chargée.

Il ne s'agissait plus alors qu'à la faire passer entre des cylindres pour la lustrer.

**Constitution de la céruse industrielle.** — La véritable céruse possédant le plus grand pouvoir couvrant est un carbonate basique de plomb dont la composition se rapproche le plus de la formule  $2\text{CO}^3\text{Pb}, \text{Pb}^{\prime}\text{OH}$  contenant 11,36 % d'anhydride carbonique; 2,33 % d'eau et 86,31 % d'oxyde de plomb.

Les blancs de plomb répondant à cette composition sont préparés par l'ancien procédé hollandais, celui des chambres ou d'autres procédés dans lesquels l'action des éléments convenables, (air, acide carbonique, acide acétique ou autres acides et vapeur d'eau), a lieu de façon lente sur le plomb métallique, tandis que les blancs de plomb obtenus par précipitation se rapprochent beaucoup de la formule  $\text{CO}^3\text{Pb}$  contenant 16,48 %  $\text{CO}^2$ , 83,52 % d'oxyde de plomb,  $\text{PbO}$ .

Depuis longtemps déjà, Wigner et Harland (Chem. Ind., 1878, p. 17) ont étudié la composition et la constitution de la céruse. Ils l'envisagent non pas comme un carbonate basique, mais comme une union moléculaire en proportions diverses de carbonate et d'hydrate de plomb.

La meilleure formule serait  $3\text{CO}^3\text{Pb}$ ,  $1\text{Pb}(\text{OH})^2$  tenant 12,67 %  $\text{CO}^2$  ; 1,73 %  $\text{H}_2\text{O}$  ; 85,60 %  $\text{PbO}$ .

### FABRICATION DE LA CÉRUSE

Les procédés de fabrication de la céruse actuellement suivis peuvent être classés de la manière suivante :

1° Procédés qui ont pour but la transformation directe de plomb en acétate et carbonate basique, par l'action successive de vapeur d'acide acétique, d'anhydride carbonique et d'eau. Le procédé hollandais est le type de cette catégorie.

2° Procédés dans lesquels le plomb métallique ou à l'état d'oxyde est dissous dans l'acide acétique et précipité ensuite, sous forme de carbonate basique par un courant d'anhydride carbonique traversant la solution (Le procédé français est le type de cette classe). Les procédés Carter et Matthews sont également des procédés par précipitation.

3° Procédés basés sur la décomposition d'un sel de plomb par le courant électrique.

4° Procédés qui ont pour effet la production d'un composé plombique autre que le carbonate.

Les oxychlorures de Patteson et le sulfate de Picher rentrent dans cette catégorie.

**Procédé hollandais.** — Ce procédé, d'abord pratiqué en Hollande, est de beaucoup le plus employé, notamment en France.

Il repose sur le principe suivant : Du plomb métallique soumis à la double action de l'air et de l'acide acétique donne lieu à un acétate basique qui, mis en pré-

sence d'anhydride carbonique donne de l'hydrocarbonate de plomb et de l'acétate neutre de plomb ; ce dernier se trouve décomposé en grande partie par l'acide carbonique humide produit par la fermentation des matières organiques : fumier, tannée, mare de raisin, et souvent même par un mélange de ces différentes matières, cette fermentation produit une température pouvant atteindre 80 et même 100°.

Le processus de la fabrication comprend les opérations suivantes : la préparation du plomb à traiter, le montage des loges, la conduite de ces dernières pendant la réaction et le démontage des loges.

Nous décrivons avec détails la marche des différentes opérations effectuées à l'usine de M. Expert-Besançon.

#### FABRICATION DE LA CÉRUSE AUX USINES DE SAINT-ANDRÉ LEZ-LILLE ET DE PARIS (EXPERT-BEZANÇON).

**Fonderie du plomb.** — Le plomb traité doit être du plomb doux raffiné de première qualité.

Il est reçu en saumons du poids de 50 ou 65 kilogrammes environ. Sous cette forme, il serait peu maniable et présenterait une surface d'attaque trop faible pour la transformation chimique qui va être décrite.

On commence donc par fondre le plomb pour le mettre sous forme de grilles.

Ces grilles plates ont par exemple 0<sup>m</sup>,40 × 0<sup>m</sup>,10 et pèsent 4 à 5 kilogrammes. La surface est très grande par rapport au poids.

La *fusion du plomb* s'opère dans une cuve hémisphérique de 1 mètre de diamètre (fig. 4).

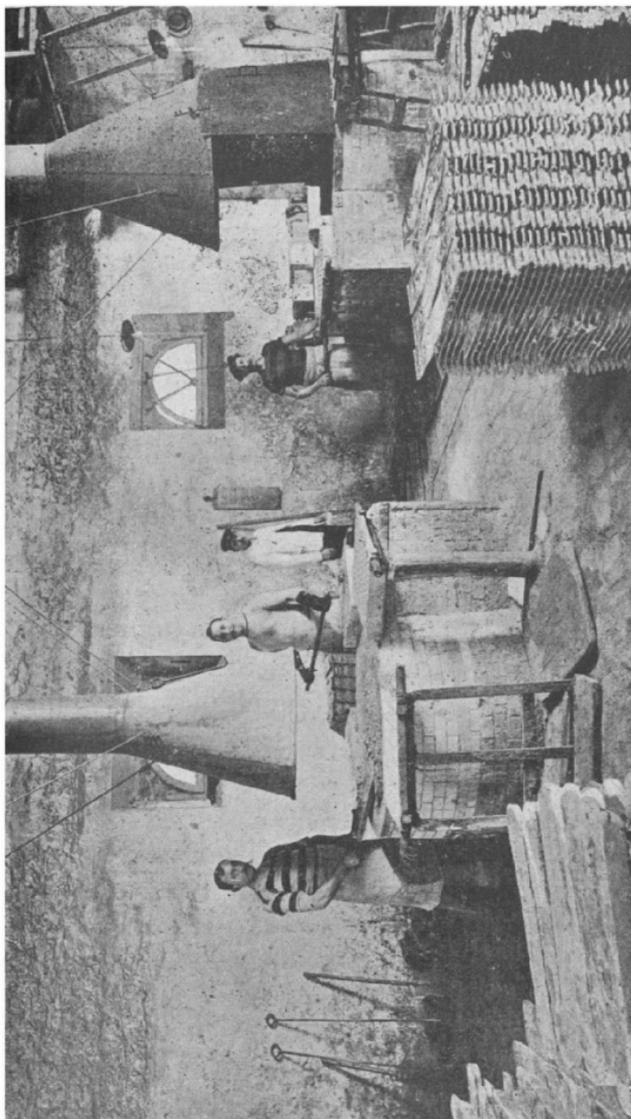


Fig. 4. — *Fonderie du plomb.*

**Le plomb reçu en saumons vus à gauche (premier plan), doit être mis sous forme de grilles plates ajourées (vues à droite premier plan), pour sa transformation en céruse. Les ouvriers fondent les saumons dans une cuve et coulent le plomb dans des moules.**

**Les vapeurs de plomb produites sur le bain, sont entraînées dans une hotte et une tuyauterie d'évacuation au moyen d'un ventilateur électrique (vu en haut à droite).**

*Cette cuve hémisphérique est surmontée d'une hotte sur laquelle aspire un fort ventilateur.*

Les vapeurs de plomb peu abondantes à la température de ce travail (400° environ) sont ainsi entraînées loin des ouvriers. Dans les canalisations où elles sont conduites, elles se condensent en sous oxydes, qui sont recueillis en petites quantités de temps à autre; l'air est rejeté épuré.

**Loges.** — Les loges ou fosses à céruse, occupent une grande superficie dans l'usine. La transformation du plomb y dure 2 ou 3 mois. Le stock de plomb en transformation dans les grandes usines de céruse peut atteindre 1 500 tonnes et plus.

C'est l'inconvénient du *Procédé Hollandais*.

Ce procédé n'a varié, depuis un siècle, que dans les détails et ne varie guère suivant les usines.

Les unes emploient la tannée, d'autres le fumier. Ces produits ne servent qu'à donner la chaleur et l'acide carbonique nécessaires à la transformation chimique, et donnent les mêmes résultats. Quelquefois le fumier par le dégagement d'hydrogène sulfuré, peut donner à la céruse une teinte jaunâtre de sulfure de plomb.

Le travail par la tannée est plus propre pour les ouvriers.

**Montage des loges.** — Les fosses ont par exemple 5 mètres de large et 5,10 ou 15 mètres de long; 1<sup>m</sup>,50 de profondeur au-dessous du sol et 3 mètres de hauteur au-dessus.

Les ouvriers placent d'abord une couche de tannée puis une rangée de pots serrés l'un contre l'autre sur toute la surface. Les pots sont remplis d'acide acétique très étendu. Sur les pots sont ensuite placées les grilles de plomb cou-



Fig. 5. — *Loge à céruse en démontage.*

Les grilles de plomb ont été laissées en transformation dans les loges (fosses) pendant environ trois mois, au contact d'acide acétique étendu d'eau mis dans des pots au dessous des grilles et d'acide carbonique produit par fermentation de tannée. Ces grilles sont transformées en partie et superficiellement en céruse (hydrocarbonate de plomb). Les ouvriers arrosent à grande eau et emportent les grilles hydrocarbonatées brutes à l'atelier suivant.

chées les unes sur les autres, réservant la place de madriers entrecroisés. Ces madriers servent de support à un plancher de planches bien jointives appuyant seulement sur les madriers et laissant circuler sur les grilles l'air chaud, la vapeur d'eau chargée d'acide acétique, et l'acide carbonique fourni par la combustion lente de la tannée (voir fig. 5).

Les ouvriers refont un nouveau lit, tannée, pots, grilles de plomb, planches et ainsi de suite, 8 ou 9 lits dans la hauteur d'une fosse.

Une loge ainsi remplie est alors abandonnée à elle-même et ne demande plus aucun travail, si ce n'est quelques soins à prendre par le contremaître pour surveiller la fermentation et régler en conséquence l'aération.

**Opération chimique.** — Sous la forte élévation de la température ( $80^{\circ}$ ) produits par la fermentation de la tannée (ou du fumier) l'eau acidulée s'évapore. L'acide acétique attaque la surface des grilles et forme de l'acétate tribasique de plomb, qui à mesure de sa formation, est converti par l'acide carbonique en céruse (hydrocarbonate de plomb).

Le métal peut se trouver attaqué jusqu'à une profondeur de 3 ou 4 millimètres, limite où s'arrête habituellement la réaction. L'épaisseur des grilles est réglée de telle sorte qu'il subsiste une âme en plomb facile à manier et d'où les écailles de céruse se détachent aisément.

Dans ces conditions, le poids de plomb transformé varie de 40 à 60 % du poids initial, fournissant de 50 à 75 % de ce même poids en céruse.

Ce dernier rapport constitue ce que l'on appelle industriellement le « rendement ».

Il est bien évident d'ailleurs qu'on peut obtenir assez facilement un rendement supérieur, en utilisant des grilles très minces et en chargeant un poids de plomb minime par mètre carré. Ce n'est pas le but que se propose l'industrie, où l'on cherche à produire le plus possible de céruse avec la moindre dépense; par suite, à transformer le plus de plomb possible sur chaque mètre carré de loge. Ce résultat étant obtenu, peu importe que l'excès de plomb non converti soit un peu plus ou un peu moins considérable. Il est reporté à la fusion avec le plomb neuf, opération peu coûteuse.

Dans toute usine à céruse le rendement reste variable en raison des conditions empiriques de ce travail. Il dépend de la qualité des diverses matières premières et de tours de mains particuliers. La transformation atteint son maximum en 2 mois environ dans le travail au fumier, en 10 ou 12 semaines avec la tannée.

Les loges sont démontées à ce moment; mais à quelques jours près, et suivant les nécessités des affaires.

La formule théorique la plus répandue pour la céruse est :



formule qui correspond à 31 % d'hydrate et 69 % de carbonate.

En pratique, de bonnes céruses peuvent varier depuis 26 % jusqu'à 36 % d'hydrate.

La qualité commerciale dépend d'ailleurs, non moins des propriétés physiques que de l'analyse du produit.

**Démontage des loges.** — Les ouvriers enlèvent la tannée et les planches et découvrent les grilles de plomb

transformées ; Ils les arrosent à grande eau pour empêcher les poussières.

Ils chargent dans les augettes les grilles hydrocarbonatées brutes et les emportent sur des wagonnets à l'atelier suivant.

*Séparation mécanique des écailles de céruse  
des grilles de plomb.*

La séparation mécanique des écailles de céruse des grilles de plomb se fait au moyen d'un train de laminoirs cannelés. Un ouvrier travaillant avec des gants et protégé des poussières par une forte aspiration, charge régulièrement les grilles à décaper dans un coffre d'où elles glissent entre des cylindres cannelés. Les écailles brisées et l'âme en plomb restante séparée, tombent sur un tapis transporteur. Un ouvrier muni de gants enlève une à une les minces grilles de plomb qui sont refondues et réutilisées comme matière première. Les écailles sont transportées automatiquement par le tapis, une chaîne à godets et une vis aux meules de broyage.

Sur toutes les parties de cet outil décapeur sont placées des hottes d'aspiration des poussières. Un ventilateur les entraîne dans une grande chambre où elles sont recueillies.

Cet outillage mécanique est récent (voir figures ci-contre 6, 7, 8.)

Autrefois on faisait le travail de séparation des écailles et du plomb par un battage au maillet dans la loge même. On multipliait les précautions : aérage, arrosage ; on recherchait rigoureusement comme aujourd'hui la transfor-

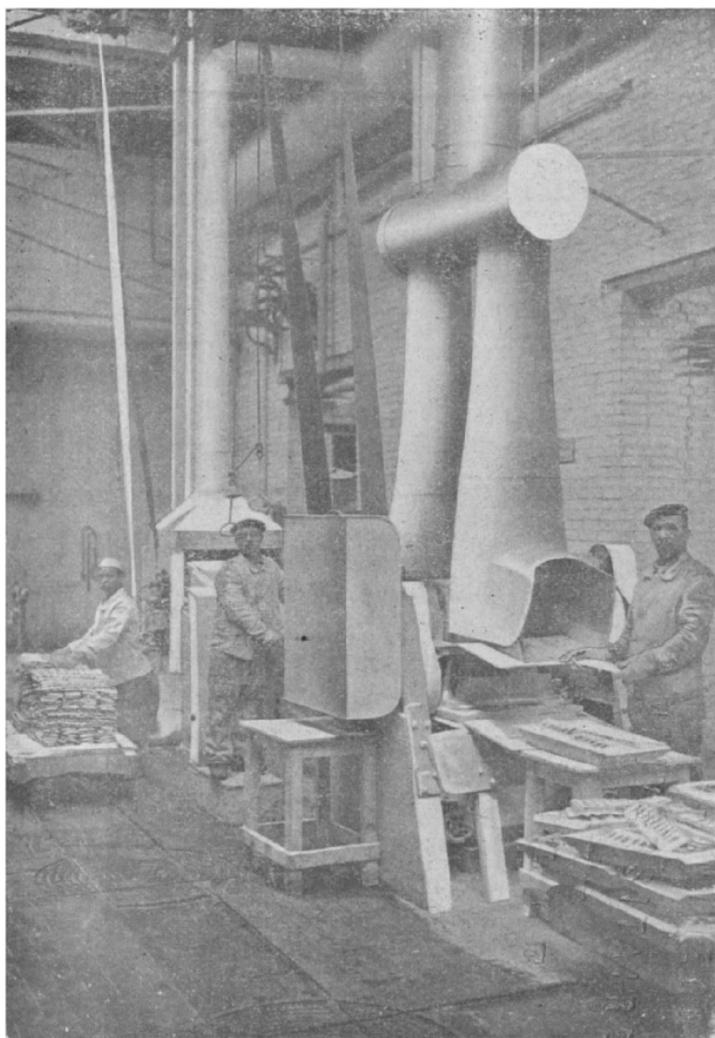
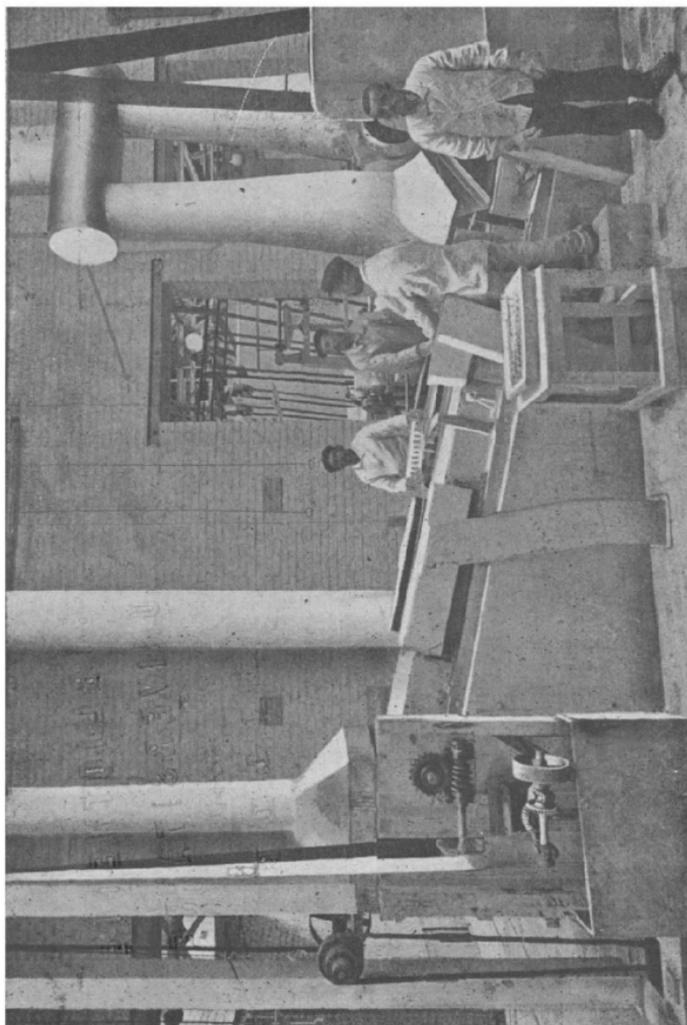


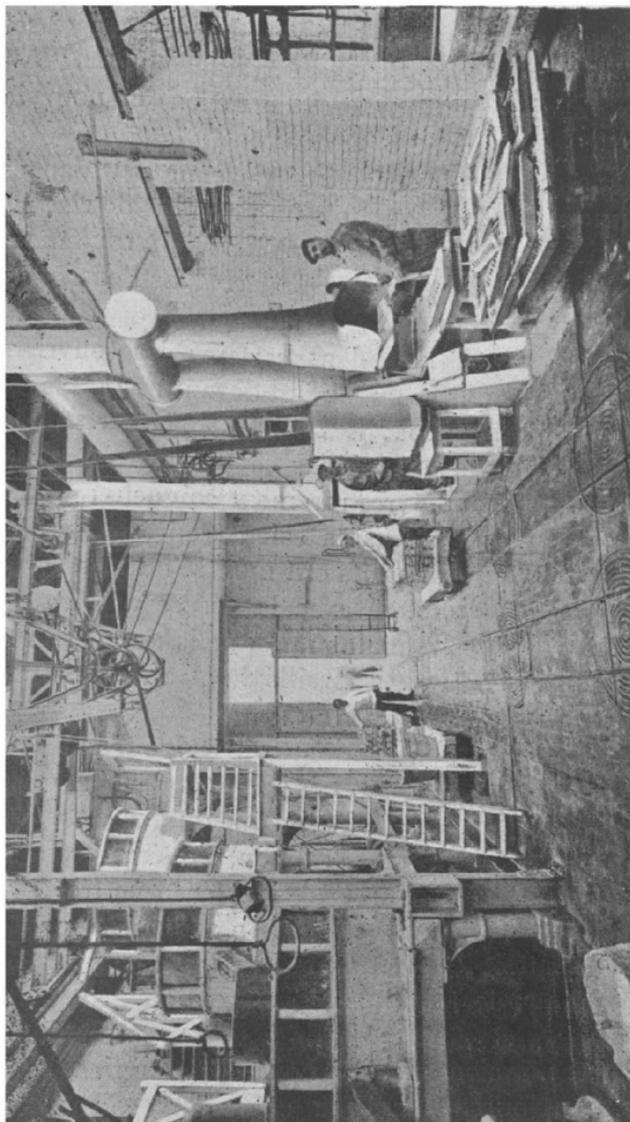
Fig. 6. — *Machine à dégraver les grilles de plomb hydrocarbonées.*  
(Usine de Saint André lez-Lille.)

Les grilles de plomb hydrocarbonées sont constituées par une âme en plomb non transformée, recouverte de céruse. La séparation de la céruse et du plomb se fait dans un train de laminoirs cannelés. L'ouvrier muni de gants charge les grilles dans une trémie sur laquelle un ventilateur exerce un puissant tirage d'air pour entraîner les poussières.



**Fig. 7. —** *Machine à découper les grilles hydrocarbonatées.*

Les écaïlles de céruse détachées par les cylindres cannelés, tombent sur un tapis transporteur avec l'âme en plomb. Cette mince grille de plomb restante est enlevée à la main. Les écaïlles tombent dans un coffre vu au bout à gauche, et de là sont entraînées automatiquement aux meules de broyage. Les ouvriers travaillent avec des gants. Sur toutes les parties de l'outil, les poussières sont entraînées par un puissant ventilateur dans une grande chambre à poussières où elles sont recueillies.



6.

Fig. 8. — *Machine à découper et alimentation automatique des meules.*

L'usine est vue dans son ensemble. La machine à découper décrite figures 6 et 7 est vue à droite. Une chaîne à godets verticale placée à son extrémité et une vis sans fin horizontale traversent l'atelier à hauteur de la charpente, entraînant automatiquement et régulièrement les écailles de cérése aux meules de broyage vues à gauche.

mation profonde du plomb en écailles de céruse épaisses et dures, non poussiéreuses, triple avantage pour l'hygiène, pour l'abaissement du prix de revient et pour la qualité.

Cette partie du travail était ainsi devenue peu dangereuse. Comme elle offrait toutefois un peu plus de risques que le travail assaini des autres ateliers, un roulement dans le personnel était établi pour écarter dans l'ensemble toute cause d'intoxication.

L'emploi des gants, bon dans certains cas (ouvriers soigneux ou très surveillés travaillant devant une table ou un outil) était là défectueux. Les mains étaient en moiteur, disposées à l'absorption. Dans ce travail très grossier, opéré par des manœuvres rarement soigneux, on ne pouvait empêcher que les gants soient retirés et remis sans précautions. Les essais faits ont montré que les gants causaient le contact prolongé avec la céruse au lieu de l'éviter. Le travail avec les mains nues, mais avec des vêtements de travail, et l'usage surveillé du lavabo s'exerçait sans inconvénient.

On avait déjà recherché il y a une vingtaine d'années à faire le travail mécaniquement. Les grilles étaient écrasées dans des cylindres cannelés. L'outil était du genre de celui actuellement employé. Mais au lieu d'opérer presque à sec, (les grilles à décaper ne sont arrosées que très superficiellement dans les loges) et de bien aspirer les poussières, on combattait leur formation par un arrosage mécanique constant ; le travail s'opérait entièrement sous l'eau.

Les résultats n'avaient pas été bons. Les ouvriers travaillaient là, toujours dans l'eau chargée de céruse, et l'absorption par la peau, qui reste discutée pour des pro-

duits secs, et très peu solubles, a paru s'exercer dans ces conditions spéciales.

Peut-être faudrait-il l'attribuer moins au carbonate de plomb qu'aux traces d'acétate de plomb très soluble dissous dans l'eau.

A signaler que dans d'autres usines, l'outillage mécanique est un peu différent.

Ce sont des cylindres à clairevoie, tournants, sortes de bluteries. Les grilles y sont brassées et brisées. Les écailles traversent le tamis et le plomb séparé tombe à l'extrémité du cylindre.

### *Broyage de la céruse.*

**Anciens procédés.** — L'opération chimique est donc terminée. On a des écailles dures.

Pour obtenir la céruse en poudre, on écrase d'abord les écailles à l'eau sous des meules en pierre pour obtenir une pâte fine. Cette pâte est séchée sous forme de pains friables, que l'on broie et que l'on tamise en poudre impalpable.

Ce procédé ancien était seul en usage jusqu'au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle.

Les peintres recevaient la céruse en poudre et la détrempeaient dans leurs camions. Dangers d'intoxication pour les cérusiers et les peintres.

C'est de 1845 à 1860 que les fabricants français ont peu à peu forcé et habitué la clientèle à l'usage de la céruse toute broyée à l'huile. Les peintres étaient donc soustraits à toute poussière.

Les progrès hygiéniques dans la fabrication même ont été plus difficiles et plus lents.

Monsieur Eugène Bezançon avait été frappé en 1843 à la petite usine de céruse de Courbevoie, des conditions d'hygiène épouvantables de cette usine.

Il y installa un jeu de 11 paires de meules, placées circulairement, pour le broyage à l'eau des écailles, installation si bien comprise qu'elle put subsister plus de cinquante ans.

Il reste d'ailleurs nécessaire, pour transformer les écailles dures de céruse brute en une pâte parfaitement fine, de faire passer successivement la matière dans un certain nombre de meules ; au minimum dans 7 ou 8 paires de meules, même les plus puissantes.

Jusqu'en ces dernières années l'on devait charger la pâte d'une meule dans l'autre, manuellement, au moyen de « pochons ». Les meules étaient découvertes, et les éclaboussures n'étaient pas sans inconvénient, puisque par dessiccation la pâte à l'eau donnait un résidu de poussière volatile.

La pâte à l'eau en 1845 était mise dans des sacs et passée à la presse pour expulser en partie l'eau et faire des gâteaux.

Ces gâteaux étaient rangés dans les étagères d'un séchoir à l'air libre ou à air chaud à basse température.

Une fois secs, ces gâteaux très friables étaient mis au pétrin avec de l'huile. Puis le pâté à l'huile était passé au cylindre pour donner le fini et l'onctuosité.

Il arriva que dans les moments de presse, on prit des gâteaux encore humides pour les mettre au pétrin avec l'huile ; on remarqua qu'en pareil cas l'eau se trouvait libérée et surnageait après la formation de la pâte à l'huile. On s'appliqua alors, par la disposition du malaxeur et par le choix dans la qualité de l'huile, à traiter directement la

pâte à l'eau à laquelle on mêle l'huile et à obtenir la séparation complète de l'eau. On y parvint : l'huile se substituait entièrement à l'eau qui était enlevée par décantation. Le séchage était supprimé.

Telle est l'historique de la fabrication actuelle de la céruse.

MM. Théodore Lefebvre et Compagnie, de Lille, faisaient concurremment les mêmes progrès. Le procédé devint général en France.

**Nouvelle installation de meules.** -- On a vu quels étaient jadis les inconvénients au point de vue hygiénique du broyage aux meules ; les éclaboussures projetées sur le sol ou sur les vêtements des ouvriers, donnaient en séchant des poussières.

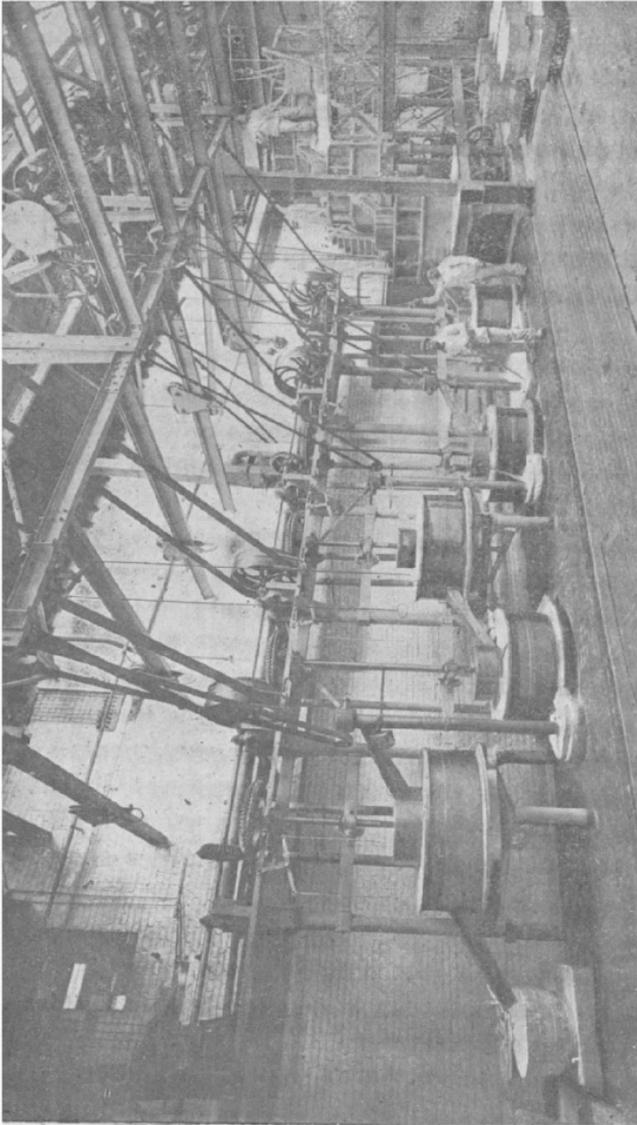
Pendant les fortes chaleurs la pâte s'échauffait dans les meules. Un peu d'eau s'évaporait et la buée ainsi produite présentait des traces d'entraînements plombiques.

Il était utile de soustraire pendant les fortes chaleurs les ouvriers à cette légère buée. Il suffit par des aspirateurs appropriés, de l'expulser au-dessus des toits, dans l'atmosphère libre, où elle se perd sans inconvénients.

Les nouvelles meules installées dans les usines Ch. Expert-Besançon et Compagnie, à Lille en 1901 et à Paris en 1904, sont maintenant absolument parfaites sous le rapport de l'hygiène.

La figure 9 donne une idée complète du broyage. Il fallait autrefois 11 hommes pour broyer 10.000 kilogs d'écaillés en 10 heures. Il n'en faut que 3 ou 4, qui n'ont plus qu'un rôle de surveillants.

La marchandise passe mécaniquement et successivement dans 8 meules. Ces meules sont closes, entourées de cuivre, et un ventilateur aspire sur chacune d'elles.



**Fig. 9. — Broyage à l'eau des écailles de céruse dans les meules.** Les écailles arrivent automatiquement à la première meule. Un tuyau d'eau y coule régulièrement. La pâte de céruse, de plus en plus fine, suit son chemin automatiquement d'une meule à l'autre. Chaque meule est complètement entourée et ventilée. La fine pâte de céruse à l'eau tombe de la huitième meule dans les wagonnets qui l'importent aux malaxeurs.

A la sortie de l'appareil de décapage les écailles sont conduites automatiquement à la première meule par une chaîne à godets et une vis de distribution.

Quand les meules ne sont pas en gradins, la marchandise est remontée d'une meule à l'autre par une vis d'Archimède verticale en bronze à grande vitesse, placée dans un tuyau de cuivre.

### *Broyage à l'huile.*

**Malaxeurs et cylindres.** — Nous avons déjà parlé des malaxeurs (ou pétrins) à propos de l'ancienne fabrication.

Ce sont de robustes auges en fonte et en tôle munis d'un mécanisme puissant de bras giratoires.

On charge dans le malaxeur un pâtre de céruse broyée à l'eau sortant des meules, et on y ajoute l'huile nécessaire (fig. 10).

Le travail mécanique a pour effet d'incorporer l'huile à la céruse, grâce à l'affinité de ces deux corps, tandis que l'eau est chassée à la surface et éliminée par décantation.

La céruse sortant des malaxeurs a comme composition moyenne :

90 % de céruse.

10 % d'huile.

Même avec des malaxeurs très perfectionnés et en prolongeant la durée de l'opération, il reste toujours quelques millièmes d'eau non éliminée, dont la présence est sans inconvénient. Mais une plus grande proportion serait très nuisible ; aussi cette partie de la fabrication est elle très délicate.

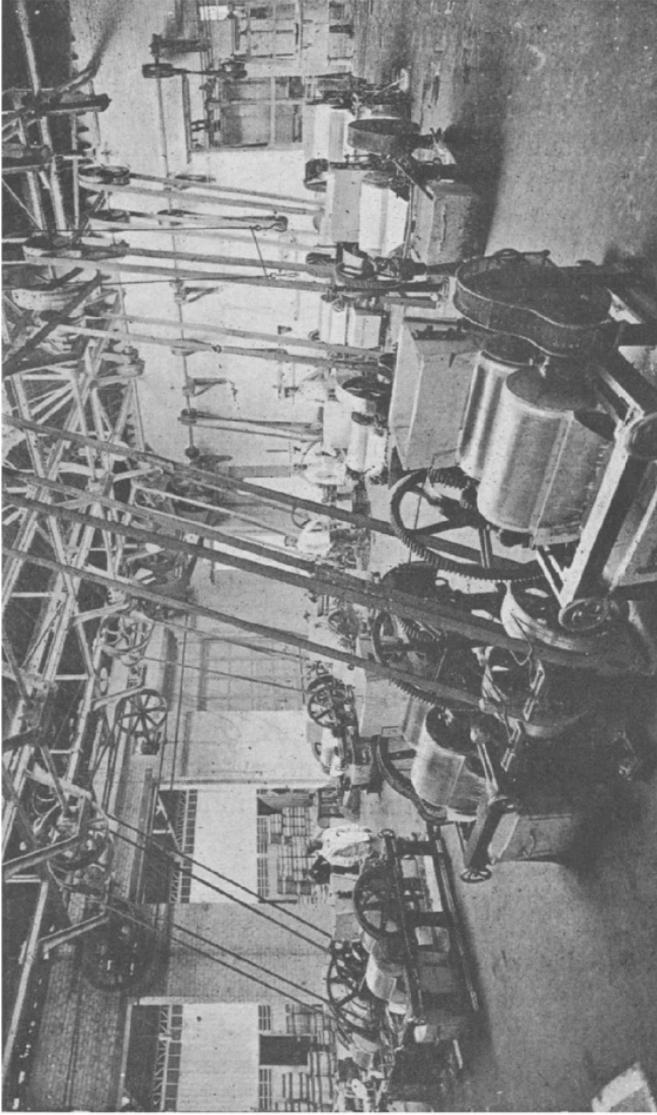


Fig. 10. — *Mataxeurs et cylindres.*

La cêruse en pâte à l'eau est mise dans les mataxeurs vus au fond de la salle contre le mur. On ajoute, l'huile nécessaire. L'eau est éliminée par un phénomène d'émulsion, et décantée. La cêruse en pâte à l'huile est retirée ensuite et passée aux cylindres, pour donner à la pâte les dernières qualités avant l'emballage.

L'huile de pavot chasse mieux l'eau que l'huile de lin de qualité courante. La composition chimique et la densité normales de l'hydrocarbonate de plomb produit par les fosses ont aussi une grande importance pour la réussite de cette partie du travail.

La céruse en pâte est ensuite passée aux broyeurs à trois cylindres. Deux ou trois passages donnent le fini, l'onctuosité à la pâte.

### *Emballages.*

L'emballage se fait en barils de hêtre pour les livraisons rapprochées ; en barils doublés de fer blanc et soudés pour les livraisons de province ou de l'étranger.

### *Céruse en poudre.*

**Considérations générales.** — La fabrication de la céruse en poudre, quoique limitée, existe encore en France.

Certaines industries (émailleries, faïenceries) ont encore besoin de ce produit.

De plus certains fabricants ou marchands de couleurs préfèrent acheter la céruse en poudre et la broyer eux-mêmes à l'huile. Ils passent ainsi pour fabricants aux yeux de la clientèle, et restent maîtres de préparer des qualités secondaires, mélangées de sulfate de baryte.

Le système des droits de douane entre les différents pays est du reste un encouragement à ce broyage en poudre. Sans vouloir entrer dans les détails, on peut dire que dans la plupart des grands pays la céruse en poudre

est ou bien exempte de droits, ou très modérément protégée, tandis que ces droits sont le plus souvent très élevés, parfois tout à fait prohibitifs pour la céruse en pâte à l'huile.

Il en résulte que les broyeurs allemands par exemple achètent souvent aux industriels français ou belges leur excédent de fabrication de céruse en poudre pour le broyer eux-mêmes. Les broyeurs français s'adressent de même aux fabricants allemands. Dans chaque pays, les producteurs sont ainsi poussés à vendre la céruse en poudre comme une matière première, sans marque de fabrique et à faible bénéfice, et à réserver aux broyeurs une marge rémunératrice sur les prix de vente des céruses broyées.

Le broyage de la céruse en poudre à l'huile présente il est vrai moins de dangers que jadis, si l'on observe les progrès de l'industrie en suivant les précautions que nous allons décrire plus loin.

Mais outre qu'il n'en est pas toujours ainsi dans cette petite industrie intermédiaire qui échappe à la surveillance, le plus grand inconvénient du broyage en seconde main est la nécessité de l'emballage chez le fabricant et du déballage chez le broyeur, opérations où il est fort difficile d'éviter les poussières.

**Fabrication.** — La céruse en pâte à l'eau sortant des meules est mise dans des plats, et ces plats sont disposés dans une étuve que l'on chauffe à la vapeur jusqu'à 80° environ. La chaleur et la ventilation donnent une dessiccation complète en cinq ou six jours.

La céruse sèche durcie dans les plats, mais friable et douce au toucher, est passée ensuite au pulvérisateur. L'ouvrier culbute les plats de céruse sèche au-dessus

d'une trémie, au fond de laquelle une vis d'Archimède entraîne en les concassant les morceaux de céruse.

La plupart des appareils de pulvérisation sont aujourd'hui des outils à grande vitesse de rotation, dans lesquels les bras ou palettes en fer de diverses formes, frappent la matière assez énergiquement pour détruire complètement l'agglomération produite par le séchage, et lui rendre à l'état sec toute la finesse qu'elle avait acquise sous forme de pâte à l'eau.

Au sortir du pulvérisateur proprement dit, la poudre passe dans des bluteries, ou tamis tournants, à toile métallique très fine ; les parties impalpables sont ainsi séparées des particules encore agglomérées, qui vont repasser au pulvérisateur.

Les bluteries peuvent être remplacées par des appareils à soufflage dans lesquels la force du courant d'air entraîne jusqu'au coffre où elle s'amasse, la poudre impalpable.

Le tamisage produit dans l'intérieur des bluteries une poussière abondante ; pour éviter qu'elle se répande au dehors, il est nécessaire de recourir à une aspiration à l'entrée et à la sortie, et même sur le corps de l'outil, pour y maintenir une légère dépression.

Les appareils à soufflage comportant moins d'organes mobiles, et construits généralement en tôle, sont plus facilement maintenus hermétiques.

La figure 11 représente un appareil perfectionné à la fois pulvérisateur et souffleur. L'appareil est en tôle absolument étanche ; de plus, un fort ventilateur aspire sur la trémie de remplissage et sur celle de sortie. Tout l'air chargé de poussières qui sort de ce ventilateur est refoulé dans une chambre de dépôt où une projection de vapeur aide à précipiter les poussières.



Fig. 11. — Céruse en poudre.

Certaines industries employant la céruse en poudre, une partie de la céruse en pâte à l'eau est séchée dans des étuves et pulvérisée. L'outil à pulvériser est complètement clos. L'ouvrier, muni de gants, vide les plats de céruse sèche sortant des étuves dans un coffre sur lequel aspire un fort ventilateur pour le protéger des poussières. La céruse est pulvérisée dans le coffre vu en bas à gauche par les palettes en fer tournant à grande vitesse.

**Emballage de la céruse en poudre.** — La céruse doit être tassée dans des barils au moyen de presses.

Là encore des précautions sont nécessaires pour éviter les poussières.

A côté du baril en remplissage, une bouche d'aspiration suffit par un violent courant d'air à entraîner les poussières vers les chambres de dépôt (fig. 12).

C'est l'organisation en usage dans les fabriques françaises où la production de la céruse en poudre est faible (on peut dire 10 % à peine de céruse en poudre pour 90 % de broyée) et où le barillage est excessivement variable comme dimensions, (ce qui rend très difficile l'emploi d'embarilleurs mécaniques).

Certaines fabriques étrangères, surtout allemandes, fabriquent de grandes quantités de poudre, livrée en barils de grandes dimensions et toujours les mêmes. Elles utilisent des embarilleurs mécaniques très perfectionnés.

On réalise ainsi la salubrité des ateliers de la fabrique ; mais on retombe dans les inconvénients du déballage chez les intermédiaires signalés plus haut.

**Broyage à l'huile de la céruse en poudre dans certaines usines.** — Nous avons dit que le broyage à l'huile de la céruse en poudre, que les fabricants ont supprimé en France au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle dans leurs usines, se pratique encore dans les grandes usines allemandes et chez une foule de broyeurs français et étrangers.

L'opération se fait dans des malaxeurs ou pétrins, analogues à ceux déjà décrits. Mais il est nécessaire d'y ajouter une hotte de tirage et une forte aspiration au-dessus de l'outil.

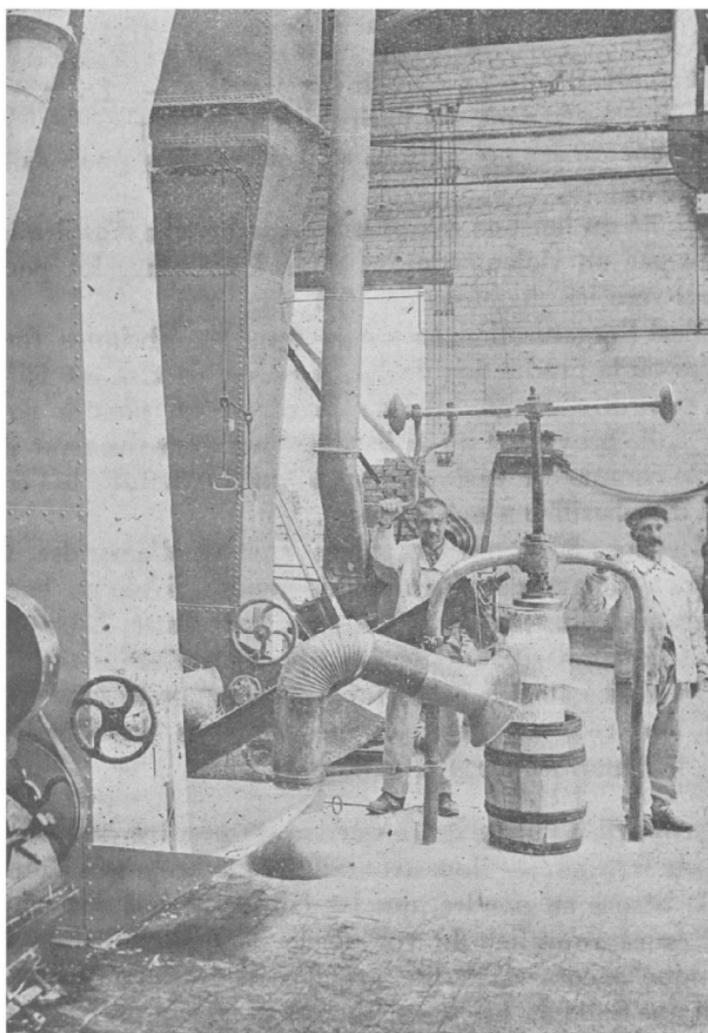


Fig. 12. — *Céruse en poudre.*

La céruse en poudre est projetée dans une grande cheminée où elle se dépose. Une vis inclinée y reprend la marchandise et la déverse directement dans les barils. Les ouvriers compriment la marchandise avec une presse. Une buse d'aspiration les préserve des poussières. Celles-ci sont entraînées par un puissant ventilateur dans une grande chambre à poussières où elles sont recueillies.

**Hygiène des ateliers dans les usines de Ch Expert-Bezançon et C<sup>ie</sup>.** — L'usine comprend à son entrée un vaste bâtiment pour l'hygiène des ouvriers :

1° En bas une vaste salle où se font chaque jour trois distributions de lait :

La première à 6 heures en entrant, la seconde à 9 heures du matin, la troisième à 3 heures de l'après-midi.

Chaque ouvrier absorbe ainsi à l'usine un litre de lait par jour. Le rôle du lait, signalé par quelques hygiénistes comme antidote du plomb, est discuté ; mais les effets bienfaisants de cette alimentation sont indéniables. Dans le bol de lait de 9 heures du matin, le docteur de l'usine prescrit de temps à autre l'adjonction d'une cuillerée à café d'hyposulfite de soude (d'une solution de 150 grammes par litre) ;

2° Une grande salle de vestiaires et de lavabos.

Chaque ouvrier a son armoire avec 2 compartiments : l'un pour les vêtements de travail fournis par la maison, l'autre pour ses vêtements de ville qu'il doit quitter en entrant à l'usine.

Les ouvriers sont tenus, sur leur temps de travail rémunéré, de se laver très soigneusement les mains, la figure, de se rincer la bouche avant de quitter l'usine. Ils ont à leur disposition : eau chaude, savon, essuie-mains, sulfure de sodium. Le sulfure de sodium précipite le plomb à l'état de sulfure de plomb noir insoluble. Le plomb est ainsi révélé à l'ouvrier et éliminé par le lavage ;

3° Une grande salle de douches et 6 salles de bains. Chaque ouvrier prend au moins un bain par semaine ;

4° Un cabinet médical où le docteur de l'usine visite chaque samedi tout le personnel.

FABRICATION DE LA CÉRUSE A LA MAISON TH. LEFEBVRE,  
A LILLE

La maison Lefebvre, fondée en 1825, a conservé aussi le procédé hollandais. Elle emploie le fumier comme source d'anhydride carbonique.

Le plomb est d'abord fondu et coulé en lames minces ou en grilles à jour d'un poids de 1 kilogramme, comme à l'usine Expert-Bezanson. La fusion s'opère dans des chaudières recouvertes d'une hotte en tôle pour l'échappement des vapeurs.

**Montage des couches.** — Il y a 80 couches ou fosses à fumier, d'une surface de 22 mètres carrés, dans chacune desquelles on superpose 8 à 9 lits séparés l'un de l'autre par un plancher. Chacun de ces lits contient de 6 à 7 mètres cubes de fumier frais de cheval, environ 1 000 pots, 5 à 6 hectolitres de vinaigre et 12 à 1 500 kilogrammes de plomb.

Après 35 à 40 jours, les couches sont démontées : les grilles, humectées immédiatement, sont grossièrement dépouillées de la céruse qui y adhère.

**Décapage; écrasage.** — On procède alors, par voie humide, aux diverses opérations mécaniques ayant pour but de séparer complètement la céruse du plomb resté à l'état métallique, de l'écraser, la cribler et la préparer enfin pour les besoins de la fabrication proprement dite.

**Broyage à l'eau.** — La céruse, entièrement séparée du plomb, est broyée sous des meules horizontales; elle

passé successivement sous 8 ou 9 meules pour sortir à l'état de pâte molle, d'une finesse absolue.

Le blanc, dans cet état, est traité de deux manières différentes, selon la forme sous laquelle il doit être livré au commerce, soit comme céruse sèche, soit comme céruse broyée.

Dans le premier cas, la céruse est montée dans les séchoirs à air, empotée et abandonnée à une dessiccation lente et préparatoire à celle qu'elle doit subir ensuite dans des étuves pour être amenée à l'état anhydre.

Le commerce ne consommant actuellement qu'une très minime quantité de céruse en pains, on la réduit en poudre. Pour cette opération, on se sert d'une paire de meules horizontales dont l'installation perfectionnée donne une production moyenne de 1600 kilogrammes par journée de travail; cette quantité suffit amplement aux besoins des acheteurs qui demandent aujourd'hui de la céruse broyée à l'huile, c'est-à-dire prête à être employée.

**Broyage à l'huile.** — La céruse en pâte, à la sortie des meules à eau, est versée dans un pétrin cylindrique dont l'arbre est muni de palettes : l'huile introduite dans une proportion de 10 à 12 % expulse l'eau, grâce au mouvement de rotation imprimé à l'appareil, (comme cela a été expliqué précédemment), et donne une pâte homogène que l'on soumet à une série de broyeuses mécaniques. Le peu d'eau restant en suspension dans cette pâte est éliminé et le produit semblable, s'il n'est supérieur à celui que procure le broyage à la main, est mis en barils, et expédié directement dans le commerce.

**Hygiène.** — Au point de vue de l'hygiène, des perfec-

tionnements notables ont été apportés, surtout depuis 1883 dans le système de fabrication de cette usine. C'est ainsi que le nombre d'ouvriers cérusiens traités aux Hospices de Lille pour intoxication saturnine, a diminué progressivement, si bien qu'en 6 à 7 ans l'hôpital n'a reçu aucun malade de l'usine.

#### FABRICATION DE LA CÉRUSE A L'USINE VEUVE JULES PÉRUS ET COMPAGNIE

**Carbonatation.** — Cette usine emploie le procédé hollandais ; la carbonatation se produit en utilisant le fumier de cheval ; on emploie aussi, comme source d'acide carbonique, la tannée à réaction plus lente.

**Fusion du plomb.** — Le plomb en saumons, est du plomb désargenté, débarrassé de ses impuretés. Le plomb une fois liquide est coulé dans des lingotières où il prend la forme de grilles ou gaufres, offrant ainsi une grande surface à l'attaque de l'acide. La fusion s'opère comme précédemment, dans une chaudière en fonte, surmontée d'une hotte assurant une ventilation énergique et par laquelle s'échappent les gaz délétères.

**Mise en loges.** — Les grilles sont soumises à l'action du vinaigre et des gaz du fumier, dans de grandes fosses en maçonnerie pouvant contenir 8 à 10 lits. Chaque lit comprend une couche de fumier frais bordée d'une banquette de vieux fumier, pour éviter la déperdition de calorique, puis une série de pots en terre vernissée contenant environ  $\frac{1}{2}$  litre d'une solution étendue de vinaigre.

Sur ces pots (1 200 à 1 500) sont posées, les grilles de plomb se superposant partiellement (22).

Deux lits consécutifs sont séparés par un plancher, le tout disposé pour permettre une bonne circulation de l'air.

**Décapage.** — Au bout de 6 semaines à 2 mois, l'opération est terminée, on procède au *découchetage*. L'attaque est irrégulière et rarement complète. Le lit de grilles étant découvert, on l'arrose légèrement pour diminuer les poussières, puis l'ouvrier enlève les écailles en donnant de petits coups de maillet.

L'opération de séparation du *blanc* se termine mécaniquement. Il reste des grilles minces destinées à de nouveaux lits ou à la fonderie. Un registre tenu soigneusement, permet par les poids rentrés et sortis, de constater les rendements.

La céruse en écailles qui est le produit brut est ensuite transformée en poudre impalpable ou en céruse broyée à l'huile.

**Broyage à l'eau.** — Pour obtenir l'un ou l'autre produit, on soumet d'abord les écailles à un broyage à l'eau, dans une série de meules. Une distribution automatique réduit la main d'œuvre, ainsi que les risques d'intoxication. Une ventilation puissante enlève les poussières quand elles se produisent.

La bouillie de céruse, à la sortie des meules, peut indifféremment servir pour la poudre ou pour la céruse broyée à l'huile.

**Dessiccation de la céruse.** — La pâte, mise dans des pots en terre poreuse, est exposée, à l'action d'un cou-

rant d'air chaud dans des séchoirs ; une température douce, assure une dessiccation régulière et exempte de surchauffe.

**Blutage** (*Céruse en poudre*). — Les pains obtenus sont quelquefois vendus sous cette forme, plus souvent en morceaux : céruse en cassaux ou en marrons, c'est-à-dire en petits morceaux. Pour les besoins du commerce, on prépare encore la *céruse en poudre* obtenue par concassage et blutage, dans des appareils de meunerie renfermés dans des enceintes closes, les ventilateurs enlèvent les dernières traces de poussière.

**Broyage à l'huile.** — La pâte sortant des meules et contenant 20 % d'eau, est amenée mécaniquement dans des malaxeurs où l'on ajoute une certaine proportion d'huile de pavot ou de lin. Une petite proportion d'eau peut rester dans la masse, mais on l'expulse complètement et l'on donne au produit un lustre très recherché par le passage dans plusieurs broyeuses à la sortie desquelles la céruse est emballée dans les fûts de différentes grandeurs, ficelés et cachetés.

Le chargement pour l'expédition est facilité par un monte-charge élevant les fûts à la hauteur des camions.

**Salaire.** — Dans la première partie, le travail est fait « aux pièces » et par « brigades » ; dans la seconde, le salaire est en partie fixe, avec prime à la quantité.

On supplée à l'insalubrité de certains postes par un roulement hebdomadaire entre les ouvriers ; c'est là une difficulté de cette industrie où la fixité des hommes à chacune des parties du travail, n'est guère possible. Il faut

y suppléer par une surveillance active de tous les instants.

Le salaire ressort en moyenne à 4 fr. 50 par jour. Le travail des loges a lieu avec une égale régularité ou à peu près, pendant toute l'année. Celui du broyage varie suivant les saisons.

Pendant l'hiver, en effet, ce sont les produits secs, poudre ou morceaux, qui sont fabriqués de préférence à la céruse broyée, que l'on ne prépare qu'au fur et à mesure des demandes.

#### AUTRES MODES DE FABRICATION DE LA CÉRUSE

**En France.** — *En France la fabrication par le procédé Hollandais est presque générale.*

**Procédé de Clichy.** — *Le procédé de Clichy ou par précipitation, qu'on appelait parfois vers 1830 : « procédé français », inventé par Thénard, en 1801, est peu pratiqué.*

Les fabricants qui utilisent encore ce procédé en vantent l'innocuité, se basant surtout sur la substitution d'un travail à l'eau au travail des loges du procédé Hollandais. Mais un travail trop mouillé, obligeant l'homme à tenir fréquemment les mains dans l'eau plombifère, est peut-être aussi nuisible que le contact momentané de la matière sèche.

**Le procédé de Clichy.** — Il a été imaginé en 1801, par Thénard et appliqué par Brechot et Lesueur à Toulouse, puis par Roard à Clichy. — Il a été ensuite perfectionné et mis en pratique dans l'usine de minium de Portillon, près de Tours.

La méthode consiste à dissoudre de la litharge dans l'acide acétique, afin de produire une solution d'acétate basique de plomb (extrait de Saturne),  $\text{Pb} (\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2 \text{ } \text{Pb} (\text{OH})^2$ .

En dirigeant à travers cette solution un courant de gaz carbonique, deux molécules d'oxyde de plomb sont précipitées sous forme de céruse, tandis que l'acétate neutre de plomb reste en dissolution. En faisant digérer de nouveau la solution qui reste avec de la litharge, il se forme de l'acétate basique de plomb, duquel on précipite de nouveau par l'acide carbonique deux molécules d'oxyde de plomb sous forme de céruse.

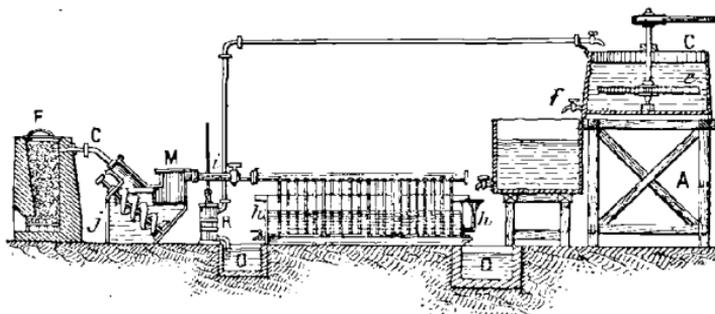


Fig. 13. — Fabrication de la céruse par le procédé de Clichy.

Dans la cuve à dissolution C (fig. 13) on introduit la litharge et l'acide acétique étendu d'eau. La masse est fortement agitée et chauffée à une température convenable. De cette cuve qui est en cuivre étamé, la solution d'acétate basique de plomb s'écoule dans le réservoir M inférieur, appelé cuve de *précipitation*. Là le plomb métallique, le cuivre et les autres substances métalliques se déposent. Au sortir de cette cuve, le liquide est conduit dans le réservoir du milieu ; ce dernier est muni d'un couvercle à travers lequel passent 800 tubes plongeant de

30 centimètres environ dans le liquide. Ces tubes communiquent tous entre eux par un gros tube commun *i*, qui est adapté au laveur *M*.

Dans ce dernier se rassemble et se purifie l'acide carbonique aspiré du four à chaux *F* qui le produit, par une vis d'Archimède placée dans le réservoir d'eau *j*.

Au bout de 12 à 14 heures la décomposition est terminée. La solution claire qui surnage la céruse est envoyée dans la cuve *O* et le dépôt dans la cuve *U*.

De la cuve *O*, la solution claire d'acétate neutre de plomb est refoulée (au moyen de la pompe *R*) dans le réservoir *C* et on recommence l'opération.

On purifie le blanc obtenu en *U* par des lavages à l'eau ; on le fait ensuite égoutter et sécher.

#### FABRICATION DE LA CÉRUSE EN PÂTE A L'USINE VILLEMOT, PARIS

Le processus de la fabrication est le suivant :

1° On fabrique de la litharge ou du massicot dans un four à réverbère muni d'un gazogène dont le gaz vient brûler dans le laboratoire même du four. Dans ce laboratoire on met le plomb en saumons par charge de 100 kilogrammes à la fois. Le plomb une fois fondu est agité par un râteau mu mécaniquement.

Ce râteau a une forme particulière et des dents amovibles en fonte, d'une forme également spéciale afin d'éviter les projections de matière en dehors de la cuvette en fonte constituant la sole du four. Une opération normale est de huit heures.

La consommation de coke est de 1<sup>h</sup>,5. On brûle du

coke menu, dit grésillon. Le feu est réglé par le registre et 2 portes d'admission d'air. L'air circule dans les parois du four avant d'arriver aux brûleurs.

2° On prépare de l'acide carbonique pur. On brûle pour cela du coke dans un four approprié, ce qui donne des fumées à 16 % d'acide carbonique. On absorbe cet acide carbonique dans une solution de carbonate de potassium à 18° Baumé. La solution de bicarbonate ( $\text{CO}^3\text{HK}$ ) formée est recueillie dans une chaudière chauffée par les gaz de combustion du coke à 110° centigrades. L'acide carbonique pur se dégage. On le débarrasse de l'hydrogène sulfuré contenu par passage dans le mélange de Laming (sciure de bois et oxyde de fer).

3° On prépare une dissolution d'acétate tribasique de plomb en dissolvant la litharge dans de l'acide acétique. On fait une dissolution à une concentration déterminée. On filtre cette dissolution afin de l'avoir claire.

4° Cette dissolution est amenée dans un appareil en cuivre à une température déterminée et carbonatée par de l'acide carbonique pur à une pression déterminée. On arrête l'opération quand la basicité a atteint un degré déterminé en dessous duquel il ne faut pas aller. On fait alors tomber le produit de l'opération dans une grande cuve à agitateur. Ces opérations sont de 2 000 litres de liquide et le poids de céruse obtenue varie suivant les concentrations de départ. La durée de l'opération normale est d'environ  $3/4$  d'heure à 1 heure.

5° Des pompes en cuivre prennent la pâte claire obtenue et l'envoient dans des filtres-presses appropriés. On recueille le liquide pour des opérations ultérieures et les presses sont munies de robinets permettant le lavage des tourteaux dans le filtre et l'essorage par air ou gaz sous

pression. On obtient des gâteaux contenant 12 à 30 % d'eau que l'on traite pour l'empâtage à l'huile comme dans le procédé hollandais.

L'épaisseur des gâteaux de céruse n'est naturellement pas indifférente au bon fonctionnement des presses.

Pour fabriquer 600 000 kilogrammes de céruse par ce procédé, il faut environ 50 chevaux de force motrice; 10 ouvriers dont 2 assurent le fonctionnement des fours pendant la nuit. La quantité de liquide en circulation nécessaire est d'environ 10 000 litres au maximum. Le plomb est enfourné le matin à 6 heures, est converti en céruse à 6 heures du soir le lendemain. La litharge est mouillée dès sa sortie du four; la sortie du four étant intérieure, il n'y a aucune poussière dans l'usine et les chances d'intoxication sont excessivement réduites et d'autant plus que le personnel est peu nombreux. Les plombs de toutes marques sont employés indifféremment.

L'étude microscopique des précipités obtenus a conduit le fabricant à déterminer les meilleures conditions permettant d'obtenir des céruses très voisines de celles du procédé hollandais.

**Comparaison de la céruse obtenue par le procédé hollandais à la céruse obtenue par le procédé de Clichy.** — Un résultat consacré par l'expérience en ce qui concerne le procédé par précipité, c'est que la céruse ainsi obtenue n'a souvent pas la qualité du procédé hollandais; la céruse de Clichy, irréprochable, comme celle de Villemot est une exception. Au début l'échec de cette fabrication était de donner un carbonate de plomb soit pur soit chargé d'acétate nuisible, mais non un hydrocarbonate.

Plus tard, on sut réaliser la formule moyenne de la céruse procédé hollandais, mais cela ne suffisait pas ; l'état moléculaire restait différent. La céruse par précipité est plus floconneuse que la céruse hollandaise, de densité apparente plus faible.

En poudre, elle se tasse moins. En pâte, elle est meilleure, mais on prétend qu'elle absorbe pour une même consistance 13 ou 14 % d'huile au lieu de 10 %.

Il est remarquable que par là, la céruse de Clichy se rapproche beaucoup des propriétés physiques du blanc de zinc.

Le procédé de Clichy est souvent très critiqué, parce que quand la fabrication est mal conduite, il donne une céruse de qualité médiocre. Il présente au moins les avantages suivants : le stock marchandises est très réduit ; on évite ainsi la nécessité du capital exigé par le procédé hollandais, et aussi la spéculation forcée que les variations des cours du plomb entraînent sur les stocks ; spéculation forcée, dont on recueille incomplètement le bénéfice à la hausse, et qui vient lorsque les cours du plomb s'effondrent sur le marché mondial, comme en 1901, infliger aux industriels, des pertes considérables.

#### MÉTHODE EMPLOYÉE EN ALLEMAGNE

**Procédé par chambres chaudes.** — En Allemagne la fabrication est en général la suivante, et diffère un peu du procédé Hollandais ; le procédé employé est dit, par *chambres chaudes*, parce que la chaleur naturelle dégagée par le fumier en fermentation est remplacée par la chaleur artificielle d'un foyer.

Dans de grandes chambres, on suspend sur des rayons, des lames de plomb très minces, pesant seulement 1 kilogramme dans certaines usines, 10, 20 kilogrammes dans d'autres. La chambre une fois montée et close, on y envoie du gaz carbonique chaud, produit en général par la combustion de coke, des vapeurs d'acide acétique entraînées par ce gaz chaud, et un peu de vapeur d'eau d'une chaudière. La transformation se fait en deux ou trois semaines au lieu de deux ou trois mois, procédé Hollandais. De plus, elle est beaucoup plus complète.

Dans une chambre à 10 tonnes, on ne trouvera que 200 ou 300 kilogrammes de plomb non transformé, si l'opération a été bien conduite. Avant de vider la chambre, on a eu soin d'envoyer un très fort courant de vapeur pour bien humecter la marchandise.

Cette fabrication au point de vue hygiène, est-elle préférable ou inférieure au procédé Hollandais? Nous ne la connaissons pas assez pour nous prononcer.

L'enlèvement dans ces chambres des lames presque entièrement transformées et souvent friables doit demander de grandes précautions.

Le reste de la fabrication, céruse broyée ou en poudre, ne diffère pas des procédés décrits plus haut.

La céruse obtenue par le procédé des chambres chaudes présente un aspect moussu, avec des écailles moins dures que celles fournies par le procédé hollandais; elle est d'une compacité et d'une densité moindres que la céruse hollandaise; aussi se vend-elle généralement à un prix inférieur.

**Procédé de Kræms.** — Il est en usage en Allemagne et en Autriche.

On utilise là un mélange de vinaigre et de marc de raisin pour produire la chaleur, les vapeurs d'acide, et l'anhydride carbonique. L'attaque du plomb est faite dans des caisses ou dans des chambres.

Cette fabrication n'est pas économique, mais donne un produit d'une finesse et d'une blancheur supérieure.

En pratique, voici comment on opère, d'après Petit (55, a) : dans une chambre de dimensions variables suivant les usines, on place des caisses en bois (dimensions, 1,50 × 0,40 × 0,35) dont l'intérieur est goudronné. Le fond est garni d'une couche de marc de raisin ou de marc de fruits divers mélangé d'acide acétique : au-dessus de cette couche sont suspendues des lattes, des feuilles minces de plomb, pliées légèrement ; elles doivent être placées de telle façon que leurs bords ne se touchent pas, ni ne touchent les parois de la caisse.

On place 90 à 100 caisses dans une chambre chauffée à 25° pendant la première semaine, à 45° pendant la seconde, à 48° pendant la troisième et enfin à 50° pendant la quatrième.

Puis on laisse refroidir lentement et l'opération est terminée au bout de six semaines.

On comprend la réaction qui s'opère à la chaleur à laquelle est soumise la chambre, par un procédé de chauffage quelconque, amène la volatilisation de l'acide acétique en même temps que la fermentation du marc, lequel produit alors l'acide carbonique. C'est, on le voit, une variante du procédé hollandais, variante heureuse, puisque la céruse obtenue de la sorte est particulièrement plus belle comme blancheur.

Pour décharger les caisses, on humecte abondamment les plaques de plomb recouvertes d'écailles de cé-

ruse et la suite des opérations s'effectue comme nous l'avons décrit dans le procédé hollandais.

Notons cependant qu'avant d'envoyer la céruse détachée des lames de plomb aux opérations successives que nous connaissons, les fabricants font un choix des écailles les plus blanches et les plus belles, il les réduisent en poudre par les procédés indiqués, et en font ainsi une qualité spéciale connue sous le nom de *blanc d'argent*. D'ailleurs le plus beau blanc d'argent nous vient de cette origine, il est souvent imité par du carbonate de plomb obtenu par précipitation.

#### MÉTHODE EMPLOYÉE EN ANGLETERRE

Le procédé hollandais paraît le plus pratiqué, concurremment avec un autre procédé fondé sur l'emploi de la litharge : Action simultanée de l'acide acétique ou de l'acétate de plomb sur la litharge.

On commence par mélanger à l'oxyde de plomb en poudre de l'acide très étendu. On a une pâte qu'on étale dans des chambres sur des tablettes en plomb. On envoie ensuite dans ces chambres un courant d'acide carbonique épuré et lavé. La masse se transforme peu à peu en hydrocarbonate de plomb. On favorise l'absorption en remuant avec un râteau ou un ringard la masse.

Le reste de la fabrication, séchage et broyage direct à l'huile, ou broyage à l'eau, puis à l'huile, reste le même.

**Procédé Matthews.** — Le procédé imaginé par Matthews est analogue et depuis quelque temps il est de plus en

plus employé en Angleterre. La litharge produite par oxydation dans des fours de coupellation est introduite dans un digesteur cylindrique à mouvement rotatif, où elle est mise en contact avec une solution de litharge dans la glycérine et l'acide acétique.

La liqueur obtenue est alors dirigée dans un réservoir d'où une pompe l'envoie dans un filtre-presse qui la déverse dans une série de petites cuves. Elle passe ensuite dans de grands bacs en bois où a lieu la précipitation. La liqueur y est traitée par un courant d'anhydride carbonique pur, ce qui détermine la précipitation de carbonate basique de plomb à l'état de poudre fine. Lorsque la réaction atteint un certain degré, le courant gazeux est interrompu, la boue est soumise à l'action d'un filtre-presse, qui relie la céruse, et cette dernière subit un lavage. Le liquide filtré retourne dans les digesteurs pour servir à peu près indéfiniment, à la dissolution de la litharge. De temps en temps, on l'enrichit par des additions nouvelles de glycérine et d'acide acétique. La céruse lavée est enlevée du filtre-presse, et soigneusement desséchée pendant trois jours dans une grande cuve en cuivre. Le produit sec est très tendre et bien blanc.

L'originalité du procédé Matthews consiste dans l'emploi de 7 à 7,5 % de glycérine, que l'on ajoute à la liqueur acétique destinée à dissoudre la litharge. Elle a pour effet de retarder la précipitation par l'anhydride carbonique et de donner naissance à une céruse bien blanche et de composition constante.

Le procédé est bien compris et donne de très bons résultats.

## FABRICATION DE LA CÉRUSE EN BELGIQUE

En Belgique, la céruse est exclusivement fabriquée suivant la méthode hollandaise (51, a).

Le plomb est acheté en saumons et vient généralement de l'usine de désargentation de Hoboken ; sa valeur est actuellement de 31 francs les 100 kilogrammes.

Le fumier dont il est fait une consommation considérable dans cette industrie, est le fumier de cheval provenant des écuries militaires et privées. On en importe de grandes quantités des villes du nord de la France. Ce fumier est généralement vendu à 70 centimes les 100 kilogrammes, ou bien fait l'objet d'adjudications publiques au prix moyen de 6 centimes par cheval et par jour.

Le fumier après avoir servi, est vendu aux cultivateurs et vaut de 1 fr. 25 à 1 fr. 75 le mètre cube, soit environ 200 kilogrammes. Dans les environs des grandes villes, cet engrais est très recherché par les maraichers parce que les mauvaises graines qu'il contenait ont été détruites par la chaleur, provoquée par la fermentation.

A Bruxelles, on le paie jusqu'à 5 francs la tonne.

Certaines usines importantes, pour s'assurer le ravitaillement du fumier, fournissent aux écuries particulières la litière (paille ou tourbe) moyennant une faible rétribution et prennent ensuite livraison du fumier.

L'acide acétique est fournie par les usines du pays. Sa consommation représente 2 à 3 % du poids de plomb ; on emploie habituellement pour 2 000 kilogrammes de plomb, 50 kilogrammes d'acide que l'on dilue dans 1 000 litres d'eau.

Pour les planches nécessaires aux réparations des loges, on employait autrefois le peuplier ; ce bois se consommait assez vite. On fait maintenant usage du pitchpin de la Virginie, bois résineux qui résiste beaucoup mieux aux vapeurs d'acide acétique ; ces planches, à raison de 6 francs pièce, représentent un capital assez important.

**Fabrication.** — La fabrication comporte sensiblement comme en France, les opérations suivantes :

Fusion du plomb et coulage en gaufres ou en lamelles ;

Carbonatation du plomb dans les loges ;

Décapage des gaufres ou des lamelles couvertes de céruse ;

Mouture de la céruse ;

Séchage ;

Pulvérisation ;

Broyage (pour la céruse propre à être employée directement).

La fusion s'opère dans une cuvette en fonte recouverte d'un capuchon ayant pour but de garantir les ouvriers contre les projections occasionnées par la volatilisation subite de l'eau qui pourrait se trouver emprisonnée dans les lingots.

Aussitôt fondu, le plomb est coulé en plaques ajourées (gaufres) dans un moule double basculant ou dans un moule circulaire fournissant une bande continue qui se découpe ensuite en tronçons d'égale longueur. Dans certaines usines, on coule encore le plomb en lames minces, suivant l'ancien système hollandais.

La transformation du plomb en carbonate se fait dans des loges en maçonnerie d'une hauteur de 4<sup>m</sup>50 environ.

Une *loge* peut contenir sept étages de pots comprenant 30 000 à 35 000 kilogrammes de plomb.

Le plomb séjourne dans les loges un mois et demi à deux mois. Le *décapage* s'effectue généralement au moyen de machines hermétiquement fermées, dans lesquelles le plomb décapé tombe d'un côté, tandis que la céruse, passant au travers d'une grille, est emportée par une nappe d'eau courante, qui entraîne les parties les plus légères.

Cette eau passe ensuite sur un tamis retenant les mousses et les particules de fumier qui accompagnent la céruse. Quant aux morceaux de céruse qui, avec les petits plombs, n'ont pas traversé la grille et constituent le refus du décapeur, ils sont conduits dans un séparateur formé d'un tambour extérieur animé d'un mouvement de rotation très lent, à l'intérieur duquel une armature avec bras tourne en sens contraire avec une vitesse dix fois plus grande.

Dans les établissements bien organisés, les poussières qui se dégagent lors du décapage sont aspirées et traversent une chambre à poussière comportant une série de chicanes formées par des cadres verticaux en feutre. De là, le courant se rend dans une cheminée à la base de laquelle se trouve un bac rempli d'eau chauffée par un serpentín.

La vapeur, qui s'en échappe continuellement, abat les poussières qui ne se seraient pas déposées dans les chicanes.

Par surcroît de précaution, la cheminée se termine par une chambre circulaire plus large, garnie également de feutre sur son pourtour intérieur.

La *mouture* s'effectue dans une série de cinq étages de meules horizontales, la pâte coulant successivement de l'une à l'autre. Quelques fabricants préfèrent la disposi-

tion des meules sur un seul et même plan, alléguant que, dans le système en cascade, il peut passer de la céruse imparfaitement broyée.

Pour le *séchage*, la pâte est mise dans des écuelles en terre que l'on charge sur des wagonnets à étages ; ceux-ci sont introduits dans des étuves le plus souvent chauffées à la vapeur par des tuyaux à ailettes.

Pour la *pulvérisation*, on déverse le contenu de chaque écuelle dans un couloir fermé qui le conduit dans un broyeur à cylindres, pourvu d'un tamis. La céruse qui traverse ce dernier va remplir un sac adapté à la partie inférieure ; le tassement de la matière se produit automatiquement au moyen de secousses imprimées par saccades à une taque sur laquelle se trouve placée le sac.

Toutes ces opérations s'effectuent dans un appareil hermétiquement clos, muni d'un aspirateur pour éloigner les poussières.

Le *broyage* de la céruse s'effectue toujours en deux opérations. En premier lieu, se fait le mélange de l'huile et de la céruse en poudre dans un malaxeur horizontal. Au-dessus de l'appareil se trouve un réservoir d'huile jaugé, dont on règle le débit au moyen d'un levier, selon qu'on veut obtenir une pâte plus ou moins épaisse. Le mélange coule dans un bac d'où il est enlevé automatiquement pour passer au laminage ; la masse est écrasée entre des cylindres et tombe finalement dans un réservoir rempli d'eau. C'est de là qu'on retire la céruse broyée pour en remplir les futs.

L'ancien système qui consiste à exécuter le malaxage et le laminage à la main, n'est plus guère pratiqué que pour préparer les mélanges de céruse et de sulfate de baryte.

**Production. Commerce.** — La céruse en poudre s'expédie dans des barils en bois, garnis de papier, d'une capacité variant de 30 à 500 kilogrammes.

Le prix de la céruse pure est de 10 francs supérieur à celui du plomb.

On la mélange souvent avec du sulfate de baryte, dans une proportion qui varie de 10 à 40 %. Le sulfate de baryte employé à cet usage est de provenance belge ou allemande et vaut 8 francs les 100 kilogrammes rendus.

Pour fixer le prix de ces qualités, le système le plus juste consiste à compter séparément le sulfate de baryte ; on prend pour base 10 à 12 francs les 100 kilogrammes.

On ajoute souvent à la céruse, avant la moulure, une petite quantité de bleu d'outremer pour augmenter sa blancheur.

La céruse broyée pèse environ 4 kilogrammes par litre. Elle s'expédie dans des barils en bois, *reliés en plein*. Ces barils renferment de 125 à 200 kilogrammes.

La céruse broyée se transporte également en tambours en fer galvanisé de 200 kilogrammes et en petits bidons de 10 à 50 kilogrammes.

Le prix de la céruse broyée est généralement de 5 francs supérieur à celui de la céruse en poudre.

On compte actuellement, en Belgique, sept fabriques de céruse, dont plusieurs sont pourvues d'appareils perfectionnés. Leur production totale en céruse en poudre et en céruse broyée est d'environ 15 000 tonnes par an, dont près de la moitié est fournie par une seule fabrique, établie à Anderlecht, et parfaitement outillée au point de vue hygiénique ; quatre autres établissements livrent de 1 000 à 4 000 tonnes par an.

L'exportation, qui s'élève à près de 7 000 tonnes, se

fait surtout vers l'Angleterre, l'Allemagne, le Canada, la République Argentine, et un peu vers la France, la Hollande, etc.

Le nombre des ouvriers travaillant dans cette industrie — en y comprenant la fabrication du minium et du massicot, qui se pratique dans les mêmes usines — est de 391.

Les salaires, pour les travaux à la journée, varient de 2 fr. 50 à 3 fr. 50 suivant la région. Le travail des loges est presque partout payé à la pièce.

Les sept fabriques utilisent ensemble une force motrice de 440 chevaux.

#### FABRICATION DU BLANC DE PLOMB EN AMÉRIQUE

Le plomb fondu dans une chaudière de fonte s'en écoule par une série de petits tubes dans une chambre en maçonnerie où il rencontre sous un angle de 45° un jet de vapeur qui le pulvérise ; le métal pulvérisé est tamisé pour en séparer les parties grossières qui sont refondues (70, a).

Deux mille kilogrammes environ de plomb pulvérisé sont alors placés dans un tonneau tournant en bois et additionnés d'acide acétique [dilué pendant qu'on insuffle d'une façon continue dans l'appareil de l'air, des gaz de la combustion ( $\text{CO}^2$ ) et de la vapeur d'eau. D'ailleurs l'addition d'acide acétique se fait en plusieurs fois ; 40 kilogrammes d'acide acétique à 80 % sont dilués avec leur poids d'eau et on ajoute un premier tiers de cette quantité le premier jour de la rotation, un second tiers le troisième jour, le dernier tiers le cinquième jour.

Après dépôt du plomb non transformé, le produit va

dans un appareil mélangeur où, broyé avec de l'eau, il prend la forme de bouillie fluide que l'on fait couler dans une rigole de bois fort semblable à celles qui sont usitées pour le lavage de l'or ; cette rigole retient les petits grains de plomb. La bouillie est enfin traitée dans une cuve à gâcher par une solution alcaline, (carbonate de soude) séchée et mélangée avec de l'huile (49, a).

---

## CHAPITRE VII

### CÉRUSE (suite).

#### PROCÉDÉS ET BREVETS DIVERS

La fabrication de la céruse a donné lieu pendant tout le  $\text{xtx}^{\circ}$  siècle à d'actives et nombreuses recherches. Le nombre de brevets déposés à ce sujet est considérable.

On a proposé notamment diverses formules pour produire *électrolytiquement* la céruse.

Plusieurs de ces procédés sont pratiqués industriellement en Allemagne. Au début, les céruses ainsi fabriquées n'avaient pas les qualités des céruses obtenues par les anciens procédés, et en particulier par la méthode hollandaise, surtout comme pouvoir couvrant. Depuis quelques années cette fabrication a fait de grands progrès et parmi les procédés électrolytiques, un certain nombre donne des résultats très satisfaisants.

La plupart des industriels qui en suivent l'étude paraissent pratiquer cette fabrication à côté des procédés anciens, mais pour une faible part seulement.

**Blancs de plomb obtenus par précipitation.** — Ils s'obtiennent en précipitant des solutions de sels de plomb (en particulier l'acétate basique) par l'anhydride carbonique ou des carbonates solubles ou par la voie électrolytique (61, d-6, a).

Il est évident que la composition du blanc de plomb

précipité varie avec les conditions opératoires (concentration des liqueurs, durée du passage de l'anhydride carbonique, modifications de la pression etc, et qu'on peut même obtenir des carbonates basiques de plomb mais jusqu'à présent on n'en connaît pas répondant à la formule  $2 \text{Pb CO}^3 \text{ Pb (OH}^2)$ , l'expérience a montré en comparant les divers produits que ceux qui couvrent le moins sont ceux les plus rapprochés de la formule  $\text{CO}^3 \text{ Pb}$  et que le pouvoir couvrant croît à mesure qu'on se rapproche de la formule du carbonate basique. En général la qualité décroît quand le blanc de plomb a une texture *crystalline* ou *grenue*, on le constate d'ailleurs avec le sulfate de plomb ( $\text{SO}^4 \text{ Pb}$ ) qui ne couvre pas du tout.

*Brumlen* (Brevet allemand 1074) emplît des récipients avec du plomb en fils ou en lames minces et y verse de l'acide acétique qu'il n'y laisse séjourner que peu de temps.

Quand la couche métallique superficielle est oxydée, on remet de l'acide acétique de façon à obtenir après un certain nombre d'expériences analogues une solution neutre ou basique de plomb. Cette dernière est placée avec du plomb dans une caisse qui peut être balancée : on chauffe avec un courant de vapeur et on introduit de l'anhydride carbonique. Grâce au mouvement, les différents constituants viennent en contact et il se forme du blanc de plomb qui se trouve en suspension dans la solution plombique. Celle-ci à nouveau rendue basique sert pour une nouvelle opération, le procédé est donc continu.

Un procédé analogue est utilisé par *Vanden Hoff* (Brevet allemand 81590) avec un récipient horizontal mobile dans lequel du plomb en copeaux et plaques minces est mis en contact avec de l'acide acétique et une solution

alcoolique. Sous l'action de l'oxygène de l'air, il se forme de l'acétate, qui avec l'anhydride carbonique provenant de la transformation du liquide alcoolique donne le blanc de plomb.

Dans le procédé *Th. C. Sanderson* (brevet allemand 97 107), l'acétate basique de plomb après précipitation par l'anhydride carbonique est séparé du blanc de plomb que l'on rajoute à une solution fraîche d'acétate basique, puis on traite l'ensemble à nouveau par l'anhydride carbonique.

L'opération est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que la consistance soit convenable.

*H. Bussing* (brevet allemand 4507) a établi un récipient dans lequel la solution plombique est précipitée par l'anhydride carbonique et comportant des tuyaux de chauffage et d'introduction de gaz, mais caractérisé par l'enlèvement mécanique du blanc de plomb au moyen d'une vis d'Archimède.

*L. Labois* (br. all. 69 079) amène la solution d'acétate basique dans une turbine et y dirige l'anhydride carbonique.

*R. Matthews et J. Noad* (br. all. 76 236) additionnent de glycérine l'acide acétique servant à dissoudre l'oxyde de plomb et lors de la précipitation évitent un excès d'anhydride carbonique. Selon les inventeurs, le produit obtenu serait très homogène.

Pour cela, on peut se servir de tout oxyde de plomb naturel ou artificiel ; on le broie dans l'eau pour obtenir un enduit de plomb hydraté, que l'on traite avec une dissolution composée d'acide acétique, de glycérine et d'eau, ordinairement préparée comme suit :

Pour chaque gallon (4 l. 543) d'eau, on ajoute environ

une once (20 grammes 35) d'acide acétique à 40° B environ et une once de glycérine ; et par chaque gallon de la dissolution ainsi produite, on ajoute environ 20 à 30 onces (567 grammes) d'enduit de plomb hydraté, le bain étant agité à intervalles, pendant une période d'environ 48 heures, ou jusqu'à ce qu'on trouve corrodé l'enduit de plomb hydraté. On fait alors écouler le bain du mélangeur, pour le traiter avec une dissolution étendue de soude, ou autre alcali, afin de retirer toutes traces de l'acide qui pourrait rester. Après quoi, le carbonate de plomb est séché. Il est avantageux d'introduire à intervalles réguliers, de petites quantités d'anhydride carbonique pendant la période dans laquelle l'acétate agit sur l'enduit ; un pied cube (28 d<sup>m3</sup> 325) pour chaque sept livres (3<sup>ks</sup>, 175) de plomb suspendu dans la dissolution suffit.

Lorsqu'il s'agit de produire des peintures colorées, il faut quelquefois ajouter le colorant approprié avant d'introduire la majeure partie de l'anhydride carbonique.

S'il s'agissait d'obtenir du bleu, par exemple, on ajouterait, pour chaque cent livres (45<sup>ks</sup> 359) d'enduit de plomb, dans le bain, une dissolution de prussiate jaune de potasse d'une force suffisante pour introduire environ 1 % de cette substance, et on agiterait le bain de temps à autre pendant 1/2 heure ; après quoi, en y mettant une dissolution de chlorure ferrique, ou autre sel de fer, en quantité suffisante pour introduire environ 2 % de cette substance. On agite le bain pendant une nouvelle période d'environ 15 minutes et on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique ou tout autre acide convenable, en quantité suffisante pour produire la coloration voulue. La peinture est alors séchée.

Pour produire un jaune serin, on ajoute au bain envi-

ron 3  $\frac{1}{2}$  ‰ de bichromate de potassium ou de l'acide chromique, la quantité de produit à additionner variant avec la nuance à obtenir.

Pour une couleur rouge ou rouge foncé, on emploie la même quantité de bichromate de potassium et on fait alors chauffer ou bouillir le bain jusqu'à ce que la teinte voulue soit obtenue.

*E. Waller* (br. all. 74 132) produit le blanc de plomb avec les matières contenant du carbonate de plomb en les chauffant avec l'acétate d'ammoniaque et précipitant la solution par les vapeurs d'anhydride carbonique et d'ammoniaque dégagées pendant l'opération.

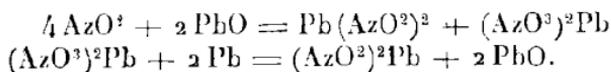
Certains inventeurs ont essayé de remplacer l'acide acétique comme dissolvant du plomb par d'autres agents et si possible de récupérer ces derniers.

C'est ainsi que *F. J. Corbett* (Br. all. 36 764) utilise une solution d'acétate de magnésium tenant 10 à 20 ‰ ( $\text{Mg}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2 + 4 \text{H}^2\text{O}$ ) qui hydrate l'oxyde de plomb et doit en dissoudre la majeure partie après quoi on traite par l'anhydride carbonique et la solution débarrassée du plomb rentre en service.

*O. Eyckens* (Br. all. 39 755) choisit une solution de nitrite de plomb dans laquelle il place le plomb et y dirige de l'air et de l'anhydride carbonique. La première réaction serait une oxydation du plomb due à l'air :



ce bioxyde réagissant sur l'oxyde de plomb donne du nitrite et du nitrate de plomb qui est à son tour réduit par l'excès de plomb.



Le nitrite de plomb basique étant précipité par l'anhydride carbonique donne du carbonate basique pendant que le nitrite reste en solution et doit recommencer le même cycle s'il n'y a pas de pertes en oxydes d'azote.

*J. S. M. Arthur* (Br. all. 83 626) prend comme agent dissolvant une solution de tartrate alcalin (14/1000 d'eau faiblement alcalinisée par une base et opère à l'ébullition. La précipitation se fait au moyen de l'anhydride carbonique et la liqueur restant, ainsi que les eaux de lavage éventuellement concentrées sont remises en œuvre.

*E. Lampe et L. Preuss* (Br. all. 140 489) cherchent à produire directement le carbonate basique. Ils traitent les sels solubles ou insolubles de plomb à haute température (par introduction de vapeur) par un mélange de magnésie et de carbonate de magnésium en présence d'eau, dans des récipients en matières non attaquées par la magnésie.

*Dahl* (Br. all. 64 183) fait agir sur le plomb l'acide acétique et l'air chauffé. Avec l'acide acétique à 5 ou 10 %, il obtient un mélange d'acétate neutre et d'acétate basique de plomb qu'il décompose ultérieurement par un carbonate alcalin.

Selon *Löwe* (br. all. 42 307 et 45 239) le blanc de plomb obtenu par précipitation a un pouvoir couvrant déficient par suite de la présence de carbonate neutre à côté du carbonate basique et il y remédie en traitant ce produit par l'acétate basique de plomb. Il emploie pour la précipitation le bicarbonate de soude seul ou mélangé à du carbonate.

Dans le procédé *Haack* (Br. all. 133 425), l'oxyde de plomb est chauffé avec une solution d'acétate d'ammoniaque. Le liquide renfermant les acétates neutre et ba-

sique de plomb est traité par le carbonate d'ammoniaque. L'ammoniaque, produit dans la première phase, est régénérée.

**Procédé Antoine Lesure.** — (Brevet français, 240 355, juillet 1844. Ce mode de fabrication comporte deux opérations distinctes :

1° La fonte du plomb et sa réduction en feuilles minces.

2° Une opération chimique transformant le plomb en céruse.

La première opération consiste à chauffer des saumons de plomb neuf, de première fusion, dans une chaudière.

Lorsque ce plomb est en pleine fusion, on y plonge rapidement des lames de tôle de 0<sup>m</sup>,80 de longueur, 0<sup>m</sup>,25 de largeur et 0<sup>m</sup>,003 d'épaisseur, supportées par une poignée en bois.

Le plomb adhère à ces lames en se solidifiant et forme sur chacune, deux feuilles minces que l'on détache sans difficulté en passant un couteau sur le champ de chacun des côtés de ces lames. Puis, on place ces feuilles de plomb sur des tringles de bois de sapin d'un mètre de longueur, les disposant par groupe de cinq formant un poids de 2<sup>kg</sup>5 environ par tringle.

L'opération chimique est la suivante :

Dans le foyer d'une chaudière à vapeur, de n'importe quel système, on brûle du coke ou du charbon de bois, matières dont la combustion, activée par un aspirateur, produit, grâce à un énergique appel d'air, de l'acide carbonique. Ce gaz est refoulé par l'aspirateur dans un récipient qui contient de l'acide acétique commercial à 8° ; cet acide est étendu d'eau à volonté. L'introduction de ces

deux liquides peut se faire au moyen d'un entonnoir. Avant son entrée dans l'aspirateur, l'acide carbonique a parcouru une série de tubes faisant suite aux cheminées.

Ces tubes font corps avec un récipient en tôle qui a la double fonction, son niveau étant constamment maintenu par de l'eau froide, de refroidir l'acide carbonique et de fournir l'eau chaude nécessaire à l'alimentation du générateur. L'appareil est, en outre, muni d'une prise de vapeur, dont la conduite débouche dans le récipient à acide acétique, pour élever cet acide à la température d'ébullition, température nécessaire pour qu'il puisse se combiner à l'acide carbonique.

Les vapeurs produites sont en même temps refoulées par un ventilateur dans une conduite de grès, dont chaque branchement aboutit à la partie inférieure et centrale d'une branche, sous une hotte en bois, munie de lames de persiennes renversées qui obligent les vapeurs à se répandre uniformément dans cette chambre. L'introduction de ces vapeurs se trouve réglée à chaque chambre par un registre extérieur disposé sur chaque conduite.

Les chambres contenant le plomb en feuilles posées sur des tringles de bois ont leurs parois garnies de revêtements de bois ou de briques. Le sol des chambres est en ciment de Portland ou en briques.

Chaque chambre contient onze lits de feuilles de plomb disposées alternativement dans le sens de la longueur et de la largeur. La partie supérieure des chambres est ouverte. Quand elles sont remplies, on en couvre la partie supérieure au moyen de feuilles de plomb, placées à plat sur le dernier lit. Chaque chambre ainsi remplie, peut contenir environ 5000 kilogrammes de feuilles de plomb.

Au bout de 30 jours environ de traitement, le plomb est entièrement transformé en une céruse non cristalline, très couvante et d'un blanc irréprochable.

*James* (br. américain 750 541) soumet la matière contenant l'oxyde de plomb à l'action d'eau acidulée et traite l'ensemble à 93°C. par l'acide acétique et l'acide carbonique. Il fait enfin réagir l'oxygène sur le carbonate obtenu ?

*Lyte* (Br. angl. 4 491/1 877) substitue aux plaques ordinairement employées, du plomb spongieux plus facilement attaquable, préparé en précipitant par le zinc le chlorure ou le sulfate de plomb dans une solution bouillante de sel marin ou d'acide chlorhydrique.

**Procédé Eyles, Rapelye et Applegate.** — Le procédé de *Eyles, Rapelye et Applegate* (Br. all. 127 640) amène le plomb à un état convenable pour l'oxydation et détermine sa transformation en blanc de plomb par pulvérisation du plomb fondu dans un jet d'eau et projection dans l'eau acidulée.

On procède de la façon suivante :

On fait fondre du saumon de plomb métallique pur dans un fourneau, jusqu'à ce qu'il ait acquis une fluidité arrivant presque jusqu'à la température de volatilisation. Ce plomb passe ensuite par un bec sur un courant de vapeur à haute pression ou un courant d'air comprimé à une température et une pression très élevées. Il en résulte que le plomb fondu est très finement divisé. Le jet d'air ou de vapeur est dirigé par un conduit dans une chambre où l'air est chauffé et dont le fond est recouvert d'eau additionnée d'un peu d'acide nitrique ou d'acide acétique. Les particules de plomb entraînées par la vio-

lence du courant, s'oxydent rapidement et tombent dans l'eau à l'état de protoxyde.

Afin de pouvoir neutraliser l'acide libre résultant de l'eau acidulée contenue dans la chambre, on introduit une quantité suffisante d'ammoniaque ou autre alcali caustique.

On recueille le protoxyde que l'on place dans un cuvier de construction spéciale.

Ce dernier est soumis à un mouvement de rotation et le protoxyde est carbonaté par l'introduction d'acide carbonique.

*M. Mac Yvor* (61, e) a trouvé que la litharge était soluble dans une solution d'acétate d'ammoniaque et a déduit de cette propriété le procédé suivant de la fabrication de la céruse :

Le minerai de plomb, la cérusite est grillée à température modérée pour la transformation en litharge. Le produit est lessivé méthodiquement avec une solution d'acétate d'ammoniaque qui ne dissout que l'oxyde de plomb et laisse les impuretés du minerai comme résidu. La solution est soumise dans un appareil saturateur à l'action d'un courant d'anhydride carbonique ; il se forme du carbonate de plomb. Celui-ci est séparé du liquide et le liquide sert à dissoudre la litharge dans le lessiveur méthodique.

La céruse fournie par ce procédé est très blanche, se mélange bien avec l'huile et couvre comme la céruse hollandaise.

**Procédé Heyl et C<sup>ie</sup> et A. Wultze** (Brevet allemand, n° 173 105). — Les auteurs s'appuient sur ce fait que les carbonates produits par l'action de l'anhydride carbonique

sur l'acétate de plomb sont *généralement* plus ou moins grossiers et sont impropres à servir comme couleur, car ils couvrent mal ; cependant si l'anhydride carbonique arrive sous une haute pression en contact avec le sel de plomb et pendant un laps de temps très court, on évitera la formation d'un précipité grossièrement cristallin et on obtient ainsi un carbonate d'une grande blancheur et couvrant très bien ; le résultat est le même, que l'acétate de plomb soit basique ou neutre. La qualité du produit final dépend donc du contact de l'anhydride carbonique et des dissolutions d'acétate de plomb.

Le procédé consiste donc à faire arriver l'anhydride carbonique dans les dissolutions d'acétate de plomb dans des conditions telles qu'il règne déjà, au bout de trois quarts de seconde par exemple, une pression de 1 atmosphère à l'endroit où se fait la précipitation.

Bien des moyens peuvent être employés pour obtenir ce résultat. C'est ainsi, par exemple, qu'on peut faire rencontrer dans un injecteur l'anhydride carbonique sous pression et les dissolutions de plomb ; on peut encore réaliser le procédé en établissant subitement la communication, au moyen d'une grande soupape entre le récipient de précipitation où se trouvent les dissolutions d'acétate et un réservoir contenant la quantité voulue d'anhydride carbonique sur une pression de trois à quatre atmosphères.

On réalise en tous cas, une précipitation si rapide qu'on obtient un carbonate parfaitement amorphe et couvrant bien.

Cette méthode permet, paraît-il, d'obtenir ces précipités aussi bien au moyen des dissolutions neutres que des dissolutions basiques des acétates. On peut, à volonté,

préparer suivant les besoins du commerce, un carbonate neutre ou un carbonate basique au moyen des dissolutions d'acétate de plomb basique.

Suivant qu'on admet l'anhydride carbonique jusqu'au point où l'acétate de plomb basique devient neutre ou commence à devenir faiblement acide, ou qu'on pousse l'action de l'anhydride carbonique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité dans la solution, on obtient des carbonates basiques ou neutres. Dans le dernier cas, l'acide acétique devenant libre, semble dissoudre l'hydrate précipité en donnant à nouveau une solution d'acétate de plomb, aux dépens de laquelle se forme le carbonate neutre. On peut encore, en employant des dissolutions plus fortes ou plus faibles, qui se comportent de la même manière au point de vue de la blancheur et du pouvoir couvrant du produit final, préparer suivant la demande de la céruse, ou lourde ou légère.

**Procédé Girard** (Brevet français n° 252858, déc. 1895). — Voici, d'après Girard, l'ensemble des conditions nécessaires pour arriver à *précipiter* la céruse dans les meilleures conditions :

1° Employer pour liqueur primitive une solution très concentrée d'acétate tribasique de plomb, obtenue par les procédés ordinaires. Ces solutions pèsent environ 50 à 55° B.

2° Précipiter par l'acide carbonique, en prenant le soin de ne pas s'arrêter quand il ne reste que l'acétate bibasique, c'est-à-dire quand une seule molécule de plomb est précipitée, mais au contraire continuer cette précipitation dans la solution aux environs de 25° B sans dépasser la limite inférieure de 15° B, c'est-à-dire avant qu'il

se forme de la céruse pouvant avoir un aspect cristallin ; la fin de l'opération peut être facilement déterminée ; elle est variable, dans des limites très rapprochées, suivant la richesse primitive de la solution en acétate tribasique de plomb.

De cette manière, on obtient, dans des proportions déterminées, un mélange d'hydrocarbonate de plomb qui se précipite dans la première partie de l'opération et de carbonate neutre qui se forme en second lieu. La précipitation ainsi conduite, assure la formation d'un produit ayant la composition de la céruse hollandaise.

3° Ne précipiter qu'à froid, jamais à chaud (les températures supérieures à la température ordinaire ne donnant jamais une bonne céruse). Les températures de 0 à 15° donnent un très bon produit.

4° Agir avec un courant abondant et rapide d'anhydride carbonique, sous pression autant que possible.

En se maintenant dans ces conditions, on obtient un produit invariable, qui correspond sensiblement à la céruse hollandaise, avec le même aspect granuleux, la même densité et le même pouvoir couvrant.

**Procédé Bunau** (brevet français 265 615, avril 1897).  
— 1<sup>re</sup> opération. Dans une cuve inattaquable aux acides, on mélange soixante-quinze parties d'acide azotique fumant et vingt-cinq parties d'eau. Dans la liqueur ainsi obtenue, on verse du minium de plomb jusqu'à saturation de la liqueur, c'est-à-dire jusqu'à ce que le minium ne s'attaque plus. On reconnaît que la liqueur est saturée lorsque le minium, qu'on y verse, conserve sa couleur rouge. On laisse reposer, puis on décante.

Il reste alors dans la cuve du bioxyde de plomb, ou

oxyde puce, et l'acide, étendu d'eau, a donné de l'azotate de plomb.

2<sup>e</sup> opération. On filtre l'azotate de plomb pour le débarrasser des parcelles de bioxyde de plomb qui pourraient s'y trouver en suspension. On verse ensuite, dans la liqueur, du carbonate de soude pulvérisé. Au bout de dix à douze minutes, il se forme un précipité blanc qui est du blanc de céruse.

On verse du carbonate de soude jusqu'à ce que la liqueur à son contact ne se trouble plus et ne produise plus d'effervescence ; elle est alors saturée. On laisse reposer, on décante, puis on lave la céruse à l'eau filtrée jusqu'à ce que cette eau ne se teinte plus en jaune.

On fait sécher la céruse à l'étuve, elle est alors prête à broyer avec de l'huile de lin pour être livrée au commerce.

En se combinant avec l'azotate de plomb, le carbonate de soude a formé du carbonate de plomb et a laissé un liquide jaune qui est de l'azotate de soude. En distillant cette solution, on retrouve 75 % de l'acide azotique employé dans la première opération et de la soude pure, en proportion variable, suivant la qualité du carbonate de soude employé.

**Procédé Dubreuck** (Brevet français, n° 283 996, 13/12 1898). — L'avantage de ce procédé résiderait dans la réglementation facile de tous les éléments qui concourent à la fabrication du carbonate de plomb. Le résultat est obtenu en faisant agir dans une enceinte fermée à parois non attaquables par les acides :

- 1<sup>o</sup> de l'acide acétique ;
- 2<sup>o</sup> des produits oxydants ;

3° de l'acide carbonique, d'abord d'origine minérale, puis d'origine animale.

L'acide acétique aidé par la chaleur et l'oxydation pré-dispose le plomb à se carbonater.

#### BLANCS DE PLOMB OBTENUS PAR ÉLECTROLYSE ET ACTION DE L'ACIDE CARBONIQUE

Cette méthode est très séduisante en théorie, non seulement par sa continuité, mais parce qu'elle éviterait les poussières néfastes de plomb ou blanc de plomb, malheureusement jusqu'à présent les résultats n'ont pas répondu à l'attente et le produit ne vaut pas celui des anciennes méthodes.

Généralement, dans ce mode d'obtention de la céruse, on emploie un électrolyte approprié contenant à la fois un sel capable de produire un acide dissolvant le plomb et un carbonate soluble qui précipite le plomb à l'état de carbonate. L'anode est en plomb et la cathode en plomb, fer ou cuivre. Souvent, comme dans le procédé Townsend (p. 154), une membrane est intercalée entre l'anode et la cathode; elle est faite en parchemin végétal ou en papier parchemin.

**Procédé Stevens** (brevet allemand 216 165). — Ce procédé consiste à traiter une anode en plomb par un courant électrique en un électrolyte acide pour former des sels de plomb oxygénés, puis à rendre neutre la solution électrolytique, ou à peu près neutre et traiter enfin l'électrolyte par l'acide carbonique, afin d'obtenir du carbonate de plomb hydraté.

On peut également fabriquer la céruse avec du plomb

en lingots : il suffit de le dissoudre par un courant électrique dans une solution électrolytique pour former des sels oxygénés, neutraliser ou à peu près, la solution acide, et traiter enfin l'électrolyte par l'acide carbonique.

**Procédé de Ferranti et Noad** (brevet allemand 84 362, mars 1894). — Dans ce procédé, on procède par électrolyse de l'acétate d'ammonium, au moyen d'électrodes en plomb séparées par un diaphragme. La liqueur plombique est ensuite additionnée d'ammoniaque saturée d'acide carbonique, puis réemployée une fois séparée du blanc de plomb.

**Procédé Tibbits** (Hoosack-Etats-Unis). — Cette préparation récente, consiste à *électrolyser* une solution de nitrate alcalin en employant des électrodes de plomb et à faire arriver dans la liqueur un courant continu de gaz carbonique réglé de manière à ce que l'oxyde de plomb qui se forme par l'électrolyse soit en présence d'une quantité d'acide carbonique suffisante pour le transformer en carbonate basique.

Le bain est préparé avec 225 grammes de nitrate de sodium et autant de nitrate d'ammonium par gallon (4 litres 500) d'eau. Il est contenu dans de grands bacs en bois d'environ 40 centimètres de largeur, 50 centimètres de longueur, 60 à 75 centimètres de profondeur. De distance en distance reposent sur des tringles de métal des plaques de 40 centimètres carrés et 2 à 3 centimètres d'épaisseur reliées alternativement avec le pôle positif et le pôle négatif d'une source électrique. D'heure en heure, on renverse les pôles et on nettoie les plaques. En même temps, un courant continu de gaz carbonique ar-

rivant au bas de l'appareil traverse toute la liqueur. La force du courant doit être d'environ 15 ampères pour 900 centimètres carrés de surface d'anode.

**Procédé Clinton Townsend** (Brevet n° 349.001, 1905).

— Ce procédé consiste à employer avec un électrolyte approprié, tel que celui qui sera indiqué ci-après une anode en plomb et une cathode quelconque, mais de préférence en plomb, en fer ou en cuivre, et à intercaler entre ces électrodes une membrane susceptible d'empêcher sensiblement l'arrivée à la cathode des composés du plomb qui peuvent se trouver dans l'électrolyte entourant l'anode. Le catholyte, ou portion de l'électrolyte où baigne la cathode n'est, de préférence, dans le présent procédé soumis ni à une circulation, ni à une carbonatation, ni à aucun autre traitement tandis que l'anolyte, ou portion de l'électrolyte où baigne l'anode est, de préférence aussi soumis à une circulation et à une régénération, soit continue, soit intermittente par addition d'anhydride carbonique.

La mise en pratique des procédés ordinaires de fabrication de la céruse par voie électrolytique présente de sérieuses difficultés ; celles-ci sont dues surtout à la tendance qu'a le plomb provenant de la dissolution de l'anode à se déposer sur la cathode sous forme d'une masse spongieuse adhérent plus ou moins fortement, qu'il faut enlever de temps en temps pour empêcher qu'il ne s'en détache des parcelles qui viendraient souiller le produit. En raison de cette première raison d'éviter la formation du dit dépôt, il en est encore une autre, c'est qu'elle entraîne une perte de courant.

Le présent procédé supprime précisément la formation du dépôt de plomb spongieux.

Pour obtenir la céruse par voie électrolytique, on se servait, jusqu'ici, d'un bac dans lequel l'anode et la cathode se trouvaient séparées par un diaphragme et on utilisait toujours l'électrolyte de la cathode à la production directe de la couleur, ce qu'on faisait soit en ajoutant cet électrolyte à la solution de l'anode, en vue d'obtenir un précipité d'oxyde de plomb hydraté qu'on carbonatait ensuite, soit en commençant par carbonater le dit électrolyte, et en l'ajoutant à cet état à la solution de l'anode en vue d'en précipiter du carbonate de plomb. Dans l'un et dans l'autre cas, l'anolyte consistait en une solution renfermant un sel de plomb et dont le plomb était séparé par addition de la solution de la cathode.

Le présent procédé diffère de ceux qui viennent d'être rappelés, par ce fait que le catholyte semble ne prendre aucune part à la réaction, celle-ci est entièrement limitée à la région de l'anode ; en outre, l'anolyte n'y renferme pas une quantité appréciable de plomb en solution. La couleur se forme dans le bac, dans le compartiment de l'anode et elle est continuellement séparée de l'anolyte.

Le présent bac électrolytique (fig. 14, vue générale ; fig. 15, coupe verticale longitudinale ; fig. 16, coupe verticale transversale dont certaines parties sont supposées enlevées ; fig. 17, coupe horizontale), comprend :

Un bac proprement dit ou cuve BC ; des anodes et des cathodes ; un ou plusieurs diaphragmes séparant les électrodes ; et une pompe, placée à gauche du bac, ou un dispositif analogue permettant d'assurer la circulation de l'électrolyte.

Les anodes qui sont en plomb sont maintenues par des traverses au centre du bac.

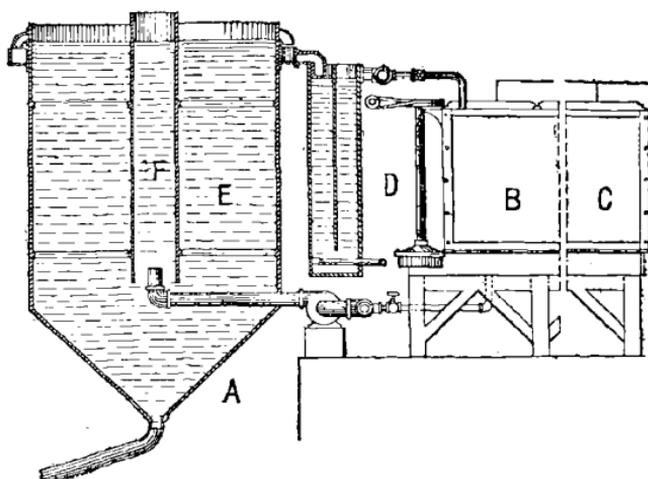


Fig. 14. — Bac électrolytique pour la préparation de la céruse  
(Vue générale.)

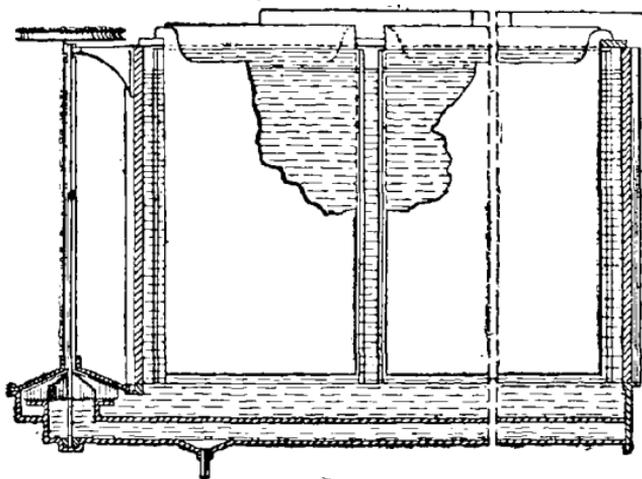


Fig. 15. — Coupe verticale longitudinale.

Quand la pompe fonctionne, l'électrolyte qui contient la céruse en suspension est refoulée vers le haut, à travers la cuve, déborde dans des compartiments latéraux et revient à la pompe : Les diaphragmes sont soutenus par leurs côtés et à leur partie inférieure par des réglettes, de préférence en bois paraffiné. Les cathodes peuvent être constituées par des lames de plomb ou d'une autre matière conductrice appropriée.

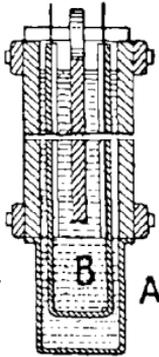


Fig. 16.

Coupe verticale transversale.

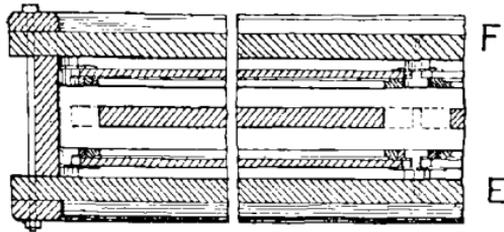


Fig. 17.

Coupe horizontale.

Sur la figure 14, on a représenté le bac à électrolyse relié à une cuve de dépôt à action continue et à un carbonateur destiné à la régénération de l'électrolyte. L'anolyte qui tient la couleur en suspension est évacué du fond de chaque bac par un tuyau, au moyen d'une pompe, dans la cuve de dépôt à action continue E. Celle-ci peut être d'un type quelconque ; celle qui est représentée (fig. 14), contient un tube ascendant central F, destiné à empêcher l'agitation du liquide ; un fond conique se terminant par un tuyau de vidange pour le précipité ; et des tubes de trop plein, de chaque côté de

l'extrémité supérieure, servant à évacuer le liquide clair, dans une cuve annulaire. De là, le liquide s'écoule totalement ou en partie dans le carbonateur D. Le conduit de trop plein, en haut et à droite de la cuve de dépôt E, communique avec une conduite générale, d'où l'anolyte est renvoyé dans des bacs électrolytiques. Les diaphragmes employés doivent être de nature à empêcher sensiblement les composés du plomb en présence dans l'anolyte de venir en contact avec la cathode. L'expérience a montré que le parchemin végétal ou papier parchemin convenait très bien dans ce but.

**Procédé Oettli.** — Dans le procédé *Oettli* (brev. fr. 328 490), on électrolyse au moyen d'anodes en plomb une solution bouillante de sel à 1 % et là, ou ensuite, on forme le carbonate de plomb qui se dépose au fond du bain après quoi on fait agir une seconde fois l'anhydride carbonique dans un autre récipient.

*Chaplin et Halloran* (brev. américain 675 555) dissolvent électrolytiquement une anode en plomb dans une solution de nitrate de sodium en présence de sel marin. Le chlorure de plomb formé est oxydé à l'état d'oxychlorure et sous l'action de carbonate alcalin en solution donne du carbonate basique de plomb.

Ce procédé est en quelque sorte une modification du br. all. 54 542 de *Blecker Tibbits*, (p. 153) dans lequel on opère avec une liqueur de nitrate de sodium et carbonate d'ammonium ou nitrate d'ammonium et le plomb comme électrode.

*Hartmann* (br. all. 139 068) ayant constaté que l'emploi d'électrodes en plomb présente l'inconvénient de souiller l'hydrate de plomb par du plomb spongieux pro-

duit à la cathode, remplace ce métal à la cathode par un oxyde métallique (par exemple de l'oxyde de cuivre). Le traitement habituel par l'anhydride carbonique forme le blanc de plomb.

Le même auteur cherche (br. all. 141 883) à modifier le poids spécifique du blanc de plomb obtenu d'une façon quelconque en le soumettant à l'action de cylindres d'acier pressés hydrauliquement l'un contre l'autre.

La pratique a du reste montré que le blanc de plomb absorbe d'autant plus d'huile qu'il est plus léger.

**Procédé Luckow.** — Le procédé *Luckow* consiste à faire passer un courant électrique à travers un mélange de carbonate de sodium et de chlorate de sodium en solution. Ce mélange est placé dans des cuves en grès, à l'intérieur desquelles sont disposées verticalement des lames de plomb séparées les unes des autres. Toutes les lames paires sont réunies ensemble au même pôle d'une source d'énergie électrique, et les lames impaires à l'autre pôle (71, a).

Lorsque le courant a passé pendant un temps suffisant dans l'appareil, il se produit du chlorate de plomb à l'anode et de la soude à la cathode. Le chlorate de plomb au contact du carbonate de soude donne de l'hydrocarbonate de plomb.

Carl Luckow a établi à Wengeroht (Moselle) une petite usine où son procédé est appliqué. La salle d'électrolyse contient une série de 10 bains, comportant chacun 12 anodes et 13 cathodes de 800 millimètres de largeur et 300 millimètres de hauteur, soit environ 6 mètres carrés de surface anodique par bain.

Le courant est de 140 ampères, sous 14 volts soit 1<sup>volt</sup>,4

pour chaque bain. L'électrolyte contient 1,5 % de sels dans la proportion de 0,90 de chlorate de sodium et 0,10 de carbonate de sodium et circule continuellement ; la solution arrive par le haut entre les électrodes et s'en va par le bas en abandonnant sur un filtre la céruse formée ; elle est conduite à un réservoir où elle est saturée d'acide carbonique avant de revenir à l'auge électrolytique.

Pour remplacer l'eau consommée et évaporée, on se sert des eaux de lavage de la céruse. L'usine fait de cette manière très simple 3,5 à 4 kilogrammes de céruse par kilowatt-heure. Il n'y a pas de réaction secondaire, ni formation de plomb spongieux et les électrodes conservent leur poli.

**Procédé Nicolaieff.** — (Brevet français 222 215, 8 juin 1892). On prépare de la céruse par électrolyse du plomb de commerce ou des mattes de plomb argentifère. Le plomb est transformé en nitrate de plomb basique, dont on précipite le plomb sous forme de céruse par un courant d'anhydride carbonique. L'électrolyte peut être une solution d'un nitrate alcalin quelconque. On opère dans des vases en terre réfractaire.

Si l'on emploie des bassines en bois, on les recouvre d'une ou plusieurs couches de cérésine fondue, mélangée à de la céruse jusqu'à avoir une épaisseur de 1/2 centimètre, puis on recouvre d'une couche de cérésine pure. La garniture peut-être remplacé par du plomb que l'on met en communication avec le pôle négatif ; l'acide carbonique est amené par des tuyaux en terre réfractaire.

**Procédé Tupner Battome.** — Dans le procédé *Tupner Battome* de Hoosack (New-York), l'électrolyte est

constituée par une solution contenant 1 kilogramme de nitrate de soude et 1 kilogramme de nitrate d'ammoniaque dissous dans 10 litres d'eau. Cette solution est saturée d'acide carbonique. Les électrodes étant constituées par des lames de plomb, il y a décomposition des nitrates pendant le passage du courant : les ions d'oxygène et d'anhydride azotique se portent au pôle positif, tandis que l'anhydride azotique en présence de l'eau, reforme de l'acide nitrique qui attaque le plomb.

En raison de la présence de l'acide carbonique et d'un grand excès d'eau ; le nitrate de plomb est décomposé : l'acide nitrique se combine à la soude et à l'ammoniaque pour reconstituer le bain, tandis que l'acide carbonique donne, au contact de l'hydrate de plomb, de l'hydrocarbonate de plomb ou céruse. L'opération dure donc tant que le courant traverse l'appareil et qu'il existe dans l'électrolyte de l'acide carbonique libre.

Il suffit donc d'une certaine quantité primitive de nitrates de soude et d'ammoniaque pour que l'opération dure tant que l'on enverra de l'anhydride carbonique. Le produit ainsi obtenu est complètement amorphe.

L'intensité du courant est de 1,6 ampère par degré d'acide. On peut substituer aux nitrates des carbonates, mais dans ce cas il faut ajouter de l'acide azotique jusqu'à ce que la solution soit neutre, ce qui donne lieu à un grand dégagement d'anhydride carbonique au sein du bain.

**Procédé Brown (25, b).** — Dans ce procédé, on utilise quatre réactions successives, savoir :

1° Une solution de nitrate de soude est décomposée par le courant électrique provenant d'une source d'énergie

extérieure ; on obtient ainsi séparément de l'acide nitrique et de la soude caustique ;

2° On fait ensuite agir l'acide nitrique sur le plomb pour le transformer en nitrate de plomb ;

3° Le métal est alors précipité par la soude provenant de la première opération, à l'état d'oxyde de plomb hydraté ;

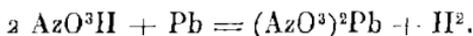
4° Finalement, on combine celui-ci avec l'acide carbonique provenant d'un bicarbonate de soude, ce qui permet d'obtenir le carbonate de plomb, c'est-à-dire la céruse.

Dans la première phase de l'opération, il se produit la décomposition suivante :



la soude caustique prenant naissance dans le compartiment cathodique et l'acide nitrique dans le compartiment anodique.

Cet acide rencontrant le plomb forme avec lui du nitrate de plomb, avec dégagement d'hydrogène :

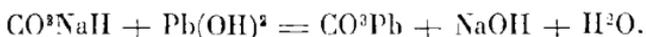


Les solutions de nitrate de plomb et d'hydrate de sodium, extraites séparément de l'appareil électrolytique, sont mélangées ensuite dans une autre réserve, avec des proportions convenables. Il se passe alors la réaction suivante :



L'hydrate de plomb étant séparé dans la solution de nitrate de soude par filtration, on ajoute à l'hydrate de

plomb une solution de bicarbonate de soude. Il se forme du carbonate de plomb et de la soude caustique :



Une usine, installée à Cambridge, fonctionne, depuis 1896, à l'aide de ce procédé, qui a abouti, paraît-il, à d'excellents résultats.

**Observations sur la préparation de la céruse par électrolyse.** — Suivant la théorie de *Leblanc et Bindschedler* (*Z. f., Electroch.*, t. VIII, n° 18, 1902) relative à la formation de précipités insolubles par électrolyse, on doit employer pour anode le métal destiné à former la combinaison et comme électrolyte une solution contenant, outre l'ion capable de former le précipité cherché, un corps indifférent susceptible de former avec l'anode un sel soluble.

*Isenburg* (71, b) a en effet vérifié ce fait. Ainsi, dans l'obtention de la céruse électrolytique par dissolution d'une anode de plomb, *Isenburg* a trouvé que pour produire de la céruse pure :  $2\text{Pb CO}^3$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})^2$  contenant 83,5 %  $\text{PbO}$ , il faut conduire continuellement dans la solution anodique un gaz carbonique de concentration donnée ; un mélange d'anhydride carbonique et d'air contenant plus de 50 % d'air peut convenir dans ce but.

On a souvent comparé la céruse électrolytique avec la céruse préparée par les méthodes ordinaires. Les fabricants de céruse électrolytique disent que le pouvoir couvrant de leur céruse est plus considérable que celui de l'ancien produit. On en trouverait la raison dans ce fait que la céruse électrolytique est presque exclusivement formée de carbonate de plomb, alors que la céruse hollandaise renferme en

même temps que ce carbonate une assez forte proportion d'hydrate plombique. Comme la céruse doit surtout sa qualité couvrante, à la présence du carbonate de plomb de structure particulière, il s'ensuivrait que la céruse électrolytique posséderait un pouvoir couvrant plus élevé. En réalité, il n'y a rien d'absolu, telle céruse hollandaise a été reconnue d'une qualité supérieure à telle autre électrolytique et *vice-versa* ; tout dépend de la marche de la fabrication employée et des produits mis en œuvre.

#### BLANCS DE PLOMB PRÉPARÉS PAR VOIE SÈCHE

Diverses tentatives ont également eu lieu pour préparer le blanc de plomb par voie sèche directement en partant du plomb.

*Lewis* (brevet allemand 10 062) veut oxyder par l'air chaud les fumées de plomb provenant des fours à fusion de ce métal, mais la description ne montre pas comment on peut obtenir du carbonate.

Un brevet anglais 552/1899 de *J. Charlier* prétend former à 440° C du blanc de plomb, le volatiliser et le recueillir dans des condenseurs alors qu'on sait que le blanc de plomb perd déjà de l'eau et de l'acide carbonique au-dessous de cette température et reforme de l'oxyde de plomb.

*Luckow* (brevet allemand 179 305) volatilise le plomb dans le vide et dirige les vapeurs dans l'eau ou dans des solutions aqueuses de matières appropriées.

**Procédé Bailey.** — On a vu que dans le procédé hollandais, on produit la céruse en laissant en contact

pendant une centaine de jours environ du plomb avec de l'acide acétique dans des pots reposant sur le fumier, lequel en fermentant produit de l'acide carbonique et un échauffement nécessaire à la volatilisation de l'acide acétique.

Le plomb transformé s'élève à 70 % environ; les parties peu corrodées sont employées à la préparation de l'oxyde de plomb, le reste indemne sert pour un deuxième traitement. Bailey prétend que ce procédé, outre sa grande durée de temps, ne donne pas un produit absolument constant et qu'il est assez dangereux comme main d'œuvre. Dans le procédé Bailey, le plomb en fusion est coulé à travers une filière et les fibres métalliques, ainsi formées, tombent sur des plateaux à fond d'ardoise, lesquels sont envoyés ensuite dans des chambres closes où l'on introduit l'air, l'acide carbonique et l'acide acétique à la température la plus favorable à l'attaque. Ces plateaux étant mobiles on peut facilement suivre le travail. Au bout de 3 jours, les fibres sont corrodées, on les introduit dans un bassin plein d'eau où elles tombent au fond en une poudre impalpable; de là, celle-ci est portée dans un cylindre immergé dans l'eau et dans lequel est tendue une étoffe de gaze à travers laquelle la céruse passe, laissant le plomb non attaqué, qui ne dépasse jamais 8 % et qui est réclamé pour la fabrication des sels de plomb. On obtient par ce procédé un produit de composition constante qui est :

Carbonate de plomb . . . . .	63,40
Oxyde de plomb hydraté . . . . .	35,95

Le procédé Bailey, dit *procédé hollandais sans contrôle*, est en usage dans les manufactures de la société « the union lead and Oil Cy » à Brocklyn.

**Procédé Dunkelsbühler et Gutensohn** (brevet français, n° 243 690, décembre 1894). — Dans une chaudière quelconque garnie ou non de briques réfractaires, on fait fondre une masse de plomb en évitant d'atteindre la température du blanc. Un gaz combustible, réducteur, mélangé à la quantité d'air strictement nécessaire pour la combustion, est amené dans la chaudière, où il produit le degré de chaleur nécessaire pour chauffer à blanc et produire l'évaporation.

Comme le but à atteindre est de vaporiser le plomb sans oxydation, on recouvre la chaudière d'un chapiteau conique, fermant hermétiquement sur le pourtour et ne donnant issue que dans le sommet du cône, comme pour les retortes ou cornues.

Les vapeurs de plomb ne sont oxydées qu'à la sortie du sommet du cône en les mélangeant avec un courant d'air chaud, qui fait en même temps aspiration.

Pourtant, le mélange d'air pourrait se faire à la base du tuyau, dans une tubulure circulaire percée de trous sur toute la circonférence. L'air comprimé refoulerait les gaz d'épuration dans le tuyau d'échappement au sommet du cône.

Dans les deux cas, ces gaz sont refoulés jusque dans un appareil condenseur, où ils se condensent complètement.

Pour transformer les vapeurs de plomb en céruse, on fait pénétrer, soit dans la conduite d'échappement, soit dans l'appareil condenseur des vapeurs d'acide acétique et d'acide carbonique.

**Blancs de plomb obtenus par l'intermédiaire de sous-oxyde de plomb.** — *Martin* (brevet allemand 3550) prépare l'oxyde  $Pb^2O$  par oxydation de plomb granulé

dans une caisse percée de trous et animée d'un mouvement de rotation ; le sous-oxyde formé coule en même temps qu'un jet d'eau circulant dans l'intérieur de l'axe de la caisse. Ce sous-oxyde contient 1 % de blanc de plomb résultant de l'action de l'anhydride carbonique renfermé dans l'air.

*G. Bischoff* produit le sous-oxyde par l'intermédiaire du gaz d'eau sur la litharge et par addition de 9 % d'eau ; il se forme de l'hydrate de plomb qui est soumis en présence d'eau, de sucre et d'acide acétique (ou de sucre de plomb) à l'action de l'anhydride carbonique. Ce procédé a été remis à l'ordre du jour par Ramsay au Congrès international de Rome en 1906.

D'après *Beck*, une fabrique à Brimsdown, près de Londres, travaille selon cette méthode, mais il ne trouve pas que le produit obtenu possède une qualité et une composition favorables (12,27 %  $\text{CO}^2$  ; 2,31 %  $\text{H}^2\text{O}$  ; 84,52 %  $\text{PbO}$ ).

**Procédés divers** (d'après *Coffignier*). — *Rockenthien* (brevet allemand 171 640) met du sulfate de plomb en suspension dans l'eau avec de la baryte hydratée et fait barboter de l'anhydride carbonique dans le mélange.

*Bronner* (brevet allemand 52 562) transforme le sulfate de plomb en sulfate basique par la soude à 70°. Ce dernier est décomposé par la soude à la chaux en carbonate basique de plomb. En pratique, les deux phases sont réunies en une seule, le traitement du sulfate de plomb se fait directement par la soude caustique ou la soude Solvay.

Un procédé analogue (brevet allemand 61 237) est indiqué par *Zeitler* qui chauffe le sulfate de plomb avec une

solution de soude, le carbonate de plomb séparé du sulfate de soude est soumis à l'action de la soude caustique qui forme un carbonate basique.

*Chaplin* (brevet américain 836 177) prend d'une part un hydrate alcalin et d'autre part de l'oxychlorure de plomb préparés électrolytiquement.

Une partie de l'hydrate alcalin sert à décomposer l'oxychlorure en hydrate de plomb. Une autre partie est transformée en bicarbonate par l'anhydride carbonique et l'hydrate de plomb est également carbonaté. Le reste de l'alcali sert à former le blanc de plomb.

Selon *Salvadori* (*Gazetta chimica italiana*, volume XXXIV, I, page 87), on peut obtenir le carbonate basique  $2\text{CO}^3\text{Pb}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})^2$  en agitant le carbonate neutre avec de l'eau. Le procédé s'applique aux divers sels de plomb pouvant donner ce composé et on obtiendrait ainsi le plus stable des carbonates de plomb.

*Froehlich* (brevet allemand 178 983) opère la précipitation de solutions plombiques en présence de matières colloïdales (colle, gélatine, gommés, etc.)

D'après *Peters* (Brevet allemand 133 316) pour avoir par précipitation un produit couvrant bien on doit préparer d'abord l'hydrate de plomb en traitant une solution plombique par l'ammoniaque, après quoi on fait agir l'acide carbonique sur cet hydrate.

*Altmann* (*Zeitschr. anorg. Chem.* volume LII, p. 219) indique le moyen d'obtenir le carbonate basique par précipitation des solutions aqueuses de sels de plomb au moyen d'acide carbonique. Il consiste à employer des solutions extrêmement diluées et à précipiter à haute température (près du point d'ébullition). Le prix de revient trop élevé a empêché l'application de cette méthode.

*Atkinson* a décrit dans la *Chem. ind.* 1886, p. 255, la fabrication du blanc de plomb au Japon.

*Gardner* (brevet allemand 36 319) utilise pour la fabrication de la céruse dans les chambres un appareil avec injecteur formé d'un tuyau de vapeur entouré d'un second tuyau dans lequel l'acide carbonique, l'air et l'acide acétique sont aspirés et envoyés dans la chambre mélangés à la vapeur.

*Thompson* (brevet anglais 4056/1880, brevet allemand 18431) établit de façon spéciale sa chambre à céruse. Le plomb à l'état de plaques perforées est amené sur un chariot ; au fond de la chambre, se trouvent des auges alimentées avec de l'acide acétique dilué par l'intermédiaire d'un récipient. La chambre est chauffée de 27 à 50° au moyen de tuyaux de vapeur, d'en haut, on peut au moyen d'un système de tubes perforés, disposés sur les côtés de la chambre, introduire d'abord l'air, plus tard l'air et l'acide carbonique.

La chambre a un toit en verre contre lequel les vapeurs acétiques se condensent et coulent au dehors sans goutter sur le blanc de plomb formé.

**Procédé Walton.** — La chambre à céruse de *Walton* (brevet allemand 80 389), se rattache partiellement au procédé hollandais ; elle renferme des rangées de supports horizontaux disposés en étages et servant d'appui pour le tréteau sur lequel se trouvent les pots contenant le plomb. Au-dessus des pots sont placées des tablettes contenant les couches de tannée.

Le tréteau est amené dans la chambre ou enlevé au moyen de wagons reliés avec le reste de l'installation de façon à ce que le tréteau puisse être directement déposé

sur les supports ou enlevé. L'aménagement système forme une canalisation en zig-zags et détermine une circulation de l'air provenant des conduits disposés dans la paroi.

En somme, l'installation comprend :

1° Une loge ayant des rangées de poutres parallèles à rebords ; des ouvertures dans le mur de face entre chaque paire de poutres, des portes fermant ces ouvertures ; des planchers portant sur les poutres pour recevoir des lits de tan et diviser les espaces compris entre les rangées de poutres superposées ; des conduites d'air communiquant en zigzags avec ces espaces ; des châssis ou claies supportant les pots ou creusets, et disposés pour s'introduire entre les poutres et portes, sur leurs rebords ; des consoles articulées au mur de face de la loge, une plateforme supportée par ces consoles et ayant des rails s'accordant aux rebords des poutres ; un wagon disposé pour rouler sur ces rails et les rebords, afin de placer, sur les rebords des poutres, les châssis ou claies cellulaires à creusets ou les en déplacer.

2° Un wagon disposé pour rouler sur les rebords ou collets des poutres de la loge, pourvu d'un châssis portant les claies, se projetant en arrière et disposé pour être actionné de manière à s'élever et s'abaisser au moyen d'un mécanisme à vis sans fin, pour déposer la claie sur les poutres de la loge, ou l'en enlever.

3° Un dispositif de basculage consistant dans un plateau de support, sur lequel les auges sont assujetties par des traverses ; des dispositifs pour faire basculer le plateau sur l'embouchure d'une trémie contenue dans un logement (les appareils de pivotage et de basculage sont actionnés de l'extérieur du logement) ;

4° Un logement de basculage renfermant l'embouchure de la trémie de réception et le plateau de support des auges pendant le basculage, pourvu d'un mécanisme agissant pour faire basculer le plateau et actionné de l'extérieur, puis d'un ventilateur aspirant l'atmosphère chargée d'air qui arrive du logement.

5° Une étuve, ou chambre de séchage, pourvue de rails par paires, en rangées superposées et disposées pour recevoir les plateaux à auges, en combinaison avec des wagons, munis d'un engrenage d'élévation et d'abaissement commandé par une vis, puis disposés pour rouler entre les paires de rails de la chambre et y déposer les plateaux à auges ou les enlever.

6° La combinaison des dispositifs servant à emballer le blanc de céruse dans les barils, laquelle comprend un appareil de basculage consistant dans un plateau de support, sur lequel les auges à blanc de céruse sont assujetties par des traverses ; d'une trémie de réception, d'un mécanisme pour supporter et agiter le baril pendant qu'il est en place voulue, sous le couloir de la trémie le tout étant fermé dans un logement pourvu d'un ventilateur pour aspirer l'atmosphère chargée de poussière, le mécanisme de basculage et d'agitation des barils étant actionné de l'extérieur du logement.

7° Le mécanisme servant à supporter et à agiter les barils, qui consiste dans une élingue disposée pour s'engager avec le baril, suspendu par un levier oscillant, qui est actionné par une roue à taquet.

*Kirberg* (brevet allemand, 27 398) a pour principe de débarrasser les plaques de plomb de la céruse formée en les agitant, de manière à avoir toujours des surfaces métalliques fraîches. Pour éviter la formation de poussières.

nuisibles au moment de la vidange de la chambre, ainsi que pour laver la céruse formée sur les plaques, il projette une pluie d'eau.

Afin d'accélérer la transformation du plomb en céruse, *Gardner* (brevet allemand, 34 616 et brevet additionnel, 25 239) introduit dans la chambre une substance électro-négative par rapport au plomb, telle que l'étain, le graphite, le coke, reliée avec le plomb à attaquer de manière à former des éléments galvaniques.

L'*Union Lead et Oil Co*, de New-York (brevet allemand, 169 376) cherche à obtenir une attaque régulière de toutes les parties du plomb. Elle l'emploie sous forme d'un ruban formé de filaments, comme ceux obtenus en pressant du plomb fondu à travers de fines ouvertures et que l'on fait mouvoir avec une vitesse uniforme sur des supports.

*A. Munsche* (brevet allemand 151 514) dans le but d'utiliser les vapeurs résultant de fermentations diverses (alcool, etc.,) les mélange à de l'air et les envoie dans un acétificateur qui oxyde les composés alcooliques puis les dirige dans un système de chambres de plomb à céruse.

*A. J. Smith* (brevet allemand, 80 903) prépare un lait de plomb basique par addition d'acide acétique étendu à de la céruse. Il y plonge le plomb à attaquer et après séchage en fait des piles établies de manière à ce qu'il y ait des espaces vides permettant aux vapeurs acides de passer. Chaque jour on envoie dans la chambre de plomb qui les contient, de l'air, de l'eau et des vapeurs acides suivies d'une aspersion du plomb avec le lait indiqué plus haut.

La marche de la fabrication est la suivante :

On commence par former des rognures ou des bandes

de plomb entortillées, tordues ou mêlées, leur dimensions étant proportionnées à la hauteur voulue du monceau et à la qualité du métal sur lequel on opère. Ces bandes sont ensuite traitées par le lait de plomb dont nous venons de parler. Ce lait s'obtient en faisant digérer des oxydes de plomb dans l'acide pyroligmeux ou un autre acide convenablement dilué jusqu'à consistance d'une crème claire. Après les avoir laissés égoutter, on les entasse sur des plateaux, ou grilles, de façon à laisser des voies convenables pour les exhalations, puis on introduit le chargement ainsi préparé dans la chambre de corrosion ou chambre à convertir, et on lui fait subir, plusieurs fois alternativement, l'action d'une exhalation acide, mélangée de vapeur et d'air atmosphérique qui est appliquée localement ou généralement au chargement sur chaque plateau ou grille en le soumettant à l'action de l'acide carbonique qui se répand lentement au travers de la chambre. De temps en temps, on y fait pénétrer un jet de la crème basique.

La céruse, obtenue par ce moyen, est d'une nuance claire. D'après l'auteur, elle contient un plus grand nombre de particules rondes, opaques, de sorte que sa capacité couvrante est augmentée, de plus, l'absence presque totale de plomb métallique éloigne la possibilité d'une nouvelle corrosion, due à l'influence de l'air. En outre, elle se solidifierait, sécherait et s'endurcirait à l'huile plus facilement.

## CHAPITRE VIII

### PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS DE LA CÉRUSE

La céruse est insipide, insoluble dans l'eau pure, mais légèrement soluble dans l'eau chargée de gaz carbonique. Elle se dissout avec effervescence dans les acides. Elle a l'inconvénient de noircir par l'hydrogène sulfuré. Soumise avec précaution à l'action de la chaleur et de l'air, elle se décompose, perd de l'eau et de l'anhydride carbonique, en laissant comme résidu du minium mêlé avec un peu de protoxyde jaune et de carbonate non décomposé. C'est la *mine orange*, (voir page 38), plus estimée que le minium rouge, parce qu'elle se divise plus facilement.

En ce qui concerne les propriétés couvrantes de la céruse, il paraît certain qu'elles dépendent de l'état d'agrégation de cette substance ; une céruse cristalline, granuleuse, peu dense, obtenue par précipitation, par conséquent riche en carbonate de plomb, couvre moins qu'une céruse plus dense, préparée par la méthode hollandaise. La propriété couvrante de la céruse semblerait augmenter avec sa richesse en hydrate et diminuer avec sa teneur en carbonate.

Le *blanc de Krems* est de la céruse moulée en tablettes avec de l'eau de gomme.

On a remarqué que quand on calcine avec soin le blanc de céruse, on obtient un corps plus brillant que le minium, préparé par calcination de la litharge et qui est, en outre, plus miscible avec les huiles, il présente la composition suivante :  $Pb^3O^4 + (CO^3Pb)$ .

Sa couleur tire sur l'orange (Orange de plomb . Il est soluble dans l'acide nitrique avec l'aide de l'acide oxalique. Il n'a pas tendance, comme le minium, à se séparer de l'huile quand on l'utilise.

Il est la base de la *vermillonnette*, couleur obtenue en ajoutant de l'orange de plomb à un mélange de dissolution d'éosine et d'acétate de plomb auquel on ajoute de la litharge.

**Action des réactifs chimiques sur la céruse et les peintures à la céruse.** — Tous les acides concentrés attaquent la céruse et les peintures à la céruse, il se produit un dégagement d'acide carbonique.

Les peintures contenant de l'essence de térébenthine sont un peu plus rapidement attaquées que celles qui ne contiennent que de l'huile.

La présence de sulfate de baryte, même à forte dose 22,45 et même 65 %, ne semble pas faciliter l'attaque des couleurs à base de céruse.

La lessive de soude ou de potasse, agissant surtout sur la pellicule d'huile résinifiée qu'elle dissout, détruit rapidement toutes les peintures quelle qu'en soit la composition.

Dans l'eau de Javel concentrée (hypochlorite de soude), la céruse ne tarde pas à se recouvrir d'un dépôt brun d'oxyde puce de plomb qui se détache au frottement ; au bout de quelques heures, elle se transforme complètement en oxyde puce facilement reconnaissable par la belle coloration bleue qu'il donne avec le nouveau réactif de M. Trillat, la base tétraméthylée du diphénylméthane.

La céruse est d'autant moins attaquée par l'eau de Javel qu'elle contient une plus grande proportion de sulfate de baryte.

La transformation de la céruse en bioxyde de plomb par l'eau de Javel est beaucoup plus rapide si on ajoute à ce dernier produit 50 % de lessive de soude.

Les *efflorescences de salpêtre* pénètrent peu à peu les peintures et les cristaux se détachent nettement sur le fond gris de ces peintures ; c'est cependant la peinture à la céruse qui offre le plus de résistance aux efflorescences du salpêtre.

#### **Influences des impuretés du plomb sur la céruse.**

— Il est nécessaire de choisir pour la fabrication de la céruse un plomb très pur débarrassé des traces de cuivre, fer et argent (17, b).

Alors que le cuivre, l'argent et le fer sont des impuretés dont la présence dans le plomb est considérée comme nuisible sur la qualité de la céruse qu'il sert à préparer Endermann (*Vagners Jahresber*, vol. XXIII, p. 422) indique le bismuth comme exerçant une action favorable. En revanche, la présence du bismuth dans le plomb est nuisible dans la fabrication du minium, le produit obtenu étant sans éclat et de nuance mate.

**Propriétés physiologiques. Saturnisme.** — La céruse est toxique. Le *saturnisme*, empoisonnement par le plomb ou ses composés peut être considéré comme le véritable type des intoxications professionnelles. Dans la plupart des cas, l'intoxication saturnine résulte de l'absorption par les voies digestives ou respiratoires des poussières plombifères répandues dans l'atmosphère des usines ou chantiers par le travail même des ouvriers. Les deux opérations qui les exposent essentiellement, sont le *ponçage* et le *grattage*.

Le plus souvent l'empoisonnement par le plomb se

manifeste par des coliques dites *coliques de plomb*. L'ouvrier devient anémique, est atteint d'une grande constipation et de vomissements.

La paralysie des muscles extenseurs des avant-bras mérite une mention spéciale parce qu'elle constitue, comme la colique de plomb une affection caractéristique, d'autant plus redoutable pour l'ouvrier qu'elle entraîne pour lui une incapacité de travail plus ou moins complète.

Le rein étant un des principaux organes d'élimination du plomb absorbé par l'organisme, l'urine des saturnins en contient des proportions variables, et un certain nombre sont atteints de néphrite.

Il faut bien avouer que le *saturnisme* aurait beaucoup moins de prise sur les ouvriers si ceux-ci observaient scrupuleusement les règles de l'hygiène. La plupart des ouvriers malades ou estropiés sont victimes de leur négligence.

Dans toutes les céruseries, on invite les ouvriers à s'entourer de toutes les précautions possibles et à se munir de gants dans certaines manipulations, mais il est difficile de faire appliquer les règlements élaborés par les patrons.

Nous avons vu, en particulier (page 115) que l'usine de M. Expert Besançon a été aménagée de façon à prévenir l'ouvrier, (dans la plus large mesure) de tout accident saturnin.

En Allemagne, on a eu la bonne idée de fonder des prix pour combattre le saturnisme :

**Fondation de prix pour combattre le saturnisme.**  
— L'association internationale pour la défense légale des ouvriers a fondé en 1905 les prix suivants pour combattre le saturnisme chez les ouvriers manipulant le plomb et ses composés.

1° Un prix de 5 000 marks pour le meilleur mémoire pour écarter les dangers de l'extraction et du traitement des minerais plombifères.

2° Un prix de 10 000 marks pour le meilleur mémoire pour écarter les dangers de la métallurgie du plomb.

3° Deux prix de 2 500 marks et de 1 500 marks pour les meilleurs mémoires pour écarter les dangers dans les emplois du plomb dans la fabrication des couleurs de plomb (céruse, minium, etc), des accumulateurs, etc.

4° Quatre prix, un de 1 500 marks et deux de 750 marks pour les meilleurs mémoires pour écarter les dangers du saturnisme dans l'industrie des peintres.

5° Quatre prix, comme ci-dessus, pour les meilleurs mémoires écartant les dangers du saturnisme dans la fabrication des caractères d'imprimerie et dans les imprimeries.

Les mémoires peuvent être rédigés en allemand, en français ou en anglais et doivent être adressés à l'Office international du Travail à Bâle.

**Réglementation de l'emploi de la céruse.** — Depuis quelques années une campagne très vive a été entreprise contre l'emploi de la céruse. Les journaux s'en sont emparés : l'opinion publique s'en est émue à tel point que le Parlement a limité l'usage de ce produit.

Le Conseil supérieur d'hygiène a conclu que la substitution des peintures à base d'oxyde de zinc aux peintures à base de céruse était tout à fait désirable au point de vue de l'hygiène.

Le nouveau décret réglementant l'emploi de la céruse entraînera peu à peu la destruction de cette industrie très ancienne.

Introduite en France en 1810, la fabrication de la céruse, réservée jusqu'alors à la Hollande prit promptement une extension suffisante pour supprimer l'importation et répondre largement aux besoins du pays.

Actuellement, comme nous l'avons vu, l'industrie de la céruse est exercée dans 13 usines tant à Lille qu'à Paris, Tours, Nantes, Marseille, Bar-le-Duc et Bavaï.

Soumise à des réglemens particuliers dont l'observation est rigoureusement surveillée, cette industrie fait l'objet d'un rapport annuel de l'Inspection départementale aux Préfets.

Ces rapports sont communiqués au Conseil Général et ils constatent que, grâce à l'observation des réglemens et aux améliorations sans cesse apportées, dans le travail et l'outillage, l'industrie de la céruse transformée est loin de présenter les dangers d'autrefois pour la santé des ouvriers. On peut même dire qu'elle s'exerce aujourd'hui dans des conditions telles qu'elle est moins nocive que bien d'autres industries.

Au point de vue de l'emploi, il faut remarquer que si, dans le passé, le consommateur broyait lui même la céruse qu'il achetait, il la prend maintenant toute broyée à l'état de pâte, laquelle ne donne ni évaporation, ni poussières toxiques et que les émanations de la peinture à la céruse proviennent surtout de l'essence de térébenthine et du siccatif dont la détrempe est additionnée.

Soit pour protéger le travail national, soit sous prétexte d'hygiène, le gouvernement a déjà cherché depuis longtemps à réglementer la fabrication de la céruse. C'est ainsi qu'en 1823 fut publiée une ordonnance du roi pour défendre la fabrication et la vente des céruses en pains.

A l'heure actuelle où la question de la céruse passionne le public, nous croyons intéressant de donner *in extenso* la teneur de ce document ;

*Paris, le 5 novembre 1823.*

« Louis, par la grâce de Dieu, roi de France et de Navarre, à tous ceux qui ces présentes verront, salut.

« Sur le rapport de Notre ministre, secrétaire d'Etat au département de l'Intérieur ;

« D'après le compte qui Nous a été rendu des dangers que présentent, pour la santé des ouvriers, employés à la fabrication de la céruse, la mise en pains de cette substance et son emballage sous la même forme :

« Voulant faire cesser les inconvénients graves qui résultent de cette opération, en accordant toutefois aux fabricants et négociants qui ont actuellement des pains de céruse à leur disposition, les délais nécessaires à l'écoulement de cette marchandise, notre Conseil d'Etat entendu ;

« Nous avons ordonné et ordonnons ce qui suit :

« Art. 1. — La fabrication et la vente de la céruse en pains sont interdites dans l'intérieur du royaume ; cette substance ne pourra y être préparée et vendue qu'en poudre ;

« Art. 2. — Un délai, qui expirera le 1<sup>er</sup> avril 1824, est accordé pour l'écoulement de la céruse qui existe actuellement dans le commerce sous la forme de pains ;

« Art. 3. — Notre ministre, secrétaire d'Etat de l'Intérieur, est chargé de l'exécution de la présente ordonnance qui sera insérée au *Bulletin des Lois*.

« Donné ordre au château des Tuileries, le 5<sup>e</sup> jour du mois de novembre de l'an de grâce 1823 et de Notre règne le vingt-neuvième ».

*Signé : Louis.*

*Par le Roi :*

Le ministre, secrétaire d'Etat  
du département de l'Intérieur.

Cet arrêté qui tendait à supprimer le travail dangereux

du peintre, était dicté par une sage prévoyance, malheureusement, il resta sans effet et la routine eut encore le dessus sur la force de l'autorité (d'après Faure, 26).

Le pain de céruse résista, ou du moins ne mourut pas sur le coup, mais la consommation en poudre profita de tout l'accroissement progressif qui se manifestait alors.

Le consommateur était persuadé que la céruse pouvait seule se coaguler en pains ; ce ne fut que lentement et vers 1845 que le peintre consentit à prendre la céruse broyée à l'huile.

Les choses en restèrent là jusque vers 1900 ; de nombreuses discussions ont amené, en 1902, la publication du décret suivant :

*Décret du 18 juillet 1902 réglementant en France l'emploi du blanc de céruse dans les travaux de peinture en bâtiment.*

ART. 1<sup>er</sup>. — La céruse ne peut être employée qu'à l'état de pâte dans les ateliers de peinture en bâtiment.

ART. 2. — Il est interdit d'employer directement avec la main les produits à base de céruse dans les travaux de peinture en bâtiment.

ART. 3. — Le travail à sec au grattoir et le ponçage à sec des peintures au blanc de céruse sont interdits.

ART. 4. — Dans les travaux de grattage et de ponçage humides, comme généralement dans tous les travaux de peinture à la céruse, les chefs d'industrie devront mettre à la disposition de leurs ouvriers des surtouts exclusivement affectés au travail et en prescriront l'emploi.

Ils assureront le bon entretien et le lavage de ces vête-

ments. Les objets nécessaires aux soins de propreté seront mis à la disposition des ouvriers sur le lieu même du travail.

Les engins et outils seront tenus en bon état de propreté, leur nettoyage sera effectué sans grattage à sec.

ART. 5. — Les chefs d'industrie seront tenus d'afficher le texte du présent décret dans les locaux où se font le recrutement et la paye des ouvriers.

La question est encore à l'ordre du jour.

Le ministre du travail vient de faire signer (3 mai 1908) par le président de la République, après avis du Comité des arts et manufactures et en vertu de la loi du 12 juin 1903 sur l'hygiène et la sécurité des travailleurs, un règlement d'administration publique prescrivant des mesures particulières d'hygiène dans les industries où le personnel est exposé à l'intoxication saturnique. Désormais, toutes les précautions devront être prises pour que les fumées des substances délétères soient évacuées le plus rapidement possible. Tout travail des oxydes et autres composés du plomb devra être effectué autant que possible sur des matières à l'état humide. Les chefs d'industrie sont tenus de mettre gratuitement à la disposition du personnel, soit des gants en matière imperméable comme le caoutchouc, soit des outils appropriés pour empêcher le contact direct de la main nue avec les oxydes.

Des lavabos, des vestiaires, munis d'armoires, dans lesquelles les vêtements de ville seront séparés du vêtement de travail, devront être installés. Enfin, au moins une fois chaque semaine, un bain chaud ou une douche sera mis à la disposition du personnel exposé aux poussières et aux émanations du plomb.

Une affiche portant règlement d'atelier imposera aux ouvriers des conditions d'hygiène et de sécurité prévues au décret. Le délai d'exécution des travaux de transformation qu'implique le règlement est fixé à un an.

Il est intéressant de savoir ce qui se passe chez nos voisins. Or, l'Allemagne a pris également, en 1902, des mesures de sécurité au point de vue hygiénique, mais sans restreindre l'emploi de la céruse.

**Réglementation de la fabrication des composés de plomb en Allemagne.** — Le ministre de l'intérieur a promulgué, en 1902, dans les limites du royaume en Saxe, la réglementation suivante :

1° Aucun travail se rattachant au plomb ou à ses composés ne sera autorisé dans les locaux habités.

2° Les pièces ou locaux de fabrication doivent être d'une propreté rigoureuse et bien ventilés. Les planchers doivent être lavés journellement ou balayés après arrosage préalable avec de l'eau.

3° Des lavabos doivent être ménagés pour le personnel ouvrier, avec un vestiaire pour leurs vêtements.

4° Les ouvriers doivent être pourvus de vêtements de travail spéciaux pendant les heures de travail.

5° Il doit être défendu de chiquer et de fumer pendant les heures de travail.

6° Les aliments et les boissons ne doivent être ni conservés, ni consommés dans les ateliers.

7° Les repas doivent être pris dans des pièces complètement séparées de l'atelier, après lavage préalable des mains et de la figure avec du savon et de l'eau chaude et rinçage de la bouche avec de l'eau propre. Ces précautions doivent être aussi observées en quittant le soir le travail.

8° Les ouvriers doivent être soumis périodiquement à un examen médical et ceux subissant un commencement d'intoxication ou présentant des prédispositions doivent être exclus de la fabrique, jusqu'à rétablissement de la santé.

Enfin les dangers spéciaux à l'industrie doivent être expliqués aux ouvriers avant leur admission dans l'atelier.

**En Belgique.** — *Loi sur l'emploi du plomb et de ses composés dans les travaux publics et dans les travaux privés du bâtiment* (oct. 1907).

Le Grand Conseil,

Sur la proposition du Conseil d'Etat :

Décète ce qui suit :

ART. 1<sup>er</sup>. — Il est interdit pour tous travaux publics ou privés d'employer la céruse autrement qu'à l'état de pâte, à l'exclusion de l'état de poudre, soit pour la peinture, soit pour la tuyauterie.

ART. 2. — Dans ces mêmes travaux, il est interdit de poncer à sec, de gratter à sec, ou de brûler les vieilles peintures.

ART. 3. — Un règlement du Conseil d'Etat édictera les prescriptions d'hygiène auxquelles les patrons et les ouvriers seront tenus de se conformer pour l'emploi des produits à base de céruse.

ART. 4. — Les patrons et les ouvriers qui contreviendraient à la présente loi ou aux règlements seront passibles des peines de police.

**Importance de l'industrie de la céruse et du minium en France.** — Le nombre des fabriques de céruse en France est de treize. Leur production est d'environ 20 000 tonnes. Les exportations sont supérieures aux importations.

*A Paris, l'usine de M. Expert-Besançon.*

*Dans la région du Nord, les usines de MM. Expert-Besançon, Théodore Lefebvre, Bériot, Brabant, V<sup>e</sup> Pérus, Villette ; toutes sont à Lille ou dans les environs ; la Société anonyme française pour la fabrication des céruses de Saint-Vaast-Bavay (Nord).*

*Dans le Centre, l'usine de M. Bruzon et C<sup>ie</sup> à Tours.*

*Dans le Nord-Est, l'usine Prat-Montluc, à Bar-le-Duc.*

*Dans le Sud-Est, deux usines à Marseille.*

Toutes ces usines emploient le procédé hollandais, à l'exception de celle de Bavay, qui travaille par précipitation.

Ajoutons encore à cette liste l'usine Villemot à Nantes, Le minium est préparé :

1<sup>o</sup> Région parisienne : Expert-Besançon, Thibault, Villiers Saint-Sépulcre ; les deux usines font 2 200 tonnes.

2<sup>o</sup> Région du Nord : Expert-Besançon et Villette 1 000 tonnes.

3<sup>o</sup> Centre : Bruzon et C<sup>ie</sup>.

4<sup>o</sup> Ouest : Société des usines de Pontgibaud, au Couéron.

Ces trois usines produisent 3 300 tonnes.

5<sup>o</sup> Est : Despaigne à Poisson (Haute-Marne).

6<sup>o</sup> Sud-Est : Deux usines à Marseille dont l'une à MM. Faure et Gautier.

Ces deux dernières produisent 800 tonnes.

Le district de la Tyne en Angleterre produit autant de

céruse que la France et l'Italie 3 500 tonnes ; aux Etats-Unis, le tiers de plomb métallique extrait est employé à la préparation de la céruse dont la production s'élève à près de 90 000 tonnes.

#### USAGES DE LA CÉRUSE

La céruse est employée comme couleur dans la peinture à l'huile, et pour la préparation du mastic, du vernis à l'huile de lin et du minium. On l'utilise dans les fabriques de faïence pour la préparation des *couvertes*.

**Couleurs à l'huile.** — Les couleurs à l'huile sont formées par le mélange de matière solide, d'huile siccative et d'essence de térébenthine. L'huile siccative est ordinairement de l'huile de lin, on amène à la fluidité exigée en ajoutant de l'essence de térébenthine.

**Théorie de Stas.** — Stas explique de la façon suivante le phénomène qui se produit :

Nous savons que la céruse est un hydrocarbonate renfermant plus ou moins de carbonates et couvrant d'autant mieux qu'elle renferme moins d'hydrate. Les céruses les mieux lavées contiennent toujours une petite quantité d'acétate basique de plomb. On sait aussi que l'oxyde de plomb peut se dissoudre en assez grande quantité dans l'huile de lin sans la saponifier : l'huile de lin acquiert ainsi des propriétés très siccatives.

A la température ordinaire et surtout à une température élevée, l'huile de lin peut également dissoudre les acétates basiques et même l'acétate neutre de plomb. La

solution d'acétate de plomb dans l'huile lorsqu'elle vient au contact de l'air, dégage de l'acide acétique à la température ordinaire.

L'oxyde de plomb dissous dans l'huile, soit par la digestion avec l'oxyde anhydre ou hydraté, soit par le contact des acétates de plomb, la saponifie au bout de peu de temps, parce qu'elle renferme toujours une certaine quantité d'eau ; il se produit ainsi du linoléate et du margarate de plomb qui, étant solubles dans l'huile en quantité très considérable, le linoléate surtout, restent en solution.

L'huile de lin tenant en solution, soit de l'oxyde de plomb, soit du linoléate et du margarate de plomb, en plus ou moins grande quantité se sèche au contact de l'air. L'huile qui renferme de l'oxyde se sèche plus tôt que celle contenant du linoléate et du margarate de plomb, mais l'une et l'autre appliquées sur une surface forment, après l'oxydation de l'huile, un vernis plombéux, sec au toucher, transparent ou laiteux, ou même blanc ou presque opaque, suivant la quantité de linoléate et de margarate dissoute. Ce vernis présente beaucoup d'élasticité, et résiste mieux au frottement que celui qu'on obtient, par la dessiccation à l'air, de l'huile de lin ne contenant point de plomb ; il renferme du linoléate et du margarate de plomb intacts ; par des dissolvants convenables, on peut les séparer de l'huile de lin oxydée, qui est devenue insoluble, comme on le sait.

« Appliquons maintenant ces faits à la préparation de la pâte broyée et de la peinture à la céruse. Lorsqu'on vient à mélanger et à broyer ensuite de la céruse avec de l'huile une partie de l'hydrate et de l'acétate de plomb qui y sont contenus se dissout d'abord. En abandonnant, hors du contact de l'air, la pâte à elle-même, une nou-

velle et plus grande quantité d'oxyde de plomb se dissout. Aussi sait-on que la couleur au blanc de plomb, conservée sous l'eau ou dans un vase fermé, finit par poisser. On attribue généralement le poissement de la pâte au rancissement seul des corps gras, mais cet état gluant est dû principalement à la formation d'un savon de plomb qui se dissout dans l'huile.

« Quand on vient à délayer la pâte broyée dans une quantité d'huile convenable pour l'amener à l'état d'emploi, et qu'on applique ensuite la couleur sur une surface quelconque, elle se dessèche par l'air et l'enduit consiste essentiellement en carbonate de plomb, contenant encore un peu d'hydrate de plomb; les particules de ce carbonate, corps blanc opaque sont enveloppées, soudées même les unes aux autres, par un vernis d'huile de lin oxydée, renfermant du linoléate et du margarate de plomb qui lui communiquent de l'opacité, de l'élasticité et le linoléate surtout, beaucoup d'imperméabilité.

« Lorsque la peinture est exposée aux causes qui, en général, la détruisent le plus rapidement telles que les rayons directs du soleil et l'humidité, l'huile qui est oxydée se consume, mais la destruction de celle-ci est ralentie par l'imperméabilité du composé plombeux qu'elle renferme et qui la recouvre.

« Sous l'influence des alternatives d'abaissement et d'élévation de température, la peinture est moins sujette à se gercer, à fendiller et à tomber par plaques, à cause de la grande élasticité que communiquent à l'huile oxydée le linoléate et le margarate de plomb.

« La céruse renferme donc en elle la cause de la siccativité qu'elle communique à l'huile : elle lui cède de l'oxyde de plomb qui produit cet effet. Cet oxyde de

plomb, en saponifiant peu à peu une certaine quantité de l'huile, forme un sel métallique, soluble dans l'huile, qui reste dissous après que l'huile s'est séchée et qui communique à la matière qui résulte de cette oxydation et de l'élasticité et de l'imperméabilité.

« La céruse doit donc à la nature chimique des composés qu'elle renferme la cause de la solidité de la peinture dans laquelle on l'a fait entrer ; mais elle doit encore cette solidité aux rapports dans lesquels ces composés s'y trouvent ; car, si l'on vient à changer la nature de la céruse, soit en diminuant soit en exagérant outre mesure la quantité d'hydrate d'oxyde de plomb ou d'acétate basique qu'elle contient habituellement, on change en même temps les propriétés de la peinture qu'elle produit. Aussi sait-on que l'introduction d'une grande quantité de litharge donne une couleur siccatrice fort dure d'abord, mais très sujette à gercer, par les alternatives de la température, et même à fariner, comme les artistes peintres le remarquent quelquefois sur leurs toiles préparées à la céruse additionnée de litharge.

« Les phénomènes offerts par la céruse pure et l'huile siccatrice rendent également compte des défauts considérables que présente la peinture faite à l'aide du blanc de plomb additionné de grandes quantités de sulfate de baryte ou de tout autre composé ne jouissant point des propriétés de la céruse. Ils expliquent surtout pourquoi cette peinture est très sujette à se gercer et à fariner.

La théorie de Stas ne prête à la critique que pour certains points secondaires, en particulier sur la nature des sels de plomb obtenus dans la combinaison de l'huile et de la céruse. La véritable huile de lin ne doit pas contenir d'acide margarique, elle ne saurait donc former avec la

céruse du margarate de plomb. D'autre part, l'huile de lin, exposée à l'air, se transforme par absorption d'oxygène en acide oxylinoléique, le linoléate de plomb doit donc vraisemblablement se transformer en oxylinoléate ( $\delta_1^{bis}$ ).

Mais au fond, le fond même des phénomènes suit bien la marche indiquée par Stas.

Enfin, on semble d'accord aujourd'hui pour considérer que la combinaison première dans le mélange d'huile et de céruse se fait entre l'hydrate de plomb et l'huile, et que le carbonate reste simplement enrobé dans cette combinaison pour former l'opacité de cette dernière.

**Procédé de transformation du blanc de plomb en peinture à la céruse** (Ismay, brevet n° 260 051, sept. 1896). — Il s'agit tout d'abord d'enlever l'eau contenue dans le blanc de plomb ; pour cela, on se sert d'un malaxeur hermétiquement fermé, clos et muni d'une double enveloppe de chauffage qui l'entoure totalement ou en partie ; dans la capacité de ce malaxeur, la céruse chargée d'eau et d'huile, est bien mélangée. L'incorporation se fait par agitation. Le malaxeur est chauffé pendant l'opération et l'eau, abandonnée par la combinaison de l'huile et de la céruse, monte à la surface, puis est évacuée par des robinets convenablement disposés.

Il est avantageux d'aider l'évaporation qui se produit dans le malaxeur en soumettant la matière qu'il contient, pendant cette évaporation, à un vide complet ou à un vide partiel, qui peut être réalisé en reliant le malaxeur fermé à une pompe à vide ou à un condenseur de la manière connue. Après fermeture du malaxeur, on admet la vapeur, de l'air chaud ou autre fluide chauffé dans la

double enveloppe par un tuyau partant de la chaudière ou du générateur à fluide chaud : la pression de ce fluide est telle qu'il élève le contenu du malaxeur à une température qui variera avec le vide obtenu et qui sera réglée par lui, mais qui ne doit pas, en tout cas, être assez élevée pour attaquer la céruse ; elle peut être, par exemple, de 65 à 120° C. Lorsque l'eau est complètement expulsée, le produit séché peut être conduit du malaxeur aux cylindres broyeurs qui terminent l'opération.

#### PEINTURES A LA CÉRUSE. SICCATIFS.

##### **Considérations générales. Emploi des siccatifs. —**

Pour que la peinture à l'huile, à base de céruse, soit irréprochable, il faut que la couche soit continue, c'est-à-dire que chaque particule de matière solide soit emprisonnée sous une pellicule d'huile solidifiée qui, formant réseau, maintienne en place cette matière solide. Si en effet, la quantité d'huile est insuffisante, on comprend que la pellicule trop mince craquélera aux moindres variations de température et que sous l'influence du frottement, la matière solide se détachera à l'état de poussière, ce qui fait dire que la peinture est farineuse.

Il faut en outre que l'huile ne soit pas en excès, sinon elle entre dans la couche fraîche, sèche surtout à la surface et par suite, se solidifiant trop vite, l'oxygène ne peut plus atteindre l'huile sous-jacente pour la solidifier.

En somme, dans une couleur à l'huile bien préparée, il doit exister un rapport nécessaire entre la proportion d'huile et celle de matière solide, la fluidité, au moment de l'application étant déterminée par l'addition de l'es-

sence de térébenthine, qui disparaît par évaporation et dont la quantité varie d'après la nature du travail à exécuter.

Mais, une qualité essentielle de toute couleur à l'huile est la rapide siccativité.

L'addition à une huile siccative d'une très petite quantité de certaines substances, que l'on désigne sous le nom de *siccatifs*, augmente notablement la siccativité de cette huile.

On emploie dans ce but des résinates et des oléates métalliques ; le résinate de manganèse, en particulier est très actif ; il a, de plus, l'avantage de se dissoudre en totalité et à froid dans l'huile de lin et enfin il est fabriqué industriellement en France dans des conditions avantageuses.

En dissolvant dans l'huile 1, 1,5, 2 et 3 % de résinate de manganèse, puis appliquant l'huile ainsi siccative, en couches minces sur des plaques de verre inclinées, on constate que la dessiccation complète a lieu :

Avec 1 % de résinate de manganèse en 46 heures.				
» 1,5	»	»	29	»
» 2	»	»	22	»
» 3	»	»	16	»

Les huiles qui, au début, dans le cas de teneurs élevées, sont colorées en jaune brun par la présence du siccatif, donnent une pellicule qui, sous l'action de l'oxygène de l'air, est complètement décolorée.

#### ENDUITS

**Considérations générales.** — Dans la pratique, on évite d'appliquer directement une couleur à l'huile sur

une surface poreuse et, à cet effet, on commence par revêtir cette surface d'un *enduit*, destiné :

1° A former un fond homogène et, pour le plâtre, à donner une surface parfaitement unie, en corrigeant ainsi les inégalités laissées par le travail plus grossier du maçon.

2° A boucher suffisamment les pores du plâtre ou du bois pour que l'huile ne soit pas bue.

L'égalité de surface et l'occlusion des pores s'obtiennent au moyen d'un mastic d'adhérence suffisante pour qu'il puisse s'appliquer avec des épaisseurs variables, pouvant atteindre plusieurs millimètres, et susceptible de sécher sans s'écailler et sans se détacher.

Mais, pour que le mastic, ainsi appliqué, empêche, une fois sec, la surface de boire l'huile de la peinture, il faut que sa composition soit telle que, d'une part, non seulement il contienne des particules solides et fines capables de boucher les pores, mais encore d'autre part, que ces particules solides soient maintenues en place par une substance agglutinante, capable de donner, en outre, une imperméabilité absolue.

La matière solide, additionnée à la céruse, sera du *blanc de Meudon*; la substance agglutinante qui devra donner l'imperméabilité sera une *huile siccative*, l'huile de lin en général. Enfin, afin d'augmenter la siccativité de cette huile, on l'additionnera d'un siccatif, du résinate de manganèse, par exemple.

Les proportions de ces éléments entrant dans les enduits sont différentes suivant qu'on les applique sur le plâtre ou le bois; on distingue en effet les *enduits gras*, que l'on applique sur le plâtre, les *enduits maigres* que l'on applique sur le bois et enfin les *enduits par moulures* qui doivent satisfaire à des exigences spéciales.

Théoriquement, l'enduit à la céruse n'est autre que la céruse en pâte à l'huile, mais plus épaisse que celle destinée à la confection des teintes.

**Enduits gras.** — Les enduits gras sont destinés, comme nous l'avons vu, à être appliqués sur le plâtre ; ils s'appliquent à la palette et au couteau. Le caractère d'un bon enduit est de ne pas filer dans la main, de bien tenir sur le couteau, de ne pas s'en détacher si on l'incline, et cependant d'être assez maniable pour s'appliquer et s'égaliser sans un effort trop grand de l'ouvrier.

Il y a deux catégories d'enduits gras : l'*enduit ordinaire* ou *ratissage* et l'*enduit pour travaux soignés*.

L'*enduit ordinaire* est destiné à être appliqué sur les murs des cuisines, des couloirs, et d'une manière générale employé pour les travaux ordinaires. Voici la composition moyenne d'un enduit ordinaire :

Céruse broyée à 17 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> d'huile . . . . .	1 000 gr.
Huile . . . . .	461 5
Blanc de Meudon . . . . .	1 507 7

Ce ratissage est coloré en jaune brun.

Les *enduits pour travaux soignés* se distinguent des enduits ordinaires par une augmentation de la céruse par rapport au blanc de Meudon ; ils sont, par suite, moins colorés, plus onctueux, pénètrent mieux dans les cavités de plâtre et donnent une surface plus lisse. Telle est la composition d'un enduit de ce genre :

Céruse broyée à 17 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . . . .	1 000 gr.
Huile . . . . .	273 4
Blanc de Meudon . . . . .	1 061

La bonne tenue d'un enduit gras résulte surtout de l'état de porosité des substances qui entrent dans sa composition. La céruse n'a d'autre rôle que de servir d'excipient pour l'huile que le blanc de Meudon ne peut retenir par suite de sa porosité insuffisante.

**Couches d'impression et enduits maigres.** — Lorsqu'on doit appliquer une couleur à l'huile, non sur du plâtre, mais sur du bois, il est encore indispensable de rendre la surface imperméable afin d'éviter toute modification de la composition de la couleur.

On appliquera sur le bois une certaine épaisseur d'enduit pour avoir un fond homogène et uni, on fera disparaître ainsi les mailles, les parties poreuses, les nœuds, etc., qui continueraient à se voir même sous plusieurs couches de peinture.

Pour avoir l'épaisseur voulue, plus faible que celle d'un enduit gras, on est conduit à donner à l'enduit une fluidité plus grande, quoiqu'il s'applique encore au couteau et on arrive à ce résultat en ajoutant aux éléments d'un enduit gras de l'essence de térébenthine, ce qui constitue un enduit maigre.

Dans la plupart des cas, pour éviter que ce mélange d'huile et d'essence ne soit pas trop vite bu par le bois et que la composition de l'enduit maigre ne subisse elle-même de variations trop grandes, suivant la nature du bois ou son état de dessiccation, on commence par donner une couche d'un mélange de céruse avec de l'huile et de l'essence de térébenthine ; c'est en somme une couleur à l'huile très étendue par addition d'essence, car elle n'a pas besoin de couvrir, et son application constitue l'impression.

## Couche d'impression :

Céruse broyée à 17 0/0 . . . . .	1 000
Huile . . . . .	95,1
Essence . . . . .	288,2

## Enduit maigre :

Céruse broyée à 17 0/0 . . . . .	1 000
Huile . . . . .	115,7
Blanc de Meudon . . . . .	929
Essence . . . . .	72

**Enduits pour moulures.** — Lorsque l'on veut appliquer un enduit sur les moulures, on comprend que l'on ne puisse plus employer le couteau ; aussi doit-on appliquer à la brosse et par suite, il doit présenter une fluidité encore supérieure à celle d'un enduit maigre.

Voici un enduit pour moulure :

Céruse broyée à 17 0/0 . . . . .	1 000
Huile . . . . .	221,5
Blanc de Meudon . . . . .	930,5
Essence . . . . .	158,2

On constate que l'enduit pour moulures ne diffère de l'enduit maigre que par une addition d'huile et d'essence pour le rendre plus fluide.

Aujourd'hui on remplace la céruse par le blanc de zinc et à ce sujet on a fait des essais comparatifs qui ont donné d'assez bons résultats ; il faut reconnaître cependant qu'on n'est pas encore arrivé à remplacer le blanc de plomb avec profit.

**Comparaison entre la pratique professionnelle en France et en Belgique.** — La pratique professionnelle

est différente à Genève et en France notamment à Paris. La série des opérations françaises est la suivante, telle qu'elle résulte des déclarations mêmes de M. A. Craissac trésorier de la Fédération nationale des syndicats d'ouvriers peintres en France, devant la commission du Sénat :

L'*impression*, ou première couche en général assez fluide au pinceau — un premier ponçage au papier de verre. Le *masticage*, soit bouchages des trous et inégalités locales qui se fait à la main — nouveau ponçage — puis l'*enduisage* ou étendage au couteau d'une pâte épaisse tenue à la main — puis nouveau ponçage — puis la dernière couche de peinture proprement dite rarement poncée. Il résulte des renseignements donnés à l'enquête française que l'enduisage est le travail le plus important et aussi le plus dangereux parce qu'il est toujours fait à la main. La distinction des différentes opérations n'est pas aussi absolue en Belgique.

En France les surfaces murales sont livrées souvent rugueuses. Le gypsage n'est pas toujours uni, ou le bois n'est pas très lisse. Cela change alors la nature du travail du peintre qui a à opérer des ponçages assez importants, et un enduisage assez fort pour obtenir des surfaces peintes très lisses, ce que l'on recherche dans tout bon travail.

Le ponçage après chaque couche ne se fait en Belgique que pour certains travaux plus particulièrement soignés et fins, par exemple avant la peinture en faux bois ou avant l'application du ripolin qui n'est qu'un blanc de zinc auquel est mélangé du vernis copal.

L'enduisage ne se fait que pour les travaux soignés, fins. On mastique quelquefois après la première couche (impressions) et moins souvent après la seconde.

En résumé « l'impression » est tout simplement la 1<sup>re</sup> couche sur le plâtre ou le bois. Il se produit alors une imbibition des pores de ces surfaces. Il y a pénétration de substances et le ponçage d'une telle surface est alors moins dangereux.

Cette pénétration, fait justement que l'union non homogène, de zinc et de l'huile convient moins bien pour la première couche.

En général on applique 3 couches. La première prend de l'importance, constituant le soubassement, le support des autres. Dans les travaux intérieurs, cette couche est en général à base de céruse, les couches suivantes pouvant être au zinc. A l'extérieur, le crépissage se fait au mortier, souvent revêtu d'une détrempe à la chaux, parfois colorée, ou bien le crépissage est peint à l'huile et à la céruse (ou au zinc si on le désire) dans les travaux chers. La peinture extérieure sur grandes surfaces murales est rare.

La mode est aujourd'hui aux pierres à l'état naturel, à la brique ou au bois.

A l'intérieur, la première couche est souvent à l'huile, seule puis une couche céruse, puis deux couches zinc. L'impression du bois peut se faire aussi à la colle et au plâtre. La dernière couche n'est pas toujours poncée. Chaque peintre a ses procédés et il est difficile d'établir des règles générales. Du reste les combinaisons des couleurs et même des blancs entre eux sont innombrables et la céruse est souvent mélangée au zinc. Ce sont là des questions pratiques et des tours de mains que nous ne pouvons analyser. En France l'opération de l'enduisage est beaucoup plus importante et fréquente qu'en Belgique et l'enduiseur met la pâte dans la main gauche. Or, voici les appréciations données au Sénat par M. A. Craissac, le chef

du mouvement ouvrier en France pour la suppression de la céruse. Il a déclaré que l'impression n'est guère dangereuse, que le masticage se fait à la main pour aller plus vite, que l'enduisage fait le plus de victime (60 % des décès, déclare-t-il sont pris chez des enduiseurs) et il reconnaît enfin qu'il suffirait pour parer à ce danger d'employer une palette au lieu de la main. Tenue toujours dans la main et prise par le couteau à enduire, la céruse peut agir à la longue, surtout si la peau est souvent grattée par le couteau. Des paralysies locales des muscles extenseurs ont en effet été observées. L'enduiseur français travaille du reste aux pièces et veut aller vite.

**Résinates et oléates employés comme siccatifs.** —

Il est constaté de plus en plus que l'incorporation d'oléates et surtout de résinates métalliques dans l'huile de lin, lors de la préparation du vernis, répond parfaitement aux exigences d'une peinture ordinaire, sans qu'il soit nécessaire de soumettre préalablement l'huile à une ébullition prolongée avec les oxydes de plomb ou de manganèse ou bien de leurs sels. Il suffit d'incorporer des quantités relativement faibles de résinates ou d'oléates dans l'huile, par simple mélange à la température ordinaire ou bien en chauffant à 140° à 150° pour obtenir des vernis séchant dans un délai de 6 à 15 heures. Il faut considérer le délai de 5 heures à 6 heures comme étant la limite minima pour la dessiccation d'une couche de vernis sur une surface dure, (verre, métal, etc.) tandis que 15 heures est la limite maxima de dessiccation de semblable essai. Les vernis exigeant plus de 15 heures pour leur dessiccation ne répondent nullement aux besoins actuels, d'autant plus que s'il y a des couleurs de fonds suscep-

tibles de diminuer le pouvoir siccatif du second, il n'en existe point, pas même le blanc de céruse ou le minium pouvant élever celui du vernis siccatif en 6 heures (61, f).

Connaissant par expérience l'action exercée sur l'huile de lin par les oxydes de plomb et de manganèse, au point de vue des qualités qu'il lui faut acquérir, on a essayé entre les résinates et oléates de plomb et de manganèse l'emploi d'autres oxydes métalliques, tels ceux de cuivre, fer, zinc, etc., mais les résultats obtenus ont totalement fait abandonner cet ordre d'idées.

Parmi les produits similaires on rencontre les suivants dans le commerce ; résinate de plomb précipité et fondu, résinate de manganèse précipité et fondu, résinate manganoplombique précipité et fondu. Ces produits diffèrent d'une part par le mode de production, d'autre part, par le mode d'emploi et la solubilité. Pour obtenir des résinates fondus, on introduit les composés de plomb ou de manganèse, en chauffant continuellement et élevant la température jusqu'à production de réaction caractérisée d'abord par un fort épaissement et ensuite par une plus grande fluidification ; on abandonne le produit obtenu au refroidissement.

Les résinates précipités exigent un mode opératoire plus long, consistant dans la dissolution de la résine dans une lessive alcaline, d'autre part dissolvant dans l'eau les quantités nécessaires de sels de plomb et de manganèse et mélangeant les deux solutions, d'où se précipite le nouveau composé. On lave ce dernier à plusieurs reprises avec de l'eau pour en retirer les matières étrangères, on le passe au filtre-pressé, sèche et pulvérise s'il y a lieu. Non seulement ce procédé est plus pénible, mais par le matériel nécessaire, le prix de revient se trouve sensiblement élevé.

La différence au point de vue de l'emploi des deux espèces de résinates, consiste en ce que le produit fondu exige pour sa dissolution une température plus élevée, tandis que le produit précipité se dissout facilement et rapidement à froid. Toutefois dans l'essence de térébenthine, le produit fondu se dissout s'il a été pulvérisé à froid, bien qu'il soit plus facile de le chauffer d'abord avec une partie du dissolvant et, ajouter ensuite le reste.

Les résinates de plomb et de manganèse précipités sont exceptionnellement tout à fait solubles dans l'essence de térébenthine ; c'est pourquoi on les fait rentrer plus rarement dans la composition des siccatifs.

#### **Préparation du résinate de plomb par fusion. —**

On fond dans une chaudière convenable 150 kilogrammes de résine jusqu'à ce qu'elle devienne bien fluide et puis on introduit petit à petit 18 kilogrammes de litharge finement pulvérisée ; en agitant continuellement.

Cette agitation doit absolument être continuée sans quoi la litharge par suite de sa densité élevée, se dépose au fond. Si on n'observe pas cette recommandation, d'une part l'oxyde de plomb sera *brûlé* dans le fond de la chaudière, d'autre part la combinaison avec la résine sera imparfaite et le produit obtenu de qualité inférieure. Il faut continuer l'agitation jusqu'à combinaison complète de l'oxyde de plomb avec la résine. Alors on l'abandonne au refroidissement, après l'avoir coulé préalablement dans des récipients.

Le produit obtenu ne diffère de la résine primitive que par une coloration plus foncée.

#### **Préparation du résinate double de plomb et de manganèse par fusion. —** Ce produit est probablement

demandé par quelques industriels seulement, bien que son emploi soit moins rationnel que celui des composés simples de plomb ou de manganèse. De plus en se servant de l'un des composés décrits plus haut, on peut ultérieurement additionner le vernis soit d'un composé plombique, soit d'un composé manganique ; alors il y a remplacement partiel du composé employé à l'origine par celui qu'on a additionné. Dans la préparation du résinate double, on peut obtenir un composé où prédomine à volonté, soit le plomb soit le manganèse, suivant qu'on a employé plus de l'un ou de l'autre de ces composés.

Le procédé est exactement semblable à celui décrit pour les composés simples de plomb ou de manganèse ; mais dans tous les cas il faut introduire d'abord le composé de plomb, puis celui de manganèse. Un bon résultat est obtenu avec 150 kilogrammes de résine, 6 kilogrammes de litharge pulvérisée et 2 kilogrammes de bioxyde de manganèse ou 150 kilogrammes de résine, 1 kilogramme de litharge et à 4 à 5 kilogrammes de bioxyde de manganèse.

**Préparation de résinates par précipitation.** — Le procédé de préparation par précipitation repose sur le traitement de solutions aqueuses de résinates alcalins par une solution d'un sel métallique.

**Résinate de plomb précipité.** — On introduit dans une chaudière, 200 kilogrammes de colophane avec 320 kilogrammes d'eau et 30 kilogrammes de soude caustique à 77 % et on fait bouillir jusqu'à obtention d'une solution claire de savon de résine. D'autre part, on dissout 200 kilogrammes d'acétate de plomb dans 840 ki-

logrammes d'eau à 100° C. et on y ajoute la solution du savon de résine, ce qui détermine la précipitation de masses visqueuses de résinate de plomb. On le filtre, lave et sèche. Les données ci-dessus ne présentent qu'un caractère général à titre d'exemple ; la résine n'est pas aussi facilement et rapidement saponifiée, parce que la résine fond dans la lessive bouillante, avant d'être saponifiée. Pour cela, on pulvérise préalablement la résine et l'introduit dans la lessive bouillante petit à petit, en brassant continuellement et on n'ajoute une nouvelle fraction qu'après clarification préalable de la liqueur

Une fois la solution de savon obtenue, on laisse refroidir à 50° à 60° C. et la mélange ensuite lentement, en agitant avec la solution également chaude d'acétate de plomb.

Si les deux solutions sont bouillantes, le précipité se produit sous forme de masses collantes, s'agglutinant plus ou moins ensemble et devant être concassé après refroidissement ; si au contraire, on opère avec des solutions tièdes, le précipité se dépose à l'état de poudre fine ; précisément ce qu'on recherche. La solution d'acétate de plomb est trouble, si on se sert d'eau ordinaire, par suite des substances minérales qui y sont contenues ; aussi doit-on laisser reposer cette solution, ou mieux la filtrer, ce qui est plus rapide.

Si on se sert d'une solution trouble d'acétate de plomb les produits insolubles resteront dans le résinate de plomb obtenu et ce dernier sera incomplètement soluble. Ainsi qu'on le voit, des détails secondaires, peuvent influencer sensiblement la qualité du produit final.

**Oléates métalliques.** — Les oléates métalliques ont été depuis longtemps utilisés dans l'industrie des laques et vernis et c'est sur leur emploi qu'était fondée la préparation du vernis à l'huile de lin et particulièrement celle des siccatifs rapides de l'huile de lin. Dans la fabrication des vernis à l'huile de lin, avec les composés de plomb et de manganèse, une partie de ces derniers se combine à l'acide oléique combinaison se redissolvant dans l'huile de lin. Dans la préparation du siccatif, on chauffe relativement peu d'huile de lin avec une proportion élevée de composés de plomb ou de manganèse, et alors la totalité de l'acide oléique entre en combinaison ; on obtient une masse solide ou presque solide.

Cette masse est l'oléate, qu'on peut facilement dissoudre dans l'huile de lin et l'essence de térébenthine. Les oléates métalliques peuvent par conséquent être facilement produits par chauffage d'huile de lin avec de la litharge ou des composés manganiques.

**Préparation de l'oléate de plomb par fusion ou chauffage.** — On chauffe dans une chaudière 7 parties d'huile de lin avec 2 parties de litharge (pulvérisée) et une quantité égale de minium, en prenant note que la capacité de la chaudière doit-être au moins cinq fois plus grande que le volume du contenu. On continue le chauffage jusqu'à ce que la coloration rouge ait disparu et soit remplacée par une coloration brun foncé : dans ce procédé la masse mousse et exhale des vapeurs malsaines. Lorsque la formation de l'oléate a eu lieu, une prise d'essai portée sur une plaque de verre devient par refroidissement dure et cassante (bien qu'à 15° R. il soit encore un peu grassex) et coulée en couche mince transparente. Si on

ne constate pas ces caractères, il faut poursuivre le chauffage.

La litharge et le minium peuvent être employés en proportion variable et il y a lieu de remarquer que le minium produit toujours une coloration plus foncée que la litharge. L'un des deux oxydes de plomb peut en totalité ou en partie être remplacé par de l'acétate de plomb fondu exempt d'eau.

**Préparation des oléates par précipitation.** — On prépare d'abord un savon d'huile de lin en chauffant 100 kilogrammes d'huile de lin avec une lessive de soude (15 kilogrammes Na OH et 150 kilogrammes à 225 kilogrammes d'eau et remplaçant au fur et à mesure l'eau évaporée. Lorsque la solution savonneuse est parfaitement limpide, on la précipite par une solution d'acétate de plomb (60 kilogrammes de sel dans 150 à 200 kilogrammes d'eau) petit à petit, lave le précipité d'oléate de plomb et finalement le sèche.

#### PEINTURES A LA CÉRUSE ET PEINTURES AU BLANC DE ZINC

La pratique professionnelle prouve que pour les peintures exposées, l'oxyde de zinc n'a pas tout à fait la solidité du carbonate de plomb et que ce dernier a un pouvoir d'opacité supérieur à fluidité égale. Ces qualités de la céruse tiennent, comme nous l'avons vu, à des conditions spéciales d'ordre chimique et moléculaire.

Un jour viendra où telle substance unie à l'oxyde de zinc, ou tel procédé de fabrication ou d'application permettront de lui communiquer des qualités chimiques et

moléculaires semblables. Ce jour-là, la céruse aura vécu dans l'industrie de la peinture en bâtiment et nous serons débarrassés d'un produit gênant.

Des expériences comparatives ont été entreprises depuis quelques années, sur des murailles de l'Institut Pasteur avec le blanc de plomb et le blanc de zinc ; il convient d'attendre encore pour porter un jugement sur les résultats.

#### SUCCÉDANÉS DE LA CÉRUSE

Depuis que l'on connaît les propriétés physiologiques de la céruse, on a indiqué des succédanés de ce produit. Depuis la promulgation du décret précédent surtout, le nombre des brevets est considérable. Aucun des produits proposés pour la remplacer n'a donné entière satisfaction.

Actuellement, les deux substances les plus employées sont le *lithopone* et le *sulfure de zinc*. On fait également usage de mélanges de sels de plomb plus ou moins complexes, avec ou sans sulfate de baryum.

*Le sulfate de baryte naturel*, produit inerte, ne s'emploie que mélangé à la céruse, seul il ne couvre pas.

*Le sulfate de baryte artificiel*, s'emploie aussi avec la céruse, et ne peut être employé seul. Il n'est pas fixe.

*Le lithopone* (sulfure de zinc et sulfate de baryte) dont on parle beaucoup et que l'Allemagne exporte passablement en France surtout depuis le vote de suppression de la céruse est une double décomposition entre le sulfure de baryum et le sulfate de zinc. Il ne serait pas totalement inoffensif et demande la litharge comme siccatif ; celle-ci se transformerait, au contact du sulfate de zinc en sulfure

de plomb. L'enquête de la Chambre syndicale des peintres en bâtiments de Lyon déclare que les meilleurs blancs lithopones contiennent de la céruse (Thibaut). Le lithopone semble cependant être employé dans divers cas avec succès mais il couvre moins et son sulfure de zinc tend à décomposer l'huile. Il ne s'applique pas sur le fer, qu'il oxyde.

Ce produit peut contenir des proportions variables de zinc (22 et 30 % d'après M. Expert Bezançon).

**Blanc de plomb inoffensif. Procédé H. Dodé et L. Dodé.** — Dans une capsule, on place 5 kilogrammes de plomb et on introduit la capsule dans un four chauffé à une température modérée jusqu'à ce que le plomb soit oxydé complètement ; arrivé à cet état, on ajoute à l'oxyde de plomb, 25 % de kaolin, de sable, de cryolithe, etc. puis on fait passer le mélange dans un creuset approprié afin de le porter à une température de 700 à 800° jusqu'à ce que l'on obtienne, la fusion complète du mélange.

Ce mélange en fusion forme une combinaison qui est ensuite coulée dans un réfrigérant ou sur plaque.

Le produit refroidi a un aspect vitreux ; il est ensuite pilé et broyé à l'aide de machines spéciales et on obtient ainsi un beau blanc de plomb, qui est ensuite traité, en vue de son emploi, de la même façon que la céruse.

Le blanc de plomb ainsi obtenu, résiste, paraît-il beaucoup mieux que la céruse ordinaire aux agents atmosphériques et est moins toxique.

**Composition destinée à remplacer la céruse dans la préparation des peintures.** — (Von Reinolts, brevet n° 295 236 du 13 déc. 1899). Cette nouvelle préparation ou composition consiste, dans sa forme la plus avanta-

geuse, en une combinaison de plomb ( $\text{CO}^3\text{Pb}$ ), de sulfate de plomb, d'oxyde de zinc, de sulfate de calcium et de carbonate de calcium.

Ces matières sont mélangées ensemble dans des proportions à peu près équivalentes, bien que le mélange en proportions variées permette d'obtenir plus ou moins le résultat cherché, et le composé est broyé entièrement dans l'huile, de manière à former une pâte épaisse. L'affinité chimique qui existe entre les divers ingrédients est telle que la préparation ou composition peut convenir pour remplacer, dans la peinture, la céruse pure ( $\text{CO}^3\text{Pb}$ ), seule ou mélangée à d'autres matières colorantes. L'emploi du sulfate de calcium et du carbonate de calcium neutralise les résidus acides du carbonate et du sulfate de plomb et diminue le pouvoir toxique de toute la composition, lorsqu'elle est employée comme enduit en peinture. On peut également obtenir des résultats assez avantageux avec un composé analogue dans lequel on aurait supprimé, soit le sulfate de calcium, soit le carbonate de calcium. Cette nouvelle composition résiste mieux que la céruse pure à l'action de l'hydrogène sulfuré ou autres corps atmosphériques ou gazeux exerçant une action sur le blanc de céruse. Elle rend à peu près les mêmes services que la céruse et possède de grandes propriétés de revêtement.

---

## CHAPITRE IX

### ACÉTATE DE PLOMB

ACÉTATE NEUTRE DE PLOMB ( $C^2H^3O^3$ ) $^2Pb, 3H^2O$ .

L'acétate neutre de plomb se désigne dans le commerce sous les noms de *Sel de Saturne*, *sucré de Saturne*, *sucré de Saturne blanc*.

### PRÉPARATION

**1<sup>o</sup> Procédé à la litharge.** — a) Dans une chaudière plombée à l'intérieur, d'une capacité de 1 000 litres et munie d'un agitateur mécanique, on met 575 kilogrammes d'acide acétique à 7° B. On met l'agitateur en mouvement et on ajoute peu à peu 326 kilogrammes de litharge. Cette introduction doit se faire de la manière suivante : 10 kilogrammes par 5 minutes pendant la première heure, et 20 kilogrammes par 5 minutes pendant la seconde heure. La combinaison dégage de la chaleur ; c'est pourquoi il faut aller lentement en commençant afin d'éviter le dégagement des vapeurs acétiques qui appauvrissent le liquide.

En adoptant la disposition de la chaudière (fig. 18), le couvercle N qui est bombé et porte des rainures en hélice, offre une surface énorme de refroidissement à l'air. L'acide acétique volatilisé se condense en grande partie et retombe dans la chaudière. Les portions non condensées passent par le tube O dans une cheminée en tôle plombée T, où elles se condensent complètement, grâce à la grande surface refroidissante de l'air.

Lorsque toute la litharge a été introduite, on commence à chauffer, tout en remuant constamment la masse

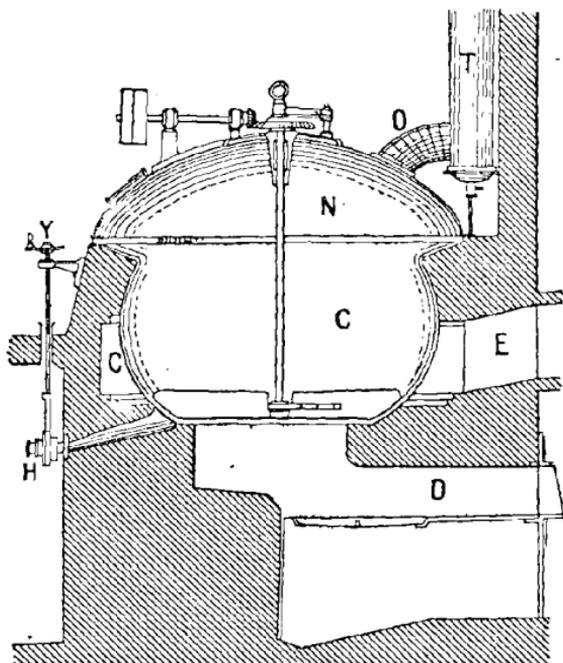


Fig. 18. — Préparation de l'acétate neutre de plomb (d'après Villon).  
(Procédé à la litharge.)

On maintient la température jusqu'à ce que toute la litharge soit dissoute, sauf quelques impuretés.

On souleure alors la solution par le trou d'homme H, dont on manœuvre la vanne par la roue à main Y, dans des bacs d'évaporation en tôle plombée, ayant 3 mètres de longueur, 3 mètres de largeur et 30 centimètres de profondeur. On l'évapore jusqu'à ce qu'elle marque 42°B et on l'envoie dans des bacs de cristallisation, en tôle ver-

nie ou en grès. Les cristaux obtenus sont égouttés à la turbine et séchés à l'étuve.

Pendant l'évaporation, on doit maintenir les solutions acides pour empêcher la formation de sels basiques.

Les eaux-mères sont reprises, évaporées à 50° et mises à cristalliser. L'acétate que l'on obtient de cette seconde cristallisation est moins blanc que le premier. On le fait dissoudre dans son poids d'eau bouillante, on y ajoute 0,5 à 1 % d'acide nitrique qui détermine un précipité granulaire et bleuâtre, tandis que la liqueur prend une teinte plus rougeâtre.

On ajoute 1 % de charbon animal, et la solution est passée bouillante sur un filtre renfermant du charbon animal en grains. A sa sortie du filtre, elle est envoyée aux bacs d'évaporation et de cristallisation, comme la première fois. Les cristaux obtenus par cette seconde cristallisation sont aussi blancs que les premiers.

Avec la quantité de litharge indiquée ci-dessus on obtient 480 à 500 kilogrammes d'acétate.

Les eaux-mères qui ne cristallisent plus, sont étendues d'eau et décomposées par le carbonate de soude. Il se forme ainsi du carbonate de plomb qui sert à saturer de nouveau l'acide acétique, et de l'acétate de soude qui reste en solution (d'après Villon, 67).

b) On peut encore préparer avantageusement l'acétate de plomb en procédant de la façon suivante :

On remplit une bassine en fer plombé jusqu'au tiers environ avec la moitié de l'acide acétique nécessaire (acide à 30 %, 6° B), on chauffe jusqu'à faible ébullition et à l'aide d'un tamis, on introduit la litharge sous forme de bouillie fine, tout en agitant constamment. Puis on fait bouillir pendant quelques minutes à l'aide d'un jet de va-

peur ; la litharge se dissout très vite et complètement et l'on obtient ainsi une solution laiteuse concentrée d'acétate basique de plomb. Pour la transformer en acétate neutre, on ajoute une quantité d'acide acétique égale à celle qui a servi primitivement et on agite pendant quelque temps. De cette façon, la perte en acide acétique est insignifiante. On reconnaît que l'acétate basique est totalement transformé en sel neutre à l'aide de la réaction de Pfundt.

On se sert d'une solution à 5 % de chlorure mercurique : dès que quelques gouttes de cette solution ne donnent plus de précipité avec la solution plombique, c'est que la transformation en sel neutre est effectuée ; on ajoutera donc de l'acide acétique jusqu'à ce que l'on ait atteint ce point.

**2° Procédé au plomb métallique.** — Cette méthode est surtout en vigueur dans les fabriques étrangères.

Une série de colonnes en bois de 4 mètres de hauteur sur 0<sup>m</sup>,80 de côté sont remplies de feuilles ou de plaques de plomb. Elles reposent simplement sur un plateau de bois portant des rainures aboutissant à un même conduit de plomb, au-dessus duquel se trouve un réservoir. Elles sont fermées, à la partie supérieure, par un couvercle en tôle plombée reposant dans une gorge pratiquée à cet effet et remplie d'eau, de manière à former joint hydraulique.

Un tuyau en plomb amène l'acide acétique d'un réservoir supérieur à toute ces colonnes, au moyen de tuyaux secondaires aboutissant à une cuve plate en plomb, percée de trous, reposant sur trois tasseaux en bois, fixés au haut de la colonne.

De la partie supérieure de chaque colonne part un tuyau

en plomb aboutissant à une conduite générale en communication avec un aspirateur à vapeur.

Enfin, une pompe et sa tuyauterie en plomb permettent d'élever le liquide du réservoir inférieur au réservoir supérieur. A la partie inférieure de chaque colonne aboutissent des tuyaux amenant la vapeur d'un générateur.

Voici comment fonctionnent ces appareils :

Au commencement de la journée, on ouvre les tuyaux de vapeur, placés à la partie inférieure, pour humecter et échauffer la masse de plomb. Après 15 minutes, on arrête la vapeur et l'on fait écouler lentement l'acide acétique chauffé à 40°. Pendant ce temps, l'aspirateur à vapeur fait circuler de l'air dans chaque colonne, de bas en haut, avec une allure modérée.

L'écoulement de l'acide acétique est réglé à raison de 25 litres à l'heure.

Avec dix colonnes de ce genre, on fait donc écouler  $25 \times 10 = 250$  litres à l'heure, soit  $250 \times 12 = 3000$  litres par jour. Le réservoir inférieur contient 600 litres d'acide, qui repasse cinq fois sur le plomb pour être saturé. Après l'évaporation de la solution acidulée, on produit 500 kilogrammes d'acétate de plomb, avec une dépense de 300 kilogrammes de plomb.

Des essais ont été tentés, dans le but d'activer l'oxydation du plomb dans les colonnes ci-dessus. L'acide acétique bouillant, provenant du réservoir supérieur, dans lequel circule un serpentín de vapeur en plomb, n'a pas donné les résultats attendus. Il y a une perte assez notable d'acide acétique dont les vapeurs sont entraînées par l'air. On est obligé de faire passer celui-ci dans un condenseur tubulaire, en plomb, convenablement refroidi, mais la déperdition est encore de 4 à 5 %.

En se servant d'air chaud, le même inconvénient se produit. Mais on peut l'éviter en faisant passer alternati-

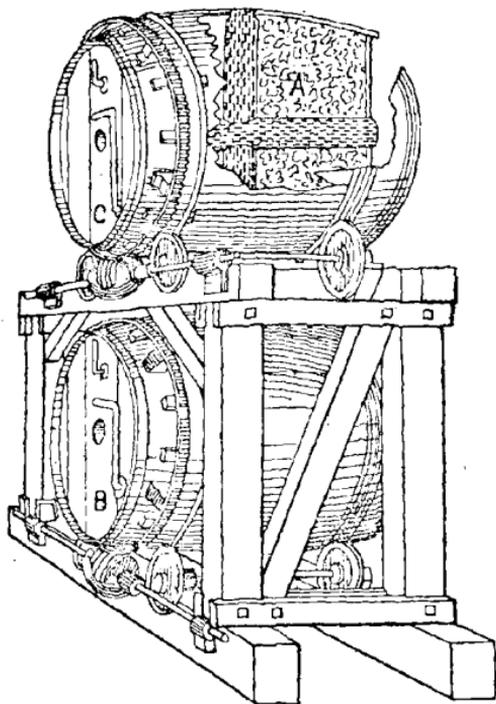


Fig. 19. — Préparation de l'acétate neutre de plomb au moyen des tonneaux tournants.

vement l'air et l'acide acétique. Pendant un quart d'heure, on envoie de l'air chaud; le quart d'heure suivant, l'acide coule de haut en bas, en dissolvant l'oxyde formé à la surface du plomb; pendant les 15 minutes qui suivent, on ne fait passer ni air, ni acide; puis on recommence cette suite d'opérations dans le même ordre. Un dispositif mécanique très simple permet d'obtenir aisément ces changements de marche sans aucune surveillance. Avec de l'air chauffé et de l'acide chaud, on peut produire avec les 10 colonnes, environ 800 kilogrammes d'acétate de plomb par jour.

Un autre moyen de fabriquer l'acétate de plomb avec le plomb métallique consiste à employer des tonneaux tournants, du système Agobet (fig. 19), comme ceux dont on se sert dans la fabrication de l'acide acétique et à remplacer

les copeaux de bois par les lamelles de plomb et le liquide alcoolique par de l'acide acétique. La conduite de l'opération est absolument la même que si l'on fabriquait du vinaigre (d'après Villon, 67).

**3° Procédé électrolytique.** — On électrolyse dans une cuve à cloisons poreuses, une solution d'azotate de sodium. Les électrodes sont formées par des lames de plomb perforées. Dans les compartiments négatifs, il se forme de la soude caustique et, dans les compartiments positifs, de l'azotate de plomb. On réunit les liquides des deux compartiments ; il se forme de l'azotate de sodium et de l'oxyde de plomb qui se précipite. On passe au filtre-pressé, pour séparer l'azotate de sodium qui retourne à l'électrolyseur, tandis que l'oxyde de plomb lavé et essoré est dissous dans l'acide acétique. Il n'y a que les plaques de plomb, placées dans les compartiments positifs, qui s'usent ; lorsqu'elles sont très endommagées, on renverse le courant pour dissoudre les plaques négatives qui sont devenues positives. Après leur usure, on change toutes les plaques à la fois.

**4° Procédé au sulfate de plomb.** — On utilise souvent le sulfate de plomb, résidu encombrant que l'on produit en grandes quantités dans la préparation de l'acétate d'alumine. On a songé à l'utiliser en le transformant en acétate de plomb par une double décomposition avec l'acétate de calcium.

Dans une chaudière munie d'un agitateur, on met 600 litres d'eau que l'on porte à l'ébullition. On y fait dissoudre 260 kilogrammes d'acétate de chaux et on y ajoute,

par 20 kilogrammes à la fois, 500 kilogrammes de sulfate de plomb.

Après une ébullition d'une heure, la réaction est complète, la masse est aussitôt passée au filtre-pressé pour séparer le sulfate de calcium. Celui-ci est lavé avec 50 litres d'eau bouillante qui sont ensuite réunis à la solution principale ; on évapore le tout au degré voulu et on fait cristalliser.

**Procédé Schmidt**, (brevet français, 265 186 du 19 mars 1897). On soumet le métal à traiter dans des appareils appropriés à l'action alternative de l'oxygène et de l'acide acétique. Celui-ci se combine à l'oxyde, il est avantageux d'employer deux récipients distincts, contenant le métal, dans lesquels l'oxydation et la dissolution de l'oxyde est effectuée, d'une façon alternative en chassant la solution d'acide acétique de l'un des récipients dans l'autre, au moyen d'une pompe tandis que l'oxygène entre par un tuyau spécial dans le récipient débarrassé d'acide acétique.

**Propriétés. Usages.** — L'acétate de plomb est un sel blanc, à cristaux transparents, légèrement efflorescents ; ils ont une saveur sucrée et en même temps astringente : ils laissent un arrière-goût métallique et désagréable.

Ils sont solubles dans 1 p.  $\frac{1}{2}$  d'eau froide et 8 parties d'alcool. La solution rougit le papier de tournesol. Elle est très légèrement décomposée par l'acide carbonique de l'air avec formation de carbonate de plomb.

L'acide acétique, mis en liberté, s'oppose à une décomposition bien avancée ; mais le sel effleuré est quelquefois assez profondément altéré.

Sous l'influence de la chaleur, l'acétate de plomb fond dans son eau de cristallisation vers  $75^{\circ}$ ; au-dessus de  $100^{\circ}$ , il perd de l'eau et un peu d'acide : il se transforme alors en une masse blanche et poreuse de tétracétate triplombique. Vers  $280^{\circ}$ , il fond de nouveau ; à une température un peu supérieure, il est complètement décomposé ; il se dégage de l'anhydride carbonique et de l'acétone ; comme résidu, on obtient du plomb extrêmement divisé.

L'ammoniaque ne précipite pas l'acétate de plomb, cependant si l'on en ajoute un excès, il se dépose du monoacétate triplombique.

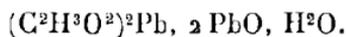
La solution aqueuse d'acétate de plomb dissout la litharge en produisant des acétates basiques ; cette dissolution est presque instantanée.

L'acétate neutre est employé dans l'industrie de la toile peinte pour fixer l'acide chromique (jaune de chrome) et pour la préparation de l'acétate d'aluminium.

En médecine, on l'utilise comme astringent et résolutif.

#### ACÉTATE BASIQUE DE PLOMB

Parmi tous les acétates basiques de plomb, un seul a quelque utilité industrielle, c'est l'acétate triplombique ou *extrait de Saturne* :



**Préparation.** — On se sert de l'acide acétique du commerce à 30 % et d'une bouillie de litharge que l'on fait passer à travers un tamis très fin (n° 120).

Dans une bassine de 300 litres, on introduit 70 kilo-

grammes d'acide acétique à 30 % et on chauffe jusque vers 90°, puis on règle l'arrivée de la vapeur de façon que la température reste supérieure à 70°. Le tamis (n° 120) est placé au-dessus de la bassine, on fait passer à travers ce tamis une quantité de bouillie de litharge correspondant à 120 kilogrammes de litharge sèche. On ajoute de l'eau chaude à la bouillie qui se trouve dans le tamis de façon à la faire passer plus vite, car la réussite de l'opération dépend surtout de la rapidité avec laquelle on a introduit la litharge dans l'acide acétique. L'emploi d'un tamis fin est indispensable; si l'on néglige cette précaution, on voit inévitablement se former des grumeaux très durs qui se refusent à toute réaction ultérieure. Il faut également avoir soin d'agiter constamment pour empêcher que la litharge se dépose dans la bassine. Si l'opération est bien conduite, on voit peu à peu la masse rougeâtre s'épaissir et devenir tout à fait blanche.

On continue à remuer énergiquement en ajoutant, s'il le faut, de l'eau chaude. Il faut toujours faire en sorte que la température ne s'élève ou ne s'abaisse pas trop, sinon la réaction s'arrêterait et l'acétate basique formé retiendrait de la litharge non transformée. Dès que la masse cesse de s'épaissir davantage, on recouvre la bassine avec un couvercle de bois et on laisse reposer pendant 12 heures. Si l'on a bien réussi l'opération, on obtient une masse blanche, très douce au toucher et dans laquelle on n'aperçoit ni grumeaux, ni litharge transformée.

Cet acétate basique répond à peu près à la formule  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ,  $^3\text{Pb}(\text{OH})_2$ , il est presque complètement soluble dans une quantité d'eau suffisante.

**Extrait de Saturne liquide.** — On l'obtient encore en chauffant ensemble dans une terrine au bain-marie :

Acétate de plomb crist. . . . .	300
Eau distillée . . . . .	800
Litharge . . . . .	100

Quand la litharge est dissoute et que la liqueur marque 34 à 35° B. ( $D = 1,32$ ), on laisse déposer, on filtre et on met en flacons. Le bain-marie n'est pas indispensable ; mais quand on se sert d'une bassine en cuivre, il faut ajouter de la grenaille de plomb pour éviter que l'extrait de saturne n'ait une couleur verte.

On peut encore le préparer à froid en mettant seulement la quantité d'eau nécessaire, et agitant de temps en temps.

C'est une dissolution d'acétate de plomb tribasique, avec un peu d'acétate neutre et d'acétate sexbasique.

Il est très employé en médecine.

La *lotion de Goulard* (eau végéto-minérale), est préparée en versant 16 grammes d'extrait de saturne dans 1 litre d'eau distillée et 64 grammes d'eau-de-vie à 58°7.

L'eau blanche s'obtient en dissolvant 20 grammes d'extrait de saturne dans 980 parties d'eau.

**Pyrolignite de plomb.** — Ce pyrolignite est un mélange d'acétate neutre et d'acétates basiques de plomb. Il est désigné dans les ateliers sous le nom de *sucré de saturne brun*.

On l'obtient en saturant avec de la litharge l'acide pyroligneux. On opère dans une chaudière en tôle plombée à l'intérieur, d'une capacité de 800 litres, dans laquelle on

met 500 litres d'acide pyroligneux à 3° B, c'est-à-dire renfermant 6,5 % d'acide pur. On ajoute peu à peu 550 grammes de litharge en agitant constamment. L'introduction de l'oxyde plombique doit se faire en une heure ; au bout de ce temps, on chauffe pour terminer la réaction.

On obtient ainsi une solution jaune brunâtre, que l'on évapore dans une chaudière plate jusqu'à 48° B en la débarrassant par despumation de ses impuretés goudronneuses. La liqueur, versée dans des cristallisoirs en terre vernissée, en grès ou en tôle émaillée, munis d'agitateurs mécaniques qui remuent constamment le liquide, se prend en une masse amorphe de couleur jaune.

On peut encore obtenir le pyrolignite de plomb par l'action de l'acide pyroligneux et de l'air sur le plomb métallique, ou bien par double décomposition entre le pyrolignite de calcium et le sulfate de plomb.

Le *sucre de Saturne brun* est très avide d'humidité et doit se conserver à l'abri de l'air. Il est très employé en teinture pour la fabrication des mordants acétates et dans la préparation des jaunes de chrome.

**Régénération industrielle de l'acétate de plomb des boues résiduaires du sulfate de plomb** (d'après Beltzer, 7, a, b). — Les boues de sulfate de plomb constituent dans certaines industries des résidus dont la valeur commerciale est très minime. Aussi a-t-on cherché à les transformer par des méthodes pratiques faciles et économiques en produits plombiques dont la valeur marchande est cotée couramment.

L'un de ces produits, l'acétate de plomb est très em-

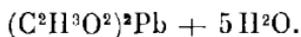
ployé dans la fabrication des acétates d'alumine en particulier et en général, pour la production des mordants d'alumine blancs purs et exempts de fer, servant dans la teinture des cotons.

Ces mordants s'obtiennent en général par double décomposition entre un alun et l'acétate de plomb (sel de saturne).

Le sulfate de plomb se dépose pendant la réaction. La quantité de résidus de sulfate de plomb est très élevée ; elle est en moyenne de 180 kilogrammes pour 220 kilogrammes d'acétate de plomb entrant en fabrication.

Une autre industrie, celle de l'acide sulfurique donne encore lieu à une petite production de boues de sulfate de plomb très acides, retirées des chambres, mais comparativement à l'industrie des mordants, la production dans ce second cas est plus restreinte.

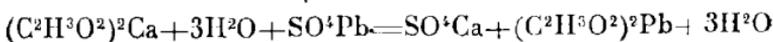
**Méthodes de régénération.** — Dans les méthodes qui vont suivre, pour obtenir un acétate de plomb propre à la préparation des mordants, il faudra s'attacher à préparer un produit exempt de fer et répondant à la formule.



c'est-à-dire neutre, ou tout au moins plutôt légèrement basique qu'acide.

*1<sup>re</sup> méthode.* — La plus simple, celle qui se présente d'abord à l'esprit, est basée sur la double décomposition entre l'acétate de calcium du commerce et les boues de sulfate de plomb.

D'après la réaction théorique :

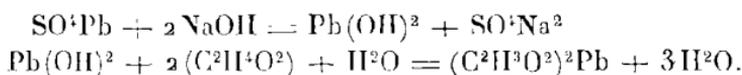


On introduit dans un autoclave à agitateur mécanique une solution d'acétate de calcium du commerce contenant par litre d'eau environ 180 kilogrammes d'acétate de calcium cristallisé  $(C^2H^3O^2)^2 Ca + H^2O = 176$  ; puis on introduit en agitant fortement 500 kilogrammes de boue de sulfate de plomb, contenant environ 300 kilogrammes de sulfate de plomb, soit 60 % ; on introduit la vapeur et on met l'appareil en pression, tout en continuant l'agitation énergique. Lorsque la pression a atteint 2 kilogrammes environ, on passe au filtre-presse et on recueille d'une part l'acétate de plomb en dissolution et le sulfate de chaux insoluble retenu dans le filtre-presse, est le résidu de la fabrication.

Cette méthode ne donne malheureusement pas de très bons résultats au point de vue des rendements : 1° la réaction n'est pas complète, et 2° au moment du filtrage, il se produit une réaction inverse qui reprécipite une certaine quantité de sulfate de plomb, de sorte que finalement, on obtient toujours un acétate de plomb plus ou moins mélangé d'acétate de chaux ; de plus, les résidus de sulfate de chaux obtenus, contiennent encore une certaine quantité de sulfate de plomb, non transformé, ou reprécipité par la réaction inverse.

2° *méthode.* — Une seconde méthode, assez simple également, consiste à attaquer dans un autoclave analogue au précédent, le sulfate de plomb par une solution de soude caustique, pour former de l'oxyde de plomb  $PbO$  ou de l'hydrate  $Pb(OH)^2$  insolubles. On filtre : la solution de sulfate de soude obtenue peut être concentrée de façon à obtenir le sulfate de soude cristallisé (produit résidu coté) et l'oxyde de plomb recueilli est mis à digérer dans l'acide acétique pour former l'acétate.

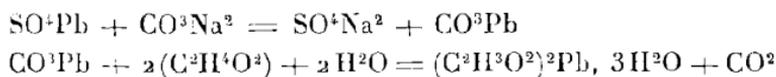
Les réactions théoriques sont les suivantes :



Le gros inconvénient de cette méthode réside dans la formation du plombite de soude qu'il est difficile d'éviter ; par cette réaction une partie du plomb passe donc dans les solutions de sulfate de soude et est perdue, de plus l'emploi des lessives de soude caustique rend le prix des matières premières assez onéreux au point de vue économie de la méthode, enfin il est difficile de débarrasser l'oxyde de plomb obtenu des dernières traces de solution de sulfate de soude, de sorte que dans l'opération de la digestion dans l'acide acétique, il se forme une réaction secondaire qui précipite encore un peu de sulfate de plomb.

*3<sup>e</sup> méthode.* — Elle consiste à attaquer les boues de sulfate de plomb dans l'autoclave à agitateur, par une solution de sel Solvay. Il se forme du carbonate du plomb insoluble et du sulfate de soude. On filtre, et le carbonate de plomb bien lavé et filtré, est attaqué à chaud par l'acide acétique, l'acide carbonique se dégage et il se forme de l'acétate de plomb.

Les réactions sont les suivantes :



A beaucoup de points de vue, cette méthode est excellente : elle permet d'obtenir des produits exempts de fer et les rendements sont des meilleurs, mais l'attaque du carbonate de plomb par l'acide acétique offre de sérieux inconvénients. A chaque instant il se reforme un préci-

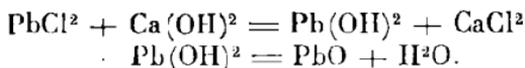
pité de carbonate de plomb dû au dégagement de l'acide carbonique dans l'intérieur de la solution d'acétate formé.

4° *méthode.* — Cette méthode nécessite trois opérations.

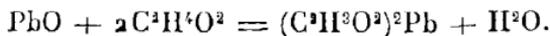
1° On fait bouillir sous pression, dans l'autoclave à agitateur mécanique, une solution concentrée de chlorure de calcium en excès, légèrement acidifiée, on introduit la boue de sulfate de plomb en ayant soin de la maintenir constamment en émulsion dans la liqueur par une agitation énergique. Il se forme du sulfate de calcium, en partie insoluble et du chlorure de plomb qui se dissout. Lorsque la réaction est terminée, et qu'une prise d'essai rapidement filtrée ne contient plus de sulfate de plomb en quantité appréciable d'après l'examen du résidu déposé sur le filtre, on passe la liqueur au filtre-pressé. La solution bouillante de chlorure de plomb retourne dans un second autoclave malaxeur analogue au précédent et le dépôt filtré de sulfate de chaux résiduaire est rejeté après un lavage à l'eau bouillante.



2° La liqueur bouillante de chlorure de plomb, est précipitée par un lait de chaux concentré, on obtient ainsi l'hydrate de plomb  $\text{Pb}(\text{OH})^2$  mélangé d'oxyde ( $\text{PbO}$ ) après ébullition



3° L'oxyde de plomb recueilli, filtré et lavé est mis à digérer dans l'acide acétique commercial à 40 %  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ , on obtient alors la solution d'acétate neutre de plomb.

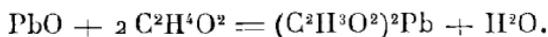


Cette méthode serait excellente, si elle n'exigeait pas un supplément d'opérations qui augmente la main-d'œuvre; de plus pour qu'elle réussisse, on est obligé d'opérer la première réaction avec des solutions légèrement acides, ce qui nécessite une garniture de plomb à l'intérieur du premier autoclave d'attaque.

5<sup>e</sup> méthode. — Cette méthode à laquelle on peut certainement donner la préférence, comme réalisant la simplicité de traitement, le bon rendement industriel en même temps que le résultat économique, consiste à attaquer directement les boues de sulfate de plomb maintenues en émulsion dans l'eau bouillante par l'agitateur de l'autoclave, avec un lait de chaux éteinte. Il se forme, dans ces conditions de l'oxyde de plomb PbO, accompagné de sulfate de chaux SO<sup>4</sup> Ca, suivant la réaction :



On passe au filtre-pressé et après plusieurs lavages à l'eau sur le filtre-pressé même, on met digérer les boues d'oxyde de plomb mélangées au sulfate de chaux dans l'acide acétique commercial. Il se forme de l'acétate de plomb soluble que l'on filtre, pour le séparer du sulfate de chaux insoluble, suivant la réaction :



Le seul inconvénient de cette méthode qui exige d'opérer avec certaines précautions que nous verrons plus loin, réside dans les difficultés d'obtenir un produit absolument exempt de fer, mais celui tel qu'on l'obtient peut déjà donner de bons résultats dans la pratique et il convient parfaitement pour la préparation des mordants.

**Marche de l'opération.** — Les boues du sulfate de

plomb recueillies des cuves à mordants sont imprégnées de sels solubles d'alumine, provenant de la double décomposition; il est donc nécessaire de les débarrasser par des lavages successifs, de tous ces sels, précipitables par de la chaux, et qui pourraient gêner dans les opérations ultérieures de la régénération de l'acétate. On opère ces lavages dans des cuves en tôle, spécialement appropriées et munies d'agitateurs mécaniques.

On emplit la cuve jusqu'au trait de jauge avec de l'eau, puis on introduit par petites portions à la fois, la production totale, soit 300 à 310 kilogrammes de sulfate pendant que l'agitateur est en mouvement. Le sulfate de plomb se délaie dans toute la masse et on laisse déposer; on décante l'eau surnageante et on répète deux ou trois fois cette opération.

Lorsque les eaux de lavage ne précipitent plus par l'ammoniaque, on laisse déposer complètement le sulfate de plomb lavé et exempt de sels d'alumine: on décante les eaux surnageantes une dernière fois. On fait écouler les boues de sulfate, du décanteur dans un réservoir spécial situé au dessous. On dose sur un essai la quantité de sulfate de plomb qu'elle contient après lavages à l'alcool, par la méthode de dessiccation habituelle. On a donc le pour cent de plomb sec obtenu (en général 60 %).

L'attaque par la chaux s'exécute dans un autoclave à agitation mécanique.

La contenance de l'appareil étant environ 2.000 litres, on introduit d'abord, 600 à 700 litres d'eau, puis 300 kilogrammes de boues de sulfate à 60 % de sulfate de plomb, on met l'agitateur en mouvement et on porte à l'ébullition à l'aide d'un barboteur de vapeur.

On introduit ensuite peu à peu 600 à 700 litres d'un

lait de chaux préparé préalablement en faisant foisonner 36 kilogrammes de chaux vive et étendant un volume indiqué ci-dessus.

La réaction a lieu au fur et à mesure, et les liqueurs primitives d'un blanc laiteux, deviennent peu à peu jaune citron, par suite de la formation d'hydrate d'oxyde de plomb. Lorsque tout le lait de chaux est introduit, on ferme l'autoclave, on met l'appareil en pression, et on envoie l'émulsion au filtre-pressé. On lave à grande eau les boues recueillies, composées en majeure partie d'oxyde de plomb et de sulfate de chaux ; elles sont alors prêtes pour la digestion, dans l'acide acétique. Cette opération s'exécute dans un bac de décantation analogue à celui décrit plus haut, garni de plomb à l'intérieur, mais terminé à la partie inférieure par un ajustage à robinet.

On introduit la totalité des boues d'oxyde de plomb, provenant d'une opération, puis on met l'agitateur en mouvement et on fait couler en mince filet, environ 175 kilogrammes d'acide acétique du commerce à 80° Baumé contenant 40 % d'acide acétique. La digestion s'opère normalement, et on passe les liqueurs dans un filtre-pressé approprié où le sulfate de chaux est séparé. Pour éliminer, la petite quantité de fer qui pourrait se dissoudre par suite d'un excès d'acide acétique, on ajoute un peu de litharge vierge aux liqueurs ; de cette façon l'acétate de plomb légèrement acide, se transforme en acétate légèrement basique exempt de fer.

Les liqueurs d'acétates de plomb peuvent alors être réemployées directement pour la préparation des mordants d'alumine.

Le sulfate de chaux bien lavé est rejeté comme résidu de fabrication, et les eaux de lavage sont repassées dans

L'autoclave pour la réaction entre le sulfate de plomb et la chaux.

CALCUL DU PRIX DE REVIENT

180 kg. de sulfate de plomb à 6 fr. <sup>0</sup> / <sub>0</sub> kg .	10 fr. 80
36 » chaux vive à 30 fr. <sup>0</sup> / <sub>0</sub> kg . . .	1 08
175 kg. d'acide acétique à 40 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> 30 f. <sup>0</sup> / <sub>0</sub> kg.	52 50
1 » de litharge vierge à 0 fr. 55 . . .	0 55
Total des matières premières .	<u>64 fr. 93</u>
Main d'œuvre . . . . .	10
Frais généraux, amortissement, etc . . .	5
Total général . . . . .	<u>79 fr. 93</u>

Le prix de revient pour 100 kilogrammes de l'acétate ressort donc dans ces conditions à 40 francs environ au lieu de 70 francs, au cours actuel.

## CHAPITRE X

### ANALYSES. FALSIFICATIONS

#### DOSAGE DU PLOMB DANS SES SELS

Il y a peu de composés de plomb solubles dans l'eau. La plupart de ceux qui sont insolubles, ainsi que l'oxyde de plomb et le plomb métallique sont dissouts dans l'acide azotique étendu. Il faut avoir soin en effet de ne pas faire usage d'acide azotique concentré, car la décomposition et la dissolution seraient incomplètes, parce que l'azotate de plomb étant insoluble dans l'acide azotique concentré, les parties de la substance d'abord attaquées enveloppent le reste et le préservent de l'action ultérieure. Le plus souvent, il n'est pas nécessaire de dissoudre au préalable le composé plombifère dans l'acide azotique, comme nous allons le voir.

On peut doser le plomb soit gravimétriquement (à l'état d'oxyde ou de sulfure, ou de sulfate ou de chromate), soit volumétriquement.

**I. Dosage gravimétrique.** — a) *A l'état d'oxyde.* Ce dosage s'effectue soit par *calcination*, soit par *précipitation*.

Par *calcination*, on dosera par exemple le carbonate et l'azotate de plomb qui laissent directement de l'oxyde quand on les soumet à l'action de la chaleur dans un creuset de porcelaine jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de

perte de poids. L'azotate devra être desséché préalablement avant d'élever la température pour éviter toute décrépitation.

Les sels de plomb à acides organiques pourront être également calcinés directement. Mais il faut, avant de peser, traiter le résidu par de l'acide azotique ou par de l'azotate d'ammonium et peser de nouveau. On transforme ainsi le plomb réduit en azotate et ce sel en oxyde.

b) *À l'état de sulfure.* — Dans la dissolution étendue et acidulée de très peu d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré.

On lave le précipité avec de l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

On le pèse sur un filtre taré, après l'avoir desséché à 100-110°; le sulfure de plomb (PbS) est inaltéré à cette température. Puis on pèse après refroidissement.

Le poids du sulfure de plomb multiplié par 0,866 donne le résultat calculé en plomb.

c) *À l'état de sulfate.* — Lorsque le sel de plomb ne contient aucune substance fixe, on peut le traiter directement par l'acide sulfurique.

On évapore d'abord à température peu élevée, puis au rouge pour chasser tout l'acide sulfurique.

On évapore jusqu'à production d'abondantes vapeurs d'acide sulfurique. On laisse refroidir, on étend avec de l'eau; le sulfate de plomb, très lourd, se dépose rapidement. On filtre par décantation, puis on fait tomber le précipité sur le filtre et on le lave avec de l'eau distillée contenant 1 à 2 % d'acide sulfurique.

On termine par un lavage à l'eau alcoolisée, puis à l'alcool. On fait dessécher le filtre dont on sépare aussi bien que possible le sulfate de plomb. Le filtre est inci-

né à part dans une capsule de porcelaine. Aux cendres qu'il a laissées, on joint le sulfate de plomb et on calcine au rouge cerise.

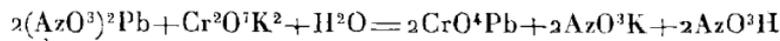
On pèse après refroidissement; le poids du sulfate de plomb  $\text{SO}^4\text{Pb}$ , multiplié par 0,683 donne le résultat calculé en plomb métallique.

Si le sel de plomb renferme des substances fixes, on le précipite de ses dissolutions peu étendues, par un léger excès d'acide sulfurique, auquel on ajoute le double de son volume d'alcool à 95°. On laisse reposer, on filtre, on lave à l'alcool étendu de son volume d'eau et on sèche. On détache le mieux possible le précipité adhérent au filtre et on incinère celui-ci dans un creuset de porcelaine taré. On ajoute sur les cendres quelques gouttes d'acide azotique pour redissoudre le plomb réduit, puis quelques gouttes d'acide sulfurique pour le transformer de nouveau en sulfate; puis, on chauffe pour chasser ces liquides.

On verse dans le creuset tout le reste du précipité; on calcine au rouge sombre et on pèse après refroidissement: du poids de sulfate de plomb trouvé, on déduit la quantité de plomb métallique.

Il faut remarquer que cette méthode n'est applicable qu'aux composés du plomb non précipitables par l'alcool; dans le cas contraire on dosera de préférence à l'état de *sulfure*.

**II. Dosage volumétrique.** — *Par le bichromate de potassium.* Ce dosage est basé sur la réaction suivante :



équation qui nous montre qu'une demi molécule de bichromate précipite une molécule d'azotate. On fera donc

une liqueur décimomale de bichromate que l'on fera tomber dans la solution plombique.

La fin de la réaction peut s'observer à *la touche*, en portant une goutte du liquide sur un papier imprégné de nitrate d'argent. Dès que le bichromate aura précipité tout le plomb, le plus faible excès de ce liquide donnera avec l'azotate d'argent un précipité rouge brique. Mais, pour cela il ne faut pas qu'il y ait d'acide azotique libre, (le chromate d'argent est soluble dans l'acide azotique).

On neutralise l'influence de l'acide azotique qui prend naissance dans la réaction en ajoutant une solution d'acétate de sodium. On substitue par là, comme nous l'avons fait précédemment, l'acide acétique qui ne gêne pas, à l'acide azotique qui se combine avec le sodium de l'acétate.

Chaque centimètre cube de la liqueur décimomale de bichromate correspond à 0<sup>sr</sup>027 de plomb métallique.

A ce dosage, il vaut mieux préférer les dosages gravimétriques.

**Procédé H. Beuf.** — La solution plombique est additionnée peu à peu en pleine ébullition d'acide phosphomolybdique en solution aqueuse jusqu'à complète précipitation, ce qui se reconnaît par la coloration jaune que prend la liqueur lorsqu'elle contient un excès de réactif. Cette précipitation doit se faire en pleine ébullition, afin d'obtenir un précipité dense, facile à laver et à filtrer ; à température douce, on obtient un précipité très ténu qui traverse facilement les filtres.

On laisse refroidir quelques instants : le précipité se rassemble rapidement au fond du vase, on le lave à l'eau bouillante, par décantation et on fait passer les eaux de

lavage sur un filtre ordinaire non taré. Le lavage terminé, on creve le filtre et on fait tomber, au moyen du jet de la pissette, le précipité qui a passé sur le filtre dans le vase contenant la portion principale du précipité; on ajoute ensuite 10 centimètres cubes environ d'acide sulfurique et 2 à 3 grammes de zinc; on chauffe à une douce ébullition pendant 1 heure; la liqueur devient bleue; elle est ensuite additionnée d'une solution de permanganate de potassium jusqu'à coloration rose persistante. La liqueur de permanganate ayant été titrée une première fois en suivant cette méthode et en partant d'une quantité connue de sel de plomb, il est facile ensuite de déterminer la proportion de plomb contenue dans la liqueur à doser, d'après le volume de solution permanganique employée.

**III. Dosage électrolytique.** — D'après Halphen, on dose le plomb électrolytiquement de la façon suivante :

On dissout l'azotate de plomb dans l'eau de manière à avoir 0<sup>g</sup>050 de plomb environ dans la prise d'essai. On acidule fortement par l'acide azotique.

On filtre s'il y a lieu, on recueille le liquide dans le creuset de l'appareil à électrolyse, on relie le cône de platine taré au pôle positif d'une source électrique donnant 2 volts et une intensité de 1 à 2 ampères par d.c.q. et on maintient à une température de 70° environ.

L'opération dure de 1 à 2 heures.

On siphonne le liquide sans interrompre le courant en remplaçant constamment le liquide siphonné par de l'eau distillée, on retire le cône, on le lave à l'eau, puis à l'alcool, on sèche à l'étuve à 100° et on pèse.

En multipliant par 0,8661 on aura le plomb contenu dans la prise d'essai.

Dans cette opération, éviter l'emploi d'un courant trop fort qui occasionnerait des projections, et rendrait le dépôt peu adhérent ; de plus, laver soigneusement à l'eau pour éviter les pertes.

#### ANALYSE DE LA LITHARGE

**Présence du minium dans la litharge.** — La litharge contient souvent du minium : afin de se rendre compte de la quantité de minium contenue dans la litharge, Gaudin prend 1 gramme de celle-ci qu'il traite par l'acide azotique ; cet acide dissout, d'une part, complètement la litharge ; d'autre part, il agit sur le minium pour le transformer en acide plombique insoluble et en protoxyde soluble. Le résidu du traitement, composé, par conséquent d'*oxyde puce de plomb* est lavé, desséché et pesé, 1 centigramme équivaut à 2<sup>es</sup>, 87 de minium. Il n'y a donc qu'à faire le calcul pour avoir le poids de minium total.

**Essai industriel d'une litharge.** — L'essai industriel d'une litharge comporte :

- 1° La détermination de la teneur réelle de plomb ;
- 2° La détermination de la teneur d'argent.

*La détermination réelle du plomb* est importante quand la litharge est destinée à être employée pour les essais de minerais pauvres.

Le mode opératoire consiste à fondre 50 grammes de litharge avec un mélange de 30 grammes de carbonate de soude + 10 grammes de borax + 5 grammes de tartre ; il vaut mieux ajouter un petit excès de tartre pour que la

réduction de la litharge soit complète. Le culot de plomb obtenu est pesé.

Pour la *détermination de la teneur d'argent*, on coupe le culot obtenu. On a reconnu que pour une même litharge, la teneur d'argent serait d'autant plus élevée qu'on opère sur un poids plus faible de litharge ; il serait donc nécessaire d'effectuer l'essai sur un poids de litharge voisin de celui qui doit être utilisé pratiquement.

*Remarque.* — Il est quelquefois utile de vérifier si la litharge ne contient pas de bioxyde de plomb. Pour cela, on mélange une petite quantité du produit avec du chlorure de sodium et de bisulfate de potassium. On chauffe dans un tube à essai : il y a dégagement de chlore, s'il y a du bioxyde de plomb ; la présence du chlore se reconnaîtra facilement soit à son odeur, soit à l'aide d'un papier bleu d'indigo qui sera décoloré.

#### FALSIFICATIONS DU MINIMUM

Toutes les matières qui servent à la falsification du minium sont généralement blanches et par conséquent leur addition au minium en quantité importante diminue notablement la coloration caractéristique du produit.

En outre, la densité de ces substances étrangères étant bien inférieure à celle du minium, le mélange possède une densité qui s'affaiblit en raison de la proportion de matière étrangère ajoutée. Cela influence de suite le volume occupé par un poids déterminé de la marchandise et il suffit d'un peu d'attention de la part de l'acheteur pour s'apercevoir de la fraude (61, g).

La falsification du minium est surtout limitée à l'emploi du sulfate de baryte, précisément parce que ce corps est le plus dense de tous et il est appelé en effet, le *spath pesant*.

Mais les fabricants peu scrupuleux ayant constaté que l'addition de cette substance affaiblissait la coloration du minium falsifié, ce qui pouvait attirer l'attention des acheteurs, ils ont ajouté au mélange une substance colorante ressemblant beaucoup à la coloration du minium ; à tel point que pour un œil peu exercé et même exercé, on s'y trompe à première vue.

Et alors on trouve dans le commerce des miniums qui renferment :

Oxyde de plomb . . . . .	42,12
Sulfate de baryum . . . . .	55,29
Sulfate de calcium . . . . .	0,56
Matière colorante . . . . .	1,81
Eau . . . . .	0,22
	<hr/>
	100,00

Un autre produit, analysé par Pellet, renfermait :

Sulfate de baryum . . . . .	71,39
Oxyde de plomb . . . . .	26,94
Eau et matières colorantes . . . . .	1,76
	<hr/>
	100,00

Enfin, Pellet a trouvé un minium absolument exempt de plomb et renfermant :

Sulfate de baryum . . . . .	96,85
Matière colorante . . . . .	1,15
Matières diverses (impuretés du sulfate de baryum, . . . . .	1,75
Eau . . . . .	0,25
	<hr/>
	100,00

Guigues (39, a), signale de même des miniums vendus en Orient et ne renfermant pas de plomb ; ils sont principalement constitués par du silicate de magnésium additionné d'une matière colorante.

Frehse a trouvé des miniums falsifiés à l'aide de sulfate de baryum teinté par une laque d'orangé II. Il a rencontré aussi des miniums falsifiés à l'ocre. Une peinture analysée a donné les résultats suivants :

Soluble à la benzine. . . . .	32,58 %
Insoluble . . . . .	57,63
Matières volatiles. . . . .	9,79
Pb . . . . .	11,52
BaO. . . . .	3,02
SO <sup>2</sup> H <sup>2</sup> . . . . .	1,75
SiO <sup>2</sup> . . . . .	18,40
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> et oxyde de Fe . . . . .	15,25

Soit pour le minium la composition suivante :

Minium, environ . . . . .	25 %
Ocre . . . . .	66,67
SO <sup>2</sup> Ba . . . . .	8,33

Ces produits n'ont, bien entendu, aucune des propriétés du minium vrai ; ils sont cependant vendus, surtout à l'étranger, presque au même prix que le vrai minium.

Il y a donc une véritable tromperie sur la qualité de la marchandise vendue et cela peut avoir de graves inconvénients. Malgré les conséquences fâcheuses causées par les diverses applications du faux minium qui donne de très mauvais résultats, il est à peu près admis dans les usages commerciaux que le minium est livré à différents degrés de pureté.

Il y a d'abord le minium garanti pur, qui ne contient pas de substances étrangères, puis alors des miniums n° 2, n° 3, etc., et qui contiennent des substances étrangères, généralement du sulfate de baryum (Pellet, 61, g).

Il est admis que ces matières ont un prix légèrement inférieur à celui du minium pur et variable avec la qualité, mais l'acheteur et l'industriel ne supposent pas en général qu'il s'agit d'une falsification véritable, mais ils croient que c'est toujours du vrai minium de qualité différente.

Il est bien évident qu'on peut vendre un produit pur comme de la farine ayant des qualités très différentes et de prix variables, sans qu'il y ait falsification.

L'acheteur est donc trompé. Pour qu'il ne le soit pas, il faudrait qu'on inscrive sur les tonneaux d'emballage : minium qualité n° 1 ou n° 2 avec 25 ou 50 % de sulfate de baryte. On serait fixé, car si au contraire l'acheteur connaît la manière de modifier la qualité de la marchandise, il n'a plus le droit de se plaindre. Quoi qu'il en soit, il est facile de reconnaître le minium falsifié.

D'abord, il suffit de comparer le volume des emballages de minium pur garanti, avec ceux qui renferment le minium falsifié ou faux. On trouvera, par exemple, que le minium falsifié sera logé dans un baril beaucoup plus volumineux que le minium et pèsera moins ; au lieu de 60 ou 63 kilogrammes pour le baril de minium pur, on trouvera 50 kilogrammes et pour un baril plus volumineux, il contient du minium falsifié.

La densité du vrai minium calculée sur le volume de l'emballage et le poids net donne sensiblement le chiffre 3 tandis que le faux minium n'a que 1,8 et les miniums

falsifiés plus ou moins ont de 2 à 2,9, de densité apparente.

Il y a aussi l'examen direct. Le minium pur a une couleur bien caractéristique et par comparaison dans des flacons, on peut déjà déceler la falsification.

On a en outre la densité comparée des produits. Il suffit de peser deux flacons ordinaires de même volume (flacons à sucre de 100 centimètres cubes environ) remplis jusqu'à refus. On constate de suite le minium falsifié par une différence de poids.

Au tamisage également, le vrai minium passe difficilement, le sulfate de baryte passe entièrement. Le faux minium et souvent le minium falsifié étant additionnés de substance colorante soluble, il est très facile de la déceler par un simple traitement à l'eau. Après filtration, on a le liquide coloré, ce qui n'existe pas avec le minium pur, puis le filtre reste teinté.

Enfin, l'examen chimique qualitatif confirme tous les essais précédents.

Par cette analyse qualitative, on traite le minium par de l'eau additionnée d'acide azotique et de sucre et on chauffe. Le sucre facilite la dissolution du plomb. Après un certain temps d'ébullition et si la quantité d'acide est suffisante, toute la matière est dissoute. Il n'y a absolument aucun résidu.

Si au contraire il y a du sulfate de baryte, il reste à l'état insoluble et on le recueille sur un filtre. Après lavage on en reconnaît les propriétés.

L'industriel doit acheter de préférence le minium portant la marque garanti pur, et il doit faire analyser le produit livré s'il veut éviter des déboires.

## ANALYSE D'UN MINIMUM

**Dosage du plomb et des impuretés.** — Le minium est envisagé comme une combinaison d'oxyde puce avec des quantités variables de protoxyde de plomb :



Le minium renferme souvent un excès d'oxyde de plomb qui diminue sa valeur.

Comme nous l'avons vu, on le falsifie souvent par addition de colcothar, de sulfate et de carbonate de plomb ou de baryte, de litharge, de céruse ; de poudre de brique, d'oxyde de fer et de carbonate de chaux.

L'essai d'un minium doit donc comprendre :

1° Le dosage du plomb total ; 2° le dosage du bioxyde et celui du protoxyde de plomb. Ces deux derniers dosages établissent le rapport qui existe dans le minium soumis à l'analyse entre les quantités de protoxyde et de bioxyde de plomb. 3° On dose encore quelquefois l'acide carbonique dans le minium pour savoir quelle est la quantité de protoxyde de plomb pouvant se trouver à l'état de carbonate, lorsque le minium est falsifié par addition de céruse ; 4° Enfin, les autres substances servant à falsifier le minium sont insolubles dans l'acide azotique étendu, sauf le fer et la chaux. On peut les peser directement.

**Plomb total et résidu total.** — Les corps à doser seront donc : l'humidité, le plomb total, le résidu insoluble dans l'acide azotique, le fer, la chaux, le peroxyde de plomb, le protoxyde de plomb, le carbonate de plomb.

La méthode consiste à dissoudre le minium dans l'acide azotique et à la précipiter à l'état de sulfate de plomb.

Quand on traite le minium par l'acide azotique dilué, il se décompose en bioxyde de plomb insoluble dans cet acide et en protoxyde de plomb qui se dissout. Mais si on ajoute à l'acide azotique une substance organique qui ne soit pas oxydée à température peu élevée par cet acide dilué, telle que le sucre, l'acide oxalique ou même l'alcool, cette substance réduit l'oxyde puce de plomb qui alors se dissout dans l'acide azotique.

On procède alors de la façon suivante : on pèse 2 grammes de minium pulvérisé, on ajoute 15 centimètres cubes d'acide azotique dilué et 10 centimètres cubes d'alcool ; on fait bouillir : tout le minium se dissout.

La liqueur filtrée est additionnée d'acide sulfurique, puis évaporée presque à sec au bain de sable jusqu'à apparition de vapeurs blanches sulfuriques, de manière à chasser tout l'acide azotique ; on étend d'eau et on recueille sur un filtre le sulfate de plomb resté insoluble. On lave à l'eau contenant de l'acide sulfurique. La liqueur filtrée est mise de côté, on fait passer un peu d'alcool sur le filtre pour déplacer l'eau sulfurique et on met sécher.

Le sulfate de plomb ainsi recueilli est calciné (voir p. 230).

Le minium est quelquefois dosé volumétriquement. Pour cela, on neutralise l'excès d'acide par la potasse. on acidule par l'acide acétique et on étend à 500 centimètres cubes. On prélève 100 centimètres cubes du liquide préparé et on précipite par une solution titrée de bichromate de potassium.

Si le minium a été falsifié par addition de substances étrangères (insolubles dans l'acide azotique), ces subs-

tances restent sous forme de résidu blanc dans le traitement par l'acide azotique dilué. On le recueille sur un filtre taré, on lave complètement, on fait sécher et on pèse.

**Fer.** — A la liqueur séparée du plomb par l'acide sulfurique, on ajoute de l'ammoniacque en excès et on porte à l'ébullition, l'oxyde de fer est recueilli sur un filtre, lavé avec soin à l'eau bouillante, puis séché ; le filtre et son contenu sont calcinés dans un creuset de platine taré, on laisse refroidir, puis on pèse.

Le poids multiplié par 0,700 donne le résultat cherché calculé en fer.

**Chaux.** — Dans le liquide ammoniacal provenant de l'opération précédente, on verse de l'oxalate d'ammoniacque et on laisse déposer vingt-quatre heures après agitation.

Il se précipite de l'oxalate de calcium. On abandonne au repos dans un endroit chaud pendant 12 heures. On filtre ; souvent un peu du précipité reste adhérent aux parois du vase ; on le dissout dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu, et on précipite de nouveau par l'ammoniacque et l'oxalate d'ammonium. On ajoute cette faible portion d'oxalate de calcium à celle qui se trouve sur le filtre.

Le lavage doit se faire à l'eau chaude. Quand il est terminé, on calcine à température peu élevée. On transforme ainsi l'oxalate de calcium en *carbonate* qu'on pèse.

On peut aussi chauffer au rouge vif de manière à transformer le carbonate de calcium en chaux vive qu'on pèse

rapidement après refroidissement pour qu'elle n'absorbe pas d'eau et d'anhydride carbonique de l'air.

**Peroxyde de plomb.** — 1° On fait bouillir 1 gramme de minium finement pulvérisé avec de l'acide azotique étendu de son volume d'eau (sans addition d'alcool). Le protoxyde de plomb se dissout ; il reste une poudre brune insoluble qui est du peroxyde de plomb mélangé avec le résidu insoluble, dosé plus haut (s'il y en a).

On recueille cette poudre brune sur un filtre taré ; on lave complètement, d'abord par décantation en versant plusieurs fois sur le filtre le liquide clair obtenu en agitant, puis laissant déposer ; on achève en versant le précipité sur le filtre (16, a).

On dessèche à 100-110° et on pèse après refroidissement.

S'il y a du résidu insoluble dans l'acide azotique étendu, on le retranche du poids trouvé. On a ainsi le poids du peroxyde de plomb.

**Essai du minium par le procédé Jorissen.** — Les divers procédés en usage pour l'essai du minium consistent à transformer ce minium en oxyde puce et à réduire ensuite ce dernier par un réactif approprié, de façon à pouvoir dissoudre entièrement les oxydes de plomb dans l'acide nitrique ; les substances réductrices ordinairement employées sont l'acide oxalique et le sucre.

Jorissen propose de substituer à l'emploi de ces substances celui de l'eau oxygénée.

Voici d'ailleurs le mode opératoire qu'il préconise : on traite 2<sup>gr</sup>,5 de minium par 20 centimètres cubes d'acide nitrique dilué (1 partie d'acide à 1,39 pour 4 parties

d'eau), et on agite; le minium étant transformé ainsi en oxyde puce, on ajoute peu à peu et en agitant de l'eau oxygénée : quelques gouttes suffisent pour faire disparaître en peu de temps l'oxyde puce. Si le minium est exempt de colcothar, de brique pilée, de sable, de sulfate de baryte, on obtient en quelques minutes une solution limpide ou à peu près limpide (38, a).

**Dosage du sulfate de baryte seul.** — On traite 2 à 3 grammes de matière par du carbonate de soude sec et pur, additionné de carbonate de potasse, dans un creuset de platine chauffé au chalumeau à gaz ou au feu de coke. La masse fondue est traitée par de l'eau après pulvérisation. Tout le sulfate de soude formé passe en dissolution. On dose l'acide sulfurique. La matière insoluble est traitée par de l'acide chlorhydrique qui transforme le carbonate de baryte en chlorure de baryum. On filtre et on précipite la baryte par le sulfate de soude. Les poids de sulfate de baryte dans les deux cas doivent être sensiblement égaux.

**Dosage des pâtes de minium.** — Quand on a entre les mains une pâte de minium, au lieu de minium, il est nécessaire pour l'analyse soit de calciner un peu de matière avant le traitement par l'acide nitrique, soit même d'enlever la matière grasse au moyen d'éther.

Lorsqu'il y a de la matière colorante, on la dose par dissolution. Généralement ce sont des couleurs artificielles d'une grande puissance tinctoriale et il suffit d'en mettre de 0,5 à 2 grammes % pour modifier la teinte du mélange ou donner l'apparence de minium, à une matière qui ne contient pas trace de plomb.

Lorsque le minium est pur, on trouve donc 97 à 98 % d'oxyde de plomb, quelquefois un peu d'impuretés insolubles, puis un peu d'humidité (d'après Pellet, 61,9).

Si c'est de la pâte à minium, on trouvera pour un produit pur :

Oxydes de plomb . . . . .	89 à 90
Fibres diverses . . . . .	0,8 à 1,0
Insolubles . . . . .	1,0 à 1,2
Matières grasses . . . . .	6,0 à 7,0
Eau . . . . .	0,7 à 1 %

**Conditions imposées par la Compagnie de l'Est des chemins de fer français pour la fourniture du minium.** — Le minium devra être livré en poudre fine, non granuleuse et dépourvue de grains durs. Cette poudre sera parfaitement homogène dans toutes ses parties et son aspect ne devra déceler aucun mélange de matières. Sa couleur devra être d'un beau rouge orangé et obtenue par la calcination seule du produit.

Il devra être parfaitement pur, c'est-à-dire formé uniquement par la combinaison du plomb avec une quantité donnée d'oxygène, sans mélange d'aucun produit étranger susceptible ou non de modifier la teinte. La présence de traces d'oxydes étrangers provenant du mode de fabrication : oxydes d'argent, de fer, de manganèse sera seule admise. En tout cas, cette tolérance ne s'étendra jamais au-delà d'une proportion de 0,50 %. L'humidité s'il y en a entrera en ligne de compte également comme impureté naturelle et sera dosée comme telle.

La présence, si faible qu'elle soit, de matières étrangères ajoutées au minium, telles que matières terreuses rouges, sulfate de baryte, etc., sera considérée comme

falsification et entraînera le rejet de la fourniture pour la première fois, la compagnie se réservant le droit d'annuler la commande si le fait venait à se renouveler.

Le minium étant une combinaison de  $\text{PbO}^2$  et  $\text{PbO}$  dont la proportion peut varier suivant la méthode de préparation, la Compagnie fixe de 34,90 % au maximum, à 20 % au minimum, la quantité d'oxyde puce ( $\text{PbO}^2$ ) que devront contenir les produits qui lui seront livrés.

Hors de ces limites fixées en  $\text{PbO}^2$ , la compagnie n'acceptera aucun minium. Une certaine quantité de massicot ou de  $\text{CO}^3\text{Pb}$  pouvant échapper à l'oxydation lors de la fabrication du minium leur présence à l'état de non combinaison, sera cependant admise, à la condition que le produit livré ait bien le titre imposé comme minium en  $\text{PbO}^2$ .

Toutefois la teneur en  $\text{CO}^2$  ne devra pas excéder 2,5 %.

Le sulfate de plomb qu'on rencontre également dans le minium sera considéré comme une des impuretés naturelles et compris comme tel dans le dosage qui en sera fait avec les oxydes d'argent, de fer, etc.

*Analyses de quelques miniums.*

	Miniums français	
	1	2
Humidité . . . . .	0,02	0,26
Minium pur . . . . .	79,08	67,90
Protoxyde en excès . . . . .	20,90	30,27
Insoluble et non dosé . . . . .	0	1,57
	100,00	100,00

Tableau récapitulatif de l'analyse d'un minium de plomb, d'après Beaudet<sup>1</sup>

Attaquer environ 2 à 3 grammes par l'acide azotique et eau sucrée et faire 300 centimètres cubes.	}	Prendre 100 centimètres cubes du liquide filtré.	}	Doser à l'état de sulfate le plomb provenant du protoxyde, du bioxyde et du carbonate. Ce sulfate de plomb sera mélangé au sulfate de calcium si le minerai contient de la chaux.					
		Prendre 100 centimètres cubes du liquide filtré.		}	Précipiter le plomb par H <sup>2</sup> S et faire 500 centimètres cubes.	}	Prendre 200 centimètres cubes.	}	Doser le fer par l'ammoniaque, puis la chaux par l'oxalate.
		}			}		}		}
Peser le résidu pour le traiter par le carbonate de soude et filtrer.	}		}	}		}		}	
}		}			}		}		}

Attaquer 1 gramme environ par l'acide nitrique.

{ Dans le liquide filtré, doser le plomb par l'acide sulfurique.  
 { Sur le filtre, on trouve le sulfate de baryte, le sable, les impuretés diverses et le bioxyde de plomb.  
 { Traiter le résidu par l'acide nitrique et eau sucrée filtrée.  
 { Dans le liquide filtré, on dosera le plomb, qui était à l'état de bioxyde de plomb.  
 { Sur le filtre, on aura le sulfate de baryte, le sable et les impuretés diverses.

Sur quantité suffisante. | Doser l'acide carbonique en traitant par l'acide nitrique.

On peut encore vérifier le dosage du sulfate de baryte en traitant un poids de résidu insoluble dans l'acide nitrique par du carbonate de soude, amener la masse en fusion dans un creuset de porcelaine (si on craint la présence du plomb).

La masse fondue est traitée par de l'eau et il reste du carbonate de baryte sur le filtre. L'acide sulfurique passe en solution. On le dose.

Le résidu insoluble de carbonate de baryte est traité par de l'acide nitrique dilué et la baryte est dosée.

<sup>1</sup> Bulletin de l'Association des Chimistes de sucrerie et distillerie de France et des Colonies, p. 265. 1892



## Analyses de quelques miniums (suite).

	Miniums achetés au Caire				
	1	2	3	4	5
Humidité . . . . .	0,06	0,06	0,05	0,02	0,06
Minium pur . . . . .	71,05	68,47	66,32	60,74	65,40
Protoxyde en excès . . . . .	26,85	29,83	33,63	39,24	34,54
Insoluble et non dosé . . . . .	2,04	1,67	0	0	0
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0

## CÉRUSE (ESSAI, DOSAGE)

**Falsifications de la céruse.**

**Historique.** — On falsifiait autrefois la céruse de toute espèce de manières, avec le marbre pilé, le verre pulvérisé, le plâtre, des calcaires divers.

Pomet (*Histoire des drogues*) parlant de la céruse s'exprime ainsi :

La véritable céruse est celle que nous surnommons de Venise. La céruse de Hollande est un blanc qui ne dure que très peu de temps à cause de la craie qui est dedans, ce qui n'arrive pas à la céruse de Venise véritable, n'étant que blanc de plomb broyé. Ainsi, si on avait de véritable céruse de Venise, on pourrait se passer de blanc de plomb broyé et par ce moyen on éviterait le danger de le faire broyer par des hommes et on leur sauverait bien des maladies et même la mort.

Puis, Paillet de Montabat :

Le blanc de plomb, appelé céruse, n'est autre chose

que de l'oxyde de plomb avec de l'argile blanche, soit de la terre de pipe, soit du blanc d'Espagne. On le vend en petits pains coniques.

Aujourd'hui la céruse est falsifiée presque uniquement avec du sulfate de baryte, toujours à cause de sa grande densité.

On n'a pas trouvé, comme pour le minium, des céruses, ne contenant pas trace de plomb.

La céruse pure renferme plus ou moins de matières grasses et un peu d'humidité; on trouve en général 6 à 8 % de matière grasse et le reste est uniquement composé de carbonate de plomb avec un peu d'oxyde de plomb.

La céruse falsifiée contient des proportions variables de sulfate de baryte. On en trouve jusqu'à 67 % du poids de la céruse.

La céruse falsifiée est généralement plus grise que l'autre; on ne parvient pas à l'étaler sur une surface métallique quelconque: la substance se sépare et se met en boule ou en morceaux irréguliers. En outre, en la mettant en flacon, la vraie céruse se rassemble et ne forme qu'une masse dans le flacon comme un sirop épais. La céruse falsifiée ne se rassemble pas et chaque partie introduite reste séparée de la précédente.

On trouve dans le commerce des mélanges de céruse et de sulfate de baryum qui sont vendus sous les noms suivants: 1° *blanc de Venise*, mélange de parties égales de céruse et de sulfate de baryum; ce dernier corps donne à la céruse plus d'opacité: 2° *blanc de Hambourg*, mélange de 1 partie de céruse et de 2 parties de sulfate de baryum: 3° *blanc de Hollande*, mélange de 1 partie de céruse et de 3 parties de sulfate de baryum.

*Analyse d'une céruse, d'après Beaudet.*

Après avoir enlevé la matière grasse au moyen de l'éther sur le résidu de 2 grammes de céruse, on opère comme suit :

Prendre 100 centimètres cubes.	{	Doser le sulfate de plomb provenant du carbonate et de l'oxyde. On aura aussi le sulfate de calcium si la céruse en contient sous forme de sulfate ou de carbonate.	
		Doser l'acide sulfurique provenant du sulfate de calcium.	
Prendre 50 centimètres cubes.	{	Doser la chaux.	
Prendre 50 centimètres cubes.	{	Doser l'acide sulfurique provenant du sulfate de calcium.	
		Doser la chaux.	
Peser le résidu sur le filtre et le traiter par du carbonate de sodium filtré.	{	Doser l'acide sulfurique provenant du sulfate de calcium.	
		Doser la chaux.	
Peser le résidu sur le filtre et le traiter par du carbonate de sodium filtré.	{	Doser l'acide sulfurique provenant du sulfate de calcium.	
		Doser la chaux.	

Même observation que pour le minium si on veut doser le sulfate de baryte.

Ce sont généralement les détaillants et les broyeurs qui sophistiquent la céruse. Ce produit vendu avec la marque d'une usine française est toujours pur.

On reconnaît rapidement la présence de sulfate de baryum dans une céruse en traitant celle-ci par l'acide azotique ; si la céruse ne contient pas de sulfate, elle se dissout complètement ; si elle en contient, elle laisse un résidu ; l'acide azotique a dissous les carbonates de calcium et de plomb, le sulfate de baryum est resté insoluble. Pour constater la présence de la chaux, il suffit d'évaporer la dissolution des azotates, et de reprendre ensuite par l'alcool, qui dissout l'azotate de calcium et laisse l'azotate de plomb.

#### ESSAI INDUSTRIEL DE LA CÉRUSE

Nous avons vu que la céruse était formée de carbonate de plomb mélangé en proportions variables avec de l'hydrate de plomb et souvent de l'acétate de plomb.

Dans l'essai de la céruse, il sera donc nécessaire de connaître, d'une part, la nature et la quantité des corps étrangers pouvant en altérer la qualité, d'autre part l'acide carbonique et l'acide acétique.

L'essai comportera donc l'analyse de :

l'acide carbonique,

l'acide acétique

le résidu insoluble dans l'acide azotique.

S'il s'agit d'une céruse toute préparée pour la peinture, c'est-à-dire mélangée à de l'huile, de l'essence de térébenthine et de la résine, il faut commencer par se débarrasser de ces trois produits pour en isoler la céruse. Pour y arriver, on lave la céruse successivement à l'éther

(qui dissout les corps gras) et à l'alcool (pour achever d'enlever les matières résineuses).

On fait ensuite sécher et on procède à l'analyse.

**Acide carbonique.** — Cet acide se dose comme dans tous les carbonates (au moyen de l'appareil de Fleurent par exemple).

On peut encore opérer comme suit :

On se sert d'un petit ballon en verre mince, surmonté d'un tube à boule à tige très étroite plongeant à 2 millimètres du fond ; l'orifice supérieur peut être hermétiquement fermé par un bouchon ; un autre petit tube *t* plonge peu dans le ballon ; il est rempli de pierre sulfurique et se termine par un bouchon dans lequel pénètre un petit tube de verre, auquel on peut fixer un tube de caoutchouc.

**Manière d'opérer** (d'après Halphen). — On introduit 1 gramme de substance dans le ballon avec 10 centimètres cubes d'eau et 10 à 15 centimètres cubes d'acide azotique.

On ferme rapidement, on essuie et on pèse.

En retirant le bouchon du tube à boule, on fait écouler lentement l'acide dans le ballon en agitant.

On aspire de l'air, par un caoutchouc que l'on adapte à l'extrémité du tube à ponce sulfurique, jusqu'à ce qu'on ne perçoive plus la saveur piquante de l'anhydride carbonique.

On enlève le caoutchouc et on repèse.

Soit *p* l'augmentation de poids ; on en conclut que 1 gramme de céruse renferme *p* d'anhydride carbonique, et que 100 grammes du même produit renferment 100 *p* d'acide carbonique.

Comme nous l'avons expliqué dans le dosage de l'acide carbonique dans le minium, on déplacera l'acide carbonique avec de l'acide azotique dilué et non de l'acide chlorhydrique.

Le poids d'anhydride carbonique trouvé, multiplié par 6,045 donne la quantité correspondante de carbonate de plomb.

On suppose dans ce dosage que la céruse soumise à l'essai est exempte de calcaires, telles que la craie ; bien entendu, dans ce cas, les résultats obtenus seraient erronés.

**Résidu insoluble dans l'acide azotique.** — Si la céruse, après avoir été traitée par l'acide azotique, laisse un résidu, on le recueille sur un filtre taré, on lave à l'eau contenant de l'acide sulfurique, puis à l'alcool. On porte à l'étuve, on sèche à 100° et on pèse.

Les matières pouvant être contenues dans ce résidu sont des sulfates de calcium, de baryum et de plomb.

Pour reconnaître la présence du sulfate de calcium, on dissoudra une partie du résidu dans l'acide chlorhydrique concentré. Après filtration et dilution aqueuse, une addition de chlorure de baryum donnera un précipité blanc s'il y a du sulfate de calcium.

Pour rechercher le *sulfate de baryum* on chauffe le résidu avec du charbon de bois pulvérisé ; après refroidissement, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique très dilué et on filtre : Si la liqueur filtrée contient du sulfate de baryum, elle précipitera en blanc par une solution de sulfate de calcium.

Enfin la présence de *sulfate de plomb* se reconnaîtra facilement en chauffant une portion du résidu avec un

mélange de carbonate de sodium et de charbon pulvérisé : il se formera un globule de plomb métallique.

**Acide acétique.** — Pour voir si une céruse renferme des acétates, on l'humecte avec de l'acide sulfurique et quelques gouttes d'alcool : on perçoit alors l'odeur caractéristique de l'acétate d'éthyle.

Pour effectuer ensuite le dosage de l'acide acétique, on opère de la façon suivante :

On pèse exactement 100 grammes environ de céruse qu'on introduit dans un ballon. Ce dernier est surmonté d'un tube coudé communiquant avec un réfrigérant et d'un tube à entonnoir plongeant jusqu'au fond.

Par le tube à entonnoir, on verse par petites portions de l'acide sulfurique dilué ; on porte à l'ébullition que l'on maintient assez longtemps : tout l'acide carbonique se dégage. Le liquide distillé contient tout l'acide acétique. Il faut veiller à ce que l'acide sulfurique ne soit entraîné par projection ; son point d'ébullition étant assez élevé, il ne passe pas normalement à la distillation.

Si, malgré les précautions prises, le liquide distillé contenait de l'acide sulfurique (ce que l'on constatera au moyen de la solution de chlorure de baryum), on distillerait de nouveau le liquide.

L'acide acétique contenu dans le distillat est dosé au moyen d'une liqueur titrée de potasse normale avec l'aide d'un indicateur coloré. 1 centimètre cube de potasse normale = 0<sup>sr</sup>,0 060 d'acide acétique = 0<sup>sr</sup>,162 d'acétate de plomb.

**Dosage du plomb dans les céruses, litharges, miniums, etc., par le procédé Wainwright (10, a).** — La méthode consiste à traiter une solution neutre de sel de plomb, par un excès d'acétate de soude, puis à titrer la solution ainsi préparée au moyen de bichromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par le précipité rouge que donne une goutte de la liqueur avec une goutte de nitrate d'argent placée sur une soucoupe de porcelaine.

Pour déterminer le plomb dans un échantillon de litharge par exemple, on opère de la manière suivante :

On dissout 1 à 1<sup>er</sup>,25 de l'échantillon dans 10-15 centimètres cubes d'acide nitrique ( $d = 1,20$ ), on alcalinise par l'ammoniaque et on fait tomber goutte à goutte une solution titrée de bichromate de potassium. Quand la presque totalité du plomb est précipitée, on porte de nouveau à l'ébullition jusqu'à ce que le précipité de chromate de plomb, qui était d'abord jaune clair passe à l'orangé. On continue alors l'addition de bichromate goutte à goutte jusqu'à ce que la réaction soit presque terminée, ce que l'on constate facilement car la solution s'éclaircit en même temps que le précipité gagne rapidement le fond du vase. Si l'on a pris soin de faire bouillir après chaque addition de réactif, ce phénomène s'observe généralement quand il ne reste plus qu'un  $\frac{1}{2}$  centimètre cube de bichromate à ajouter. On termine l'opération en procédant à des touches au nitrate d'argent sur une soucoupe en porcelaine.

La solution de bichromate doit être préparée de telle sorte que 1 centimètre cube corresponde exactement à 0<sup>gr</sup>,01 de plomb métallique. On la titre au moyen du

plomb pur ou de carbonate de plomb pur dans lequel le métal a été dosé gravimétriquement.

Les points principaux à observer pour arriver à de bons résultats sont les suivants :

1° La solution de sel de plomb doit être aussi concentrée que possible et fortement acidifiée par l'acide acétique.

2° Elle doit être exempte d'autres métaux, en particulier de ceux qui peuvent se présenter à un degré inférieur d'oxydation. Il faut surtout éviter la présence de l'étain et de l'antimoine, à moins qu'ils n'aient été complètement oxydés par des évaporations répétées en présence d'acide nitrique fumant, car ils réduisent le bichromate de potassium. Il faut également éviter la présence du bismuth qui précipite, comme le plomb, à l'état de chromate.

3° Pendant le titrage, la solution doit être maintenue à une température voisine du point d'ébullition.

4° La solution de bichromate ne doit être ni trop concentrée, ni trop étendue,

5° Le titre de la solution d'argent ne doit pas excéder 2 à 3 ‰. La méthode s'applique très bien à l'essai des céruses, miniums, litharges, etc., ainsi que des minerais dans lesquels le plomb existe à l'état de carbonate.

Dans le cas du *minium*, la prise d'essai est attaquée par l'acide nitrique (de densité 1,20) à l'ébullition. On ajoute ensuite, goutte à goutte, une solution diluée d'acide oxalique jusqu'à ce que l'oxyde de plomb formé soit complètement redissous. Si le minium renferme des matières organiques, la solution doit être filtrée avant d'être soumise au titrage.

La *céruse* peut être dissoute directement dans l'acide

acétique dilué, et la solution est soumise au titrage sans filtration préalable.

*Analyses de quelques cêruses venant du Caire.*

	1	2	3	4	5	6
Huile de lin . . . . .	10,00	7,00	10,00	7,00	9,00	9,50
Hydrocarbonate de plomb . . . . .	90,00	39,50	45,00	67,80	0,00	90,50
Sulfate de baryte . . . . .	0,00	53,50	45,00	25,20	91,00	»
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

*Analyses des cêruses en poudre.*

	1	2	4	6
Acide carbonique . . . . .	9,67	3,24	7,20	7,20
Protoxyde de plomb . . . . .	84,00	34,00	60,10	85,05
Eau d'hydratation . . . . .	5,99	5,23	5,60	7,75
Sulfate de baryte . . . . .	0,00	57,53	27,10	0,00
Autres impuretés . . . . .	0,34	0,00	0,00	0,00
	100,00	100,00	100,00	100,00

SULFATE ; CHROMATE ; SILICATE ; ACÉTATE

**Dosage du sulfate de plomb.** (D'après Halphen). — On pèse 4 grammes de sulfate, on les introduit dans un ballon jaugé de 200 centimètres cubes avec 4 grammes

pesés exactement de carbonate de soude pur et sec et provenant de la décomposition du bicarbonate de sodium par la chaleur.

On ajoute de l'eau, on fait bouillir quelques minutes et on laisse refroidir. On complète les 200 centimètres cubes, on agite pour rendre homogène et on filtre.

On prélève exactement 50 centimètres cubes de liqueur, on y ajoute du tournesol, puis on verse à chaud 12<sup>cc</sup>,3 de la solution sulfurique normale contenue dans une burette graduée, et enfin *n* centimètres cubes d'acide déci-normal jusqu'à virage rouge persistant après ébullition (29<sup>ter</sup>).

On note le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique décimormal nécessaire pour détruire le carbonate de soude qui n'a pas fait double décomposition avec le sulfate de plomb. Si le sulfate de plomb avait été chimiquement pur, on n'aurait pas dû employer de solution sulfurique décimormale. Pour chaque centimètre cube employé, on devra retrancher de 100 le nombre 1,5157. La différence donnera la teneur pour 100 en sulfate de plomb.

#### **Analyse des silicates de plomb. Dosage du plomb.**

**Procédé C. Marie.** — Cette méthode permet d'appliquer l'électrolyse à l'analyse des verres à base de plomb. Il suffit d'attaquer (dans un creuset de platine) le verre finement pulvérisé par l'acide fluorhydrique additionné de la quantité *nécessaire* d'acides sulfurique pour transformer les bases en sulfates.

#### **Analyse des jaunes de chrome (voir Fleurent, 28).**

**Procédé C. Marie** (46<sup>bin</sup>). La substance est placée dans un verre de Bohême où se fera l'électrolyse, puis attaquée

par l'acide azotique, auquel on ajoute peu à peu des cristaux d'azotate d'ammonium. On chauffe au bain-marie. Quand tout est dissous, on étend avec de l'eau chaude, puis on électrolyse dans les conditions ordinaires en maintenant la température.

En trois heures, avec une électrode en platine dépoli d'une surface de 90 centimètres carrés et une intensité de de 0<sup>re</sup>,3 on dépose facilement 0<sup>re</sup>,4 de bioxyde de plomb.

**Essai industriel de l'Acétate de plomb** (sucre de Saturne). — Outre l'acétate neutre cristallisé, on trouve dans le commerce du sucre de saturne presque pur ; mais il y a aussi des produits qui, suivant le mode de préparation, renferment tantôt plus, tantôt moins d'oxyde de plomb et d'acide acétique. C'est le cas du sucre de plomb blanc amorphe, ainsi que du sucre de plomb jaune et brun (préparé en dissolvant de la litharge dans du vinaigre de bois plus ou moins rectifié et non pas avec de l'acide acétique pur.

Pour procéder au dosage, on opère de la façon suivante : Le sel est dissous dans de l'eau contenue dans un ballon jaugé ; on ajoute un léger excès d'acide sulfurique pour avoir tout le plomb à l'état de sulfate dans le précipité ; la solution renferme alors tout l'acide acétique et l'excès d'acide sulfurique. On remplit le ballon jusqu'au trait de jauge et l'on ajoute encore en plus un volume d'eau égal à celui du sulfate de plomb.

(L'expérience a montré qu'en partant de 10 grammes de sel de plomb et d'un ballon jaugé de 500, il suffit d'ajouter 1<sup>cc</sup>,3 d'eau ; en général, la quantité d'oxyde de plomb ne varie dans les sucres de Saturne que dans des limites assez restreintes).

On a donc ainsi les acides libres dans un volume connu de liquide.

On comprend alors que si, dans un volume donné du liquide clair, on dose l'acide sulfurique par le chlorure de baryum, on pourra aisément calculer la quantité de plomb, puisque par différence, on aura l'acide sulfurique combiné à l'oxyde de plomb et que pour 1 molécule d'acide sulfurique on calculera 1 molécule d'oxyde de plomb.

Pour déterminer la teneur en acide acétique (y compris une petite quantité d'homologues supérieurs), on neutralisera exactement un volume connu du liquide ci-dessus par une lessive de soude titrée normale; le nombre N de centimètres cubes employés aura servi d'une part à neutraliser l'acide acétique, d'autre part l'excès d'acide sulfurique. On retranche alors de N ce qu'il faudrait pour neutraliser l'acide sulfurique primitivement employé, et la différence donne le nombre de centimètres cubes correspondant à l'acide acétique.

**Dosage du plomb soluble dans les siccatifs à base de résinate.** — Pour doser le plomb soluble dans les siccatifs, Hefelmann (72, a), recommande la méthode suivante :

On dissout 12 à 15 grammes de siccatif dans le chloroforme, on mélange bien, on laisse déposer, on filtre dans un ballon jaugé de 250 centimètres cubes et on remplit, jusqu'au trait de jauge, avec du chloroforme.

On traite alors dans une fiole conique, 50 centimètres cubes de la solution filtrée par un excès de solution saturée d'hydrogène sulfuré dans l'alcool absolu, ce qui détermine la précipitation de tout le plomb soluble à l'état de sulfure de plomb.

On recueille ce sulfure de plomb sur un filtre, on le

lave avec un mélange de chloroforme et d'alcool puis avec de l'alcool pur ; on le transforme en sulfate et on pèse.

Dans le filtrat provenant du sulfure de plomb, on ne décele pas la moindre trace de manganèse, à l'aide d'une solution alcoolique de sulfure d'ammonium. On dose cet élément de la manière ordinaire, dans les cendres du résidu provenant de la solution chloroformique. La solution acide d'hydrogène sulfuré permet aussi de doser rapidement dans la solution chloroformique filtrée, le plomb saponifié du vernis et de le séparer quantitativement d'avec le manganèse.

---

## DEUXIÈME PARTIE

### COMPOSÉS DU MERCURE

---

#### CHAPITRE PREMIER

##### OXYDES DE MERCURE

On admet aujourd'hui que les oxydes mercuriques jaune et rouge ne sont pas isomères, mais bien identiques, les différences observées dans leur aspect et leurs propriétés chimiques dépendent uniquement de leur degré de division (73, a).

L'emploi presque exclusif de ces oxydes dans la confection des pommades ophtalmiques exige d'eux une pureté particulièrement rigoureuse, la sensibilité extrême de l'œil ne supportant pas la moindre trace des composés générateurs ; or, la pratique a démontré que ni l'un ni l'autre des oxydes officinaux ne remplit cette condition.

Pour l'oxyde préparé par voie sèche, il est difficile d'obtenir un produit complètement exempt d'azotate indécomposé sans s'exposer à le réduire en partie si l'on prolonge trop la calcination.

##### OXYDE MERCUREUX

**Préparation.** — On l'obtient par l'action de l'azotate mercurieux sur la potasse en excès ; il faut avoir soin de

ne pas employer en excès de sel mercurieux, parce qu'alors il se forme un sel double de potasse et d'oxyde mercurique, avec réduction d'une partie de l'oxyde mercurieux formé. Aussi est-il bon, pour préparer cet oxyde exempt de mercure, de verser le nitrate mercurieux dans un excès de potasse, plutôt que de faire l'inverse : la potasse se trouve ainsi toujours en excès par rapport au sel mercurieux.

Le précipité obtenu de cette façon doit être lavé à l'eau froide et à l'abri de la lumière autant que possible.

**Propriétés.** — Précipité brun noir, très facilement décomposable en oxyde mercurique et mercure sous l'influence de la chaleur et de la lumière.

La lumière, même diffuse, le dédouble en mercure métallique et oxyde mercurique.

**Usages.** — La liqueur obtenue en traitant le chlorure mercurieux par l'eau de chaux, constitue l'eau phagédénique noire des anciennes pharmacopées.

#### OXYDE MERCURIQUE (Bioxyde de mercure) $\text{HgO}$ .

Il en existe deux variétés : l'oxyde rouge et l'oxyde jaune ; l'oxyde de mercure préparé par voie sèche est une poudre cristalline rouge ; préparé par voie humide, c'est une poudre amorphe jaune.

Dans les deux cas il est anhydre. L'oxyde jaune se dissout à froid dans l'acide oxalique, tandis que l'oxyde rouge ne s'y dissout qu'à chaud. Chauffé, il change d'abord de couleur, devient brun, puis se dissocie à  $400^{\circ}$ , en oxygène et mercure.

1° **Oxyde rouge.** *Préparation* (Codex). — La préparation usuelle consiste à décomposer par la chaleur l'azotate mercurique.

On opère de la façon suivante : On dissout 100 parties de mercure dans 80 parties d'acide azotique ( $d=1,39$ ) additionné de 20 parties d'eau. On place le mélange sur un bain de sable jusqu'à dissolution du métal.

Quand celui-ci a disparu, on élève un peu la température pour vaporiser le liquide et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. On laisse refroidir. Si l'on chauffe trop, il y a du mercure réduit, mais cela a moins d'inconvénient que de laisser du sel indécomposé. Pendant la chauffe, on introduit de temps en temps une baguette de verre dans la masse. Tant que celle-ci est dure, la baguette ne pénètre pas ; il reste de l'azotate de mercure non décomposé. Mais si la baguette pénètre facilement et peut être retirée couverte de paillettes rouges, c'est que l'opération est terminée, surtout s'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses.

Le produit doit être conservé à l'abri de la lumière.

*Purification.* — L'oxyde rouge provenant de la calcination de l'azotate mercurique est fréquemment souillé de nitrate non décomposé, ce qui constitue un grand inconvénient lorsqu'on veut employer l'oxyde rouge pour les usages médicaux. Carles (1, a-39, b), conseille de pulvériser le produit impur et de le soumettre à une nouvelle calcination jusqu'à ce qu'un échantillon moyen, pris dans la masse entière, ne fournisse plus de vapeurs rutilantes par décomposition ignée dans un tube à essai. Mieux vaut encore faire bouillir l'oxyde suspect une première fois avec de l'eau alcalinisée par la potasse, puis plusieurs fois à

l'eau distillée. On sèche ensuite à l'abri de la lumière. D'après Patein (39, c), lorsqu'un oxyde rouge réputé pur, devient noir à la porphyrisation, il ne se dissout qu'incomplètement dans l'acide chlorhydrique étendu et il abandonne à cet acide un résidu noirâtre dans lequel se rencontrent parfois des globules de mercure.

Dissout dans l'acide azotique dilué, ce résidu laisse une poudre blanche, noircissant au contact de l'ammoniaque et qui n'est autre que du calomel. L'oxyde primitif contenait donc de l'oxyde mercurieux. Tout oxyde rouge qui devient noirâtre par porphyrisation doit par conséquent cette propriété à la présence d'un mélange de mercure et d'oxydure. Ce fait est dû à une calcination opérée à une température trop élevée ou maintenue trop longtemps.

**2° Oxyde jaune. Préparation usuelle (Codex). —** A une solution de 60 parties de potasse caustique dans 1 000 parties d'eau distillée, on ajoute peu à peu une solution de 100 parties de chlorure mercurique dans 2 000 parties d'eau distillée. On chauffe un peu. Le précipité jaune, dense qui se forme est lavé par décantation à l'abri de la lumière jusqu'à ce que les eaux de lavage ne troublent plus l'azotate d'argent. On jette sur un filtre, on sèche à une douce chaleur et on conserve dans l'obscurité, en flacons bouchés.

*Procédé Pinchbeck.* — La méthode consiste à précipiter l'oxyde dans l'obscurité ; on décante, on lave sur le filtre avec de l'eau jusqu'à ce que le filtrat n'accuse plus d'alcalinité en présence de phénolphthaléine ; on dessèche ensuite avec du papier à filtrer et en dernier lieu en chauffant au bain-marie jusqu'à perte de 20 % de sa teneur en eau.

**Propriétés de l'oxyde de mercure.** — Chauffé à 400°, il se décompose en oxygène et mercure. La lumière le noircit par suite d'une décomposition superficielle.

**Usages.** — L'oxyde rouge de mercure est très bien employé en *pommades*, contre les affections des paupières, les maladies de peau de provenance syphilitique ou autres, qui ont un caractère chronique.

L'oxyde jaune pourrait lui être souvent substitué avec avantage. Celui-ci entre dans la composition de certaines pommades et dans celle de l'*eau phagédénique*. On emploie aussi l'oxyde de mercure à la préparation des sels mercuriques, ainsi que dans l'analyse chimique.

On enduit également le fer des bateaux à vapeur marins d'oxyde mercurique, afin d'empêcher les mollusques de s'y attacher.

#### **L'oxyde mercurique dans les pommades (66, a)..**

— La thérapeutique ophtalmologique exige plus que d'autres la pureté des agents qu'elle emploie et le fini des remèdes dont il forme la base.

Le Codex met actuellement à la disposition des oculistes les deux variétés d'oxyde mercurique : le précipité rouge, le précipité jaune.

Le premier est très caustique : Pour en retirer l'acide azotique résiduel, seule cause de cette causticité, on dissocie le sel par le feu dans de petits matras. La décomposition se fait bien dans les parties périphériques, mais au centre elle est le plus souvent insuffisante. C'est la raison pour laquelle des praticiens peu scrupuleux cassent le matras — (ce qui est une cause fatale d'introduction du verre dans l'oxyde) — pulvérisent le contenu et le calcinent de

nouveau. D'autres font bouillir le résidu avec de la potasse afin de détruire toute parcelle d'azotate et lavent ensuite à l'eau bouillante.

Cette purification est toujours nécessaire, surtout avec les produits du commerce.

Cet oxyde est en somme de porphyrisation difficile et mieux vaut faire usage d'oxyde jaune.

L'oxyde *jaune*, qui doit sa couleur au grand état de division de la matière se prépare, comme nous l'avons dit, d'après le Codex, en décomposant le sublimé par la potasse.

Ce produit vendu, même sous les meilleures marques, doit être examiné avec soin : le plus souvent, on le trouvera, non pas pulvérulent, mais formé de grumeaux durs et tenaces. Si après l'avoir pulvérisé finement, on le chauffe sur un tesson de porcelaine ou sur une capsule de platine, on sera surpris de sa résistance à la volatilisation et on constatera qu'il renferme de l'oxyde de fer dans de notables proportions, ainsi que de la potasse.

Dufau (66, *b*), a bien indiqué une autre variété d'oxyde mercurique qu'il obtient en décomposant le sublimé à chaud, par le *carbonate de potassium*. L'acide carbonique fixé est enlevé avec une lessive caustique et enfin toute impureté est entraînée par lavage à l'eau.

Cet oxyde est orangé. Par la chaleur il se volatilise sans laisser aucun résidu alcalin ; quelquefois cependant un peu de silice contenue dans le carbonate de potasse.

Il en résulte que le commerce ne peut guère prendre toutes les précautions nécessaires pour obtenir un produit rigoureusement pur et applicable à la fabrication des pommades ophtalmologiques.

Le pharmacien doit donc préparer lui-même ce produit en prenant les précautions suivantes :

N'employer que des liqueurs précipitantes très étendues et froides ; verser le sel mercuriel dans la potasse, et non l'inverse ; multiplier les lavages à l'eau distillée par décantation, jusqu'au moment où l'eau de lavage n'influence plus ni l'azotate d'argent, ni la phtaléine. Alors seulement, l'oxyde pourra être recueilli, séché et mis en réserve.

---

## CHAPITRE II

### CHLORURE MERCUREUX $\text{Hg}^2\text{Cl}^2$

**Historique.** — Le chlorure mercurieux, connu sous le nom de *calomel*, *mercure doux*, *sublimé doux*, était appelé aussi autrefois *précipité blanc*; mais ce nom a été réservé depuis au chloramidure de mercure.

Il est mentionné pour la première fois au  $\text{xiv}^{\text{e}}$  siècle, par Jean de Roquetaillade, qui l'obtenait, en traitant le mercure par l'acide azotique et le sel ammoniac, puis soumettant à la distillation. Il a été employé en médecine dès le  $\text{xvi}^{\text{e}}$  siècle; c'est Le Mort (1696) qui l'a préparé le premier en partant du mercure, de l'acide sulfurique et du sel marin. Au  $\text{xvii}^{\text{e}}$  siècle Béguin en parle longuement; au  $\text{xviii}^{\text{e}}$  siècle, Oswald Croll donne au produit le nom de *calomel*.

**Préparation.** — On prépare le calomel par voie sèche ou par voie humide. Dans le premier cas, on le nomme *calomel*; dans le second il est appelé *précipité blanc*.

Les différentes méthodes employées sont les suivantes :

**I. Préparation par voie sèche.** —  $1^{\circ}$  *Procédé Planche* (69, a-8, a-67). On chauffe au bain de sable dans de grands matras en verre à fond plat ou dans des

chaudières en fonte, un mélange de sulfate mercurieux et de sel marin.



Comme le sulfate mercurieux peut contenir du sulfate mercurique qui donnerait du chlorure mercurique, on le broie avec du mercure métallique.

En utilisant cette méthode, le calomel se sublime dans le haut des matras.

On arrive à de meilleurs résultats en chauffant dans une chaudière en fonte 4 parties de mercure avec 6 parties d'acide sulfurique à 60° B, jusqu'à cessation de dégagement d'anhydride sulfureux. La masse est évaporée à siccité; on obtient ainsi du sulfate mercurique. Celui-ci est mélangé avec 4 parties de mercure et 6 parties de

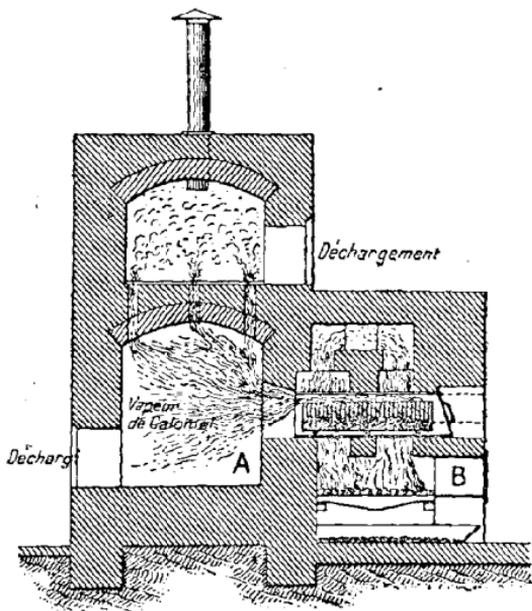


Fig. 20. — Four à calomel.

sel marin desséché et on le soumet à la sublimation dans des mortiers ou dans des chaudières en fonte : Il se forme d'abord du sulfate mercurieux qui réagit sur le chlorure

de sodium, comme ci-dessus. Si on emploie des chaudières, les vapeurs sont condensées dans des chambres où on injecte de la vapeur ou de l'air froid.

Le plus souvent, l'opération se fait industriellement dans un four spécial, comprenant deux moufles accolés et parallèles montés sur le même foyer, et deux chambres de condensation superposées et dont les parois sont carrelées avec de la faïence (fig. 20).

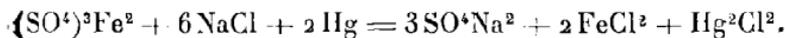
Chaque moufle contient un bac en terre réfractaire destiné à recevoir le mélange des deux sels (sulfate mercurieux et sel marin). On chauffe au rouge pendant six heures. Le calomel distille et va se condenser sur les parois des deux chambres ; le calomel ainsi obtenu prend dans l'industrie le nom de *calomel à la vapeur* (voir plus loin).

2° *Procédé von Huber*. — On introduit 1 partie de mercure dans 2 parties d'acide nitrique froid et dès que le dégagement des vapeurs brunes a cessé, on laisse refroidir le mélange. On le met de côté pour la cristallisation : il se sépare des cristaux blancs de nitrate mercurieux. Ces cristaux recueillis sont dissous dans de l'eau de pluie.

A la solution obtenue, on ajoute une solution de sel marin ou d'un autre chlorure soluble.

On obtient ainsi un précipité blanc comme neige de chlorure mercurieux, dont on décante le liquide et qu'on lave ensuite avec de l'eau de pluie propre (non distillée).

2° *Procédé Schaffault*. — On broie du mercure avec du sel marin, du sulfate ferrique et un peu d'eau. Après trituration on sublime. La réaction est :



Le calomel ainsi préparé est en masses compactes et

cristallines ; pour l'usage, on le pulvérise et on le lave avec soin, car il peut renfermer du sublimé corrosif.

3° On triture 4 parties de bichlorure de mercure avec 3 parties de mercure jusqu'à ce que tout le métal ait disparu. Pendant la trituration, on arrose le mélange avec un peu d'alcool, afin d'éviter les poussières dangereuses à respirer. Cette opération se fait très bien dans un broyeur à boulets en fonte. La poudre blanche obtenue est sublimée dans des matras en verre ou distillée de façon à recueillir les vapeurs dans des chambres. Le calomel obtenu est distillé une seconde fois.

Ainsi obtenu, il renferme un peu de sublimé corrosif. Pour l'éliminer, on réduit la matière en poudre fine et on lui fait subir des lavages réitérés à l'eau bouillante. On reconnaît que le sel est suffisamment pur lorsque les eaux de lavage ne précipitent plus par la potasse ou l'hydrogène sulfuré.

On recueille alors le sel sur un filtre et on le fait sécher à l'abri de la lumière solaire.

Avec les proportions ci-dessus indiquées, on produit 6 p. 5 de calomel.

4° Meyer (48, a), a préparé une forme nouvelle de calomel en houpettes brillantes, en traitant une solution chaude de sublimé par une solution de sulfite de lithium.

5° On prépare le calomel *par voie humide* par l'action de l'acide chlorhydrique ou d'un chlorure alcalin sur une solution de nitrate mercurieux. Le précipité obtenu est lavé à l'eau et séché.

**Calomel à la vapeur.** — Quand le calomel est en masses compactes, il est généralement soumis à une opération qui a pour but de le mettre dans un état beaucoup

plus divisé ; on le réduit en vapeurs et on conduit celles-ci dans une enceinte spacieuse où elles se condensent sous la forme d'une poudre impalpable qu'on désigne sous le nom de *calomel à la vapeur* (Soubeiran). Pour cela, on chauffe le calomel, ou le mélange qui lui donne naissance, dans des cylindres en fonte ou en terre de 3 à 4 décimètres de diamètre sur 8 à 9 décimètres de long, placés horizontalement dans un fourneau, et dont l'extrémité ouverte, fortement rétrécie, s'engage dans un récipient en grès ou dans une chambre en briques, de 3 mètres cubes environ de capacité, la vapeur de calomel se condense non sur les parois mêmes du récipient, mais dans la masse d'air qu'elle rencontre, comme dans la disposition déjà décrite page 269. Ce *calomel à la vapeur* doit encore être lavé soigneusement.

Soubeiran a reconnu plus tard que cet entraînement était inutile à la condition que le tube, contenant le calomel qu'il s'agit de sublimer, soit chauffé tout près du point où il pénètre dans le récipient afin d'éviter, dans la partie extérieure du tube, toute condensation. Il faut que le récipient soit abrité contre la chaleur du fourneau.

**Calomel précipité (Préparation du Codex).** — Pour obtenir le chlorure mercurieux *précipité*, on part de l'azotate mercurieux, qu'on obtient en dissolvant à froid 100 parties de mercure dans 150 d'acide nitrique de densité 1,26 ; on laisse cristalliser. Au bout de deux à trois jours, on sépare les cristaux, on les broie et on les dissout dans de l'eau aiguisée de  $\frac{1}{10}$  d'acide nitrique. On agite le tout, on décante la liqueur claire et l'on remet de l'acide azotique sur la partie non dissoute. On

verse alors peu à peu la dissolution dans un mélange de 50 parties d'acide chlorhydrique et de 200 parties d'eau.

Il se forme de l'azotate de sodium, qui reste en solution et du chlorure mercureux qui se précipite sous forme d'une poudre blanche. Le précipité est recueilli sur un filtre et lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se troublent plus ni par la potasse, ni par l'hydrogène sulfuré. Le sel est mis à égoutter sur une toile et réduit en trochisques, puis séché dans une étuve. C'est le *précipité blanc* du commerce.

**Propriétés.** — Le calomel se présente sous forme de masses fibreuses lorsqu'il a été sublimé. Préparé par voie sèche, il est souvent en masses très volumineuses. Préparé par voie humide, il constitue une poudre blanche, lourde, composée d'aiguilles microscopiques. Il jaunit quand on le chauffe.

Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il exige 12 000 parties d'eau bouillante pour se dissoudre.

Exposé à la lumière, le calomel devient jaune, puis gris, par suite d'une décomposition partielle en chlorure mercurique et mercure ; aussi, est-il bon de le conserver dans des flacons opaques.

Soumis à une ébullition prolongée avec de l'eau, il cède à celle-ci une petite quantité de chlorure mercurique et il reste une quantité correspondante de mercure mélangé au calomel inaltéré. D'après Guibourt, l'oxygène dissous dans l'eau est absorbé et produit un oxychlorure mercurique.

Ces faits montrent que le chlorure mercureux présente une tendance marquée à se dédoubler en chlorure

mercurique et en mercure ; ce dédoublement est encore plus marqué dans d'autres circonstances. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, il se dissout du chlorure mercurique ; les chlorures alcalins exercent une action analogue, déterminée par la tendance que possède le sublimé à former des chlorures doubles.

C'est surtout le chlorure d'ammonium qui exerce cette action, car elle a lieu à la température ordinaire. Lorsqu'on chauffe un mélange sec de calomel et de sel ammoniac, on obtient du mercure métallique et un sublimé de chlorure ammonio-mercurique. Ces décompositions jouent un grand rôle dans l'emploi du calomel comme médicament ; c'est, d'après Mialhe, sous l'influence des chlorures alcalins qui se rencontrent dans l'économie que le calomel peut exercer son action thérapeutique en se dissolvant en partie à l'état de chlorure mercurique. En outre, certaines substances organiques, notamment l'albumine paraissent aussi dédoubler le calomel.

La théorie de Mialhe a été mise en doute par plusieurs chimistes : d'après Laroque, les chlorures alcalins ne feraient que *dissoudre* le calomel à la température ordinaire, sans l'altérer ; car ce liquide agité avec de l'éther, ne cède pas de sublimé à ce solvant. A l'ébullition seulement, cette transformation se produirait.

Avec la concentration du chlorure de sodium, telle qu'elle existe dans l'organisme, il n'y a qu'une très faible quantité de sublimé qui puisse prendre naissance ; mais la formation de ce dernier est, paraît-il, accélérée par la présence des globules sanguins.

Quoiqu'il en soit, la question est encore controversée de savoir si l'on doit éviter de prendre des aliments salés après avoir absorbé du calomel, à cause de la transfor-

mation d'une partie du calomel en bichlorure de mercure.

Récemment, à la suite de nombreux travaux sur cette question, Carracido (59, a), conclut qu'en présence des aliments salés, le calomel se transforme partiellement en bichlorure de mercure, mais que la quantité produite n'atteint pas la dose toxique.

S'il peut arriver que dans certains cas, des phénomènes toxiques se manifestent, cela tient vraisemblablement à la présence de mercure à l'état colloïdal qui se forme en présence des sucs alcalins de l'organisme, des albuminoïdes et surtout du protoplasma des cellules.

L'antipyrine et le calomel réagissent l'un sur l'autre. La faible alcalinité de l'antipyrine, agissant en présence de l'eau, donne de l'oxyde de mercure, du bichlorure et du mercure métallique ; en même temps, il se forme du chlorhydrate d'antipyrine. L'emploi thérapeutique qu'on fait maintenant des deux médicaments peut devenir dangereux (17, c).

**Usages.** — Le calomel à la vapeur est un médicament très usité comme purgatif et comme vermifuge. A doses fractionnées et régulières, il produit rapidement la salivation, la stomatite et agit comme un altérant, un antiphlogistique des plus puissants. A l'extérieur, on l'emploie en *topique* et en *pommades* contre certaines affections de la peau et des yeux et contre les ulcérations syphilitiques. Rigoureusement pur, il serait beaucoup moins toxique, même en présence des chlorures, d'après l'opinion de plusieurs auteurs (27).

Le chlorure mercurieux obtenu *par précipitation*, n'est

pas employé à l'intérieur. Il entre dans la formule de la pommade au précipité blanc.

**Comprimés de calomel.** — Les discoïdes ou *comprimés* de calomel sont obtenus en mélangeant le calomel avec du sucre de lait, de la poudre de réglisse et de l'empois d'amidon ; on ajoute un peu de matière grasse dissoute dans l'éther ; on sèche à l'étuve et on passe à la machine à comprimer.

La poudre de réglisse est ajoutée pour masquer la légère coloration que prend le calomel par compression, trituration et élévation de température.

L'inconvénient est que ces comprimés se décomposent à la longue partiellement et donnent naissance à un peu de sublimé (11, a).

**Mélanges et falsifications.** — Le calomel est fréquemment accompagné de *sublimé corrosif*, dont on peut constater la présence en le traitant par de l'eau qui ne dissout que le sublimé. Bonnewyn recommande d'arroser le calomel d'eau ou d'alcool et d'y plonger une lame de fer décapée ; celle-ci reste inaltérée si le calomel est pur ; au contraire, s'il contient du sublimé, même  $\frac{1}{500\,000}$ , il s'y produit une tache noire.

Une autre méthode consiste à toucher le calomel avec une solution faible d'iodure de potassium ; la présence du chlorure mercurique est décelée par la teinte rouge que prend le produit soumis à l'essai.

Le calomel est assez souvent falsifié ; les substances le plus couramment employées sont le carbonate ou le sulfate de plomb, le carbonate de chaux ou de baryte.

Pour reconnaître la présence *des sels de plomb*, on chauffe le produit avec de l'acide acétique, afin d'obtenir de l'acétate de plomb : la solution aqueuse précipite alors en jaune par l'iodure de potassium.

Les carbonates sont mis en évidence par l'effervescence produite avec les acides.

D'une façon générale, les falsifications du calomel peuvent se distinguer en calcinant le produit : le calomel seul se volatilise.

### IODURE MERCUREUX (PROTOIODURE DE MERCURE) $\text{Hg}^{\text{I}}\text{I}^{\text{I}}$ .

**Préparation.** — La préparation *usuelle* consiste à faire agir directement l'iode sur le mercure : on triture l'iode et le mercure dans un mortier ; on ajoute assez d'alcool pour que le tout forme une pâte coulante ; on continue ensuite à triturer jusqu'à ce que tout le mercure ait disparu. Ceci fait, on lave le produit à l'alcool bouillant, on le fait sécher et on l'enferme dans des flacons de verre opaque.

Il faut avoir soin de n'opérer que sur des proportions peu considérables, parce que la réaction entre de grandes quantités pourrait produire un grand dégagement de chaleur et projeter le tout hors du mortier.

2° Dans une fiole bouchée à l'émeri, on introduit la quantité voulue de mercure avec trois fois son volume de chloroforme et l'on agite vivement jusqu'à division parfaite et suspension de mercure ; on y ajoute l'iode finement pulvérisé et trituré avec beaucoup de chloroforme et l'on agite vivement. La réaction est presque instantanée et l'iodure mercureux se dépose rapidement sous forme

d'une poudre jaune verdâtre. On filtre, on lave le précipité à plusieurs reprises avec l'alcool bouillant et finalement on dessèche dans l'obscurité. L'iodure mercurieux ainsi obtenu est constitué par une poudre très tenue.

Il faut employer beaucoup de chloroforme et ne pas fermer le flacon pendant la réaction; l'évaporation du chloroforme maintient la température plus basse pendant l'opération, car la réaction donne lieu à un notable dégagement de chaleur. Il faut opérer à l'abri de la lumière.

Ce procédé donne, paraît-il, de bons résultats (2, a-52, a).

**Propriétés.** — La couleur de l'iodure mercurieux varie avec son degré de pureté. Tantôt il constitue une poudre verte, tantôt vert foncé, tantôt jaune verdâtre. Insoluble dans l'alcool.

Il est très altérable à la lumière; il devient vert, puis noir. Conservé dans des flacons même à l'abri de la lumière, il se dédouble, après quelques semaines en mercure et iodure mercurique.

**Emplois.** — L'iodure mercurieux est employé à l'intérieur, en thérapeutique, à la dose de 1 à 10 centigrammes. Il est utilisé ainsi sous forme de pommade. A haute dose, c'est un toxique puissant. Ses propriétés sont dominées par celles du métal. Il agit sur l'économie bien plus par le mercure que par l'iode qu'il contient. Il produit rapidement la salivation.

Pour vérifier sa pureté, il suffit d'en volatiliser une partie, il ne doit pas y avoir de résidu; l'alcool ne doit pas en dissoudre, dans les cas contraires il contiendrait de l'iodure mercurique. Or, on doit surtout éviter, dans

l'iodure mercurieux, la présence de l'iodure mercurique, qui est un poison violent. Squire a aussi indiqué comme moyen de vérification l'action de l'aniline qui donne en présence de l'iodure mercurique, une réaction caractéristique.

Enfin, à la loupe, on ne doit pas apercevoir de globules de mercure non combiné.

---

## CHAPITRE III

### CHLORURE MERCURIQUE (BICHLORURE DE MERCURE ou SUBLIMÉ CORROSIF)

Le sublimé corrosif est une des préparations mercurielles les plus anciennement connues. Geber en décrit déjà la préparation au VIII<sup>e</sup> siècle, par la distillation d'un mélange de mercure, de vitriol, d'alun calciné, de sel et de nitre.

Basile Valentin y reconnut la présence de l'acide chlorhydrique et recommanda sa dissolution faite dans une décoction de bois de gaïac, dans le traitement de la syphilis. Tachenius, au XVII<sup>e</sup> siècle, donna le moyen de préparer ce sel en grand par la sublimation d'un mélange de mercure, de sel commun, de nitre et de vitriol.

**Préparation.** — Le bichlorure de mercure se forme par combinaison directe du mercure avec un excès de chlore ; par dissolution de l'oxyde mercurique dans l'acide chlorhydrique ; par la distillation des sels mercuriques avec les chlorures fixes. Il se produit aussi, comme nous l'avons vu par le dédoublement du protochlorure  $\text{Hg}^2\text{Cl}^2$  dans un grand nombre de circonstances.

1<sup>o</sup> Dans l'industrie, on obtient le plus souvent le sublimé en distillant un mélange de sulfate mercurique, de sel marin et de bioxyde de manganèse.

On emploie 5 parties de sulfate mercurique pour 5 parties de sel marin calciné et 1 partie de bioxyde de manga-

nèse destiné à oxyder le sulfate mercurieux que pourrait renfermer le sulfate mercurique.

Dans d'autres fabriques, le mélange est composé de 40 parties de sulfate mercurique, 16 parties de sel marin, 2 parties de bioxyde de manganèse et 1 partie de calomel.

Le mélange est introduit dans des matras en verre, à fond plat, d'une capacité de 4 litres ; ils sont surmontés d'un pot en grès. On les chauffe au bain de sable ; préalablement, il faut avoir le soin de ne les remplir qu'à moitié. On chauffe d'abord légèrement en enveloppant complètement les matras de sable, pour expulser l'humidité, puis plus fort pour provoquer la sublimation du bichlorure de mercure.

Pendant l'opération il ne doit pas sortir de vapeurs blanches par le col du matras, ce serait un indice que la température serait trop forte ; dans ce cas, on baisserait le feu.

Le résidu est formé de sulfate de sodium et de l'excès de chlorure de sodium et de bioxyde de manganèse.

L'opération terminée, ce qui a lieu après 8 à 10 heures, on donne un coup de feu pour fondre partiellement le sublimé et le rendre plus compact. On laisse refroidir les matras dans le bain de sable et on enlève le sublimé, *qui est en pains*, en cassant les matras.

La fabrication du chlorure mercurique est très insalubre et ne doit être faite par sublimation, que sous des cheminées offrant un bon tirage.

Depuis quelques années, le sublimé se fabrique dans des marmites en fonte, analogues à celles qui servent à la sublimation du chlorhydrate d'ammoniaque.

La réaction est la suivante :



D'après le *Codex*, on prend :

Sulfate mercurique . . . . .	500
Chlorure de sodium décrépité. . . . .	500

On pulvérise séparément, mélange et remplit à moitié des matras à fond plat. On met au bain de sable jusqu'au col. On chauffe modérément pour dégager l'humidité, puis on découvre les matras à moitié ; on place sur les orifices de petites capsules et on augmente le feu.

A la fin de l'opération, on recouvre de sable chaud et on laisse refroidir lentement : on obtient des pains à cassure cristallisée.

2° D'après Fleck (20, a), on évite la présence du calomel dans le chlorure mercurique en opérant la sublimation du mélange de sel marin et de sulfate mercurique dans un courant de gaz chlorhydrique.

On dissout 10 parties de mercure dans 12 parties d'acide sulfurique à 66° B, on évapore et l'on soumet le résidu à la distillation avec 9 parties de sel marin ; il y a ainsi un excès d'acide sulfurique qui donne naissance à de l'acide chlorhydrique.

3° On peut aussi faire digérer l'oxyde mercurique obtenu par l'action de la soude sur le nitrate mercurique, avec une solution de chlorure de magnésium. Il se précipite de la magnésie et il reste du chlorure de mercure en solution.



4° En Angleterre et en Italie, on fabrique aujourd'hui le sublimé corrosif par l'action directe du chlore sur le mercure chauffé.

**Propriétés.** — Le chlorure mercurique sublimé se

présente en masses blanches, translucides, compactes, cristallines et friables. Il fond à 288° et bout à 303°. Il noircit lorsqu'il est exposé aux rayons solaires.

Il est soluble dans l'eau : 100 parties d'eau à 10° en dissolvant 6,57 ; à 20°, 7,39 parties ; à 50°, 11,84 parties ; à 80°, 24,3 parties ; à 100°, 54 parties.

La solubilité du sublimé dans l'eau est accrue par la présence d'autres chlorures, principalement des chlorures alcalins, par suite de la formation de chlorures doubles.

Il se dissout plus facilement dans l'alcool, qui, à froid en prend 40  $\frac{0}{0}$  et à chaud, 66  $\frac{0}{0}$ . Il est également soluble dans l'éther, qui l'enlève à sa solution aqueuse. L'acide chlorhydrique chaud le dissout en grandes quantités ; par le refroidissement la solution se prend en masse. L'acide sulfurique ne l'attaque que très lentement à chaud.

Sec ou dissous, le sublimé est altéré par la lumière. La présence de l'acide chlorhydrique ou du sel ammoniac empêche cette altération. Les solutions alcooliques sont altérées par la lumière avec formation de calomel.

**Conservation des solutions du sublimé.** — Lorsque les solutions du sublimé sont faites avec de l'eau ordinaire, elles ne tardent pas à se décomposer ; il se forme le plus souvent au fond du vase, un dépôt blanc d'oxychlorure.

Conservées en vase jaune ou à l'obscurité, les solutions au millième se conservent très bien ; dans des flacons bleus ou blancs, elles s'altèrent assez vite.

L'altération des solutions à  $\frac{1}{1000}$  est lente dans les fla-

cons de verre bien remplis, rapide si le vase est ouvert ; si l'on acidule très faiblement la solution (1 centimètre cube d'acide chlorhydrique au litre) ou si on l'additionne de chlorure de sodium ou d'ammonium, elle se conserve beaucoup mieux.

Les altérations du sublimé seraient dues principalement à l'apport de substances alcalines provenant de l'eau employée pour les solutions, de l'air, ou du verre formant les récipients qui contiennent les solutions. Une quantité limitée de matière alcaline suffit pour amener la précipitation d'une proportion relativement considérable de mercure.

Or, nous venons de voir que l'acide chlorhydrique et les chlorures alcalins augmentent la stabilité des solutions étendues de sublimé.

L'action conservatrice de ces substances serait donc due, pour l'acide chlorhydrique, à la saturation des substances alcalines précipitantes ; les chlorures alcalins agissent en vertu de leur pouvoir dissolvant.

Beaucoup de matières organiques réduisent le chlorure mercurique en donnant du calomel ; c'est ce qui a lieu avec les tartrates, le sucre, la gomme.

Avec l'albumine, la solution de chlorure mercurique donne une combinaison qui se sépare à l'état d'un précipité blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans un grand excès d'albumine et dans les solutions des chlorures alcalins, surtout du chlorure d'ammonium.

**Usages.** — Le sublimé corrosif est fréquemment employé en médecine, surtout pour le traitement des maladies syphilitiques. Ce sel est celui qui, après l'iodure mercurique, possède la puissance parasiticide la plus

grande. On l'emploie pour l'usage externe en bains, lotions, collyres, pommades. On le donne aussi à l'intérieur. C'est un médicament qu'il ne faut administrer qu'avec une grande prudence. On l'associe souvent à des matières albuminoïdes, telles que le blanc d'œuf, le gluten frais, la farine, le lait. Il en résulte des combinaisons insolubles dans l'eau, et qui par conséquent sont beaucoup moins actives que le sublimé pur, mais qui se dissolvent néanmoins lentement dans l'organisme à la faveur des chlorures.

Le sublimé est encore employé pour la conservation du bois, dans l'impression des tissus comme réservage, pour graver l'acier et pour préparer d'autres combinaisons de mercure.

Le sublimé corrosif a été conseillé pour combattre les maladies cryptogamiques de la vigne et en particulier le black rot. Dans le Beaujolais, on a expérimenté le sublimé à des doses différentes, dans le but de contrôler les effets produits.

On a recherché le mercure dans le vin de tire, le vin de presse, la lie, le marc et on a constaté que tous les produits de la fermentation n'en renfermaient que des quantités très minimes et sans danger pour la consommation.

Néanmoins, au point de vue de l'hygiène, l'utilisation de bichlorure de mercure, pour le traitement des maladies de la vigne, peut offrir de graves inconvénients ; on a trouvé d'ailleurs, depuis, que ce produit avait une influence néfaste sur la végétation de la plante.

**Contre-poisons.** — Le sublimé est un poison énergique ; son meilleur contre-poison est l'albumine (blanc

d'œuf), qui donne, comme nous venons de le voir, un composé insoluble ne présentant aucun danger.

Les eaux minérales sulfureuses constituent aussi un bon contre poison.

IODURE MERCURIQUE (BIODURE OU DEUTOIODURE DE  
MERCURE  $\text{HgI}^2$ )

**Préparation.** — La *préparation usuelle* de l'iodure mercurique rouge s'effectue, d'après le *Codex* de la façon suivante :

On dissout à froid 100 grammes d'iodure de potassium dans 1000 grammes d'eau et 80 grammes de chlorure mercurique dans 1500 grammes d'eau. On verse cette dernière solution dans la première. L'iodure mercurique se précipite sous la forme d'une poudre rouge éclatant. On lave le dépôt à l'eau distillée, on le sèche à une douce chaleur et on le conserve à l'abri de la lumière.

Il faut qu'il y ait un léger excès d'iodure de potassium, mais une trop grande quantité ferait perdre du biiodure entraîné en dissolution.

**Préparation de l'iodure jaune.** — On obtient l'iodure jaune par fusion ou volatilisation de l'iodure rouge.

On remarque aussi que, lorsqu'on précipite un sel mercurique par de l'iodure de potassium, le précipité au moment où il se forme est un chloroiodure jaune, qui devient ensuite rapidement rouge en donnant l'iodure.

**Propriétés.** — L'iodure mercurique se présente sous deux modifications, l'une rouge, l'autre jaune.

L'iodure *rouge*, normal, chauffé à 254°, fond et passe à l'état d'iodure jaune ; à une température plus élevée, il se volatilise et se sublime en cristaux jaunes.

L'iodure jaune au contraire passe facilement à la température ordinaire, à l'état d'iodure rouge ; le frottement ou la pression suffisent pour effectuer cette transformation.

L'iodure mercurique est peu soluble dans l'eau (0,66 % à froid), il se dissout plus facilement dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure alcalin ; il est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Il est utilisé en médecine dans les maladies vénériennes et dans les maladies scrofuleuses. A l'intérieur, c'est un dangereux toxique qu'il ne faut employer qu'avec circonspection (5 à 10 milligrammes par jour en solutions très étendues).

**Falsifications. — Caractères de pureté.** — Il doit être entièrement volatilisable ; il devient jaune quand on le chauffe. Entièrement soluble dans l'alcool, l'éther, les solutions concentrées de chlorure de sodium, d'iodure de potassium, de bichlorure de mercure. On reconnaîtrait ainsi son mélange avec le *sulfate de baryum*, le *minium*, le *cinabre* qui sont insolubles dans ces véhicules.

---

## CHAPITRE IV.

### SULFURE DE MERCURE (CINABRE) HgS.

Ce corps existe tout formé dans la nature. Il est employé en peinture sous le nom de *vermillon*.

Dès la plus haute antiquité, le vermillon fut employé en peinture. Le *minium* des Latins signifie tantôt le vermillon et tantôt le véritable minium.

Le cinabre était employé autrefois pour préparer des liniments.

Il existe deux sulfures de mercure, le sulfure rouge et le sulfure noir. Ce dernier donne le sulfure rouge par la sublimation. Le sulfure rouge porte le nom de *cinabre* lorsqu'il est en masses compactes et celui de *vermillon* lorsqu'il est obtenu dans un grand état de division.

Le cinabre se rencontre dans la nature en masses compactes ou en cristaux rouges ; c'est le principal minéral de mercure.

Il se forme par voie sèche lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de soufre et de mercure, d'oxyde ou de sulfate de mercure.

La combinaison du soufre et du mercure faite à froid donne naissance à du sulfure noir, qui ne se transforme en cinabre que par la sublimation. Ce sulfure noir porte le nom d'*éthiops minéral*. On obtient aussi le sulfure noir en précipitant un sel mercurique par l'hydrogène sulfuré.

**Préparation. I. — Procédés par voie sèche.**

1° *Procédé d'Amsterdam.* — L'union du soufre et du mercure a lieu à chaud ou à froid. Dans le premier cas, l'union du mercure et du soufre s'effectue dans une bassine en fonte ou un pot en terre (procédé hollandais ou d'Amsterdam et procédé chinois). A Idria, la combinaison s'opère à froid, dans des barillets mobiles sur un axe. Dans du soufre fondu, contenu dans une bassine en fonte, on introduit peu à peu du mercure (17 parties de mercure pour 5 de soufre), en ayant soin de remuer doucement la matière de façon que la combinaison n'ait pas lieu trop vite ; le dégagement de chaleur résultant d'une réaction trop vive déterminerait une perte. La matière est ensuite coulée sur des plaques de tôle, puis concassée et mise dans des pots en terre ou en grès placés eux-mêmes dans de grands cylindres en terre fermés à la partie inférieure et chauffés dans cette partie jusqu'au rouge ; l'ouverture de la partie inférieure est fermée par une plaque de fonte sur laquelle la majeure partie du cinabre volatilisé vient se condenser ; on la change à plusieurs reprises en faisant retomber à chaque fois le cinabre déposé sur les parois latérales. La masse ainsi obtenue est pulvérisée sous l'eau aussi finement que possible (41, a).

2° *Procédé d'Idria.* — Cette méthode diffère surtout de la précédente par la préparation préliminaire que l'on fait subir à la matière avant de la chauffer. On commence par introduire dans des tonneaux du soufre et du mercure (21 de mercure pour 4 de soufre). Ces tonneaux sont ensuite mis en rotation autour de leur axe pendant deux ou trois heures. La masse retirée de ces tonneaux se compose alors d'un mélange brun contenant du sulfure de mercure déjà

formé, du soufre et du mercure libres. Cette matière est alors introduite, peu à peu dans un cylindre vertical de fonte préalablement chauffé ; elle déflagre et on obtient ainsi une masse brune de sulfure de mercure.

On adapte alors à la partie supérieure du cylindre un chapiteau en terre muni d'un tuyau de dégagement ; le cylindre est alors chauffé au rouge, le sulfure de mercure se volatilise et vient se condenser partie dans le chapiteau et partie plus loin, dans le tuyau. La première portion est seule gardée ; on la pulvérise finement sous une couche d'eau ; on la lave à la potasse, à l'eau bouillante et à l'eau froide. Le reste est mêlé avec le sulfure brun retiré des tonneaux, et subit une nouvelle sublimation.

La masse sublimée a l'éclat du rouge de cochenille et sa cassure est fibreuse ; elle donne, lorsqu'on la broie, une poudre rouge écarlate.

On augmenterait beaucoup la couleur écarlate du cinabre en ajoutant au mélange, avant la sublimation, 1 % de sulfure d'antimoine, et en faisant digérer dans un lieu sombre pendant plusieurs mois, avec de l'acide azotique étendu, le cinabre préalablement broyé.

3° *Procédé chinois.* — En Chine, on chauffe 4 parties de mercure avec 1 partie de soufre dans des pots en terre munis de couvercles de fer. On chauffe pendant 24 heures puis les pots sont brisés.

Le cinabre obtenu par cette méthode est d'une nuance carminée, le cinabre européen tirant plutôt sur le jaune ; il est difficile de se rendre compte de la différence des produits obtenus. Lorsqu'on distille ensemble du cinabre et du sulfure d'antimoine (1 % de ce dernier corps), on obtient un cinabre grisâtre dont la poussière est d'un

rouge brun. Si on le pulvérise bien et qu'on le fasse longtemps bouillir avec une solution de foie de soufre, puis qu'on le lave à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique, on obtient une matière ayant exactement le ton du cinabre chinois.

**II. Procédés par voie humide.** — 1° *Procédé de Kirchoff.* 1° On prépare d'abord un sulfure noir de mercure (*ethiops per se*) en triturant dans un mortier de porcelaine (100 parties de mercure avec 23 parties de soufre; après un certain temps, la masse est humectée avec une lessive de potasse (53 parties de potasse dans 53 parties d'eau) et triturée de nouveau; elle tourne au brun, puis au rouge, après deux heures environ de trituration à chaud. On évapore alors doucement en ayant soin de ne plus chauffer dès que la couleur est devenue très brillante, car elle deviendrait de nouveau brune et l'opération serait manquée; il y a là, dans le choix du moment où l'on doit cesser de chauffer, une difficulté pratique; l'habitude renseigne l'ouvrier à cet égard.

La matière rendue ainsi pâteuse par l'évaporation, est lavée d'abord avec une lessive de soude, puis à l'eau: il est nécessaire d'opérer ainsi, car la masse pâteuse retient une dissolution de potasse contenant un peu de sulfure de mercure en dissolution qui se précipiterait par l'addition de l'eau de lavage.

*Bucholz* a modifié un peu ce procédé: il triture à chaud pendant 4 heures un mélange de 4 parties de mercure, 1 de soufre, 3 de potasse caustique et 6 d'eau; il laisse ensuite les matières en digestion pendant onze heures.

2° *Procédé Dobereiner.* On chauffe modérément du mercure avec une dissolution de pentasulfure de potas-

sium. Au bout d'une heure et demie, le mercure s'est transformé en une poudre d'un rouge brun. La liqueur est alors décantée : elle consiste principalement en sulfure de potassium ; on la met en digestion avec du soufre et l'on reforme ainsi du pentasulfure de potassium prêt à servir pour une nouvelle opération. La poudre est mise en contact avec une dissolution de potasse à 40 degrés, et elle acquiert alors la couleur rouge du vermillon.

3° *Procédé Martins*. Martins a obtenu un vermillon de première qualité en opérant à froid : les matières sont placées dans des flacons fermés, bien emballés dans une caisse soumise à une agitation mécanique prolongée pendant 24 ou 30 heures. On lave et on sèche ensuite : dans ces conditions, à la température ordinaire, le vermillon est rouge de suite, tandis qu'en chauffant, on n'obtient qu'un produit brun que l'on doit traiter par la potasse.

4° *Brunner* mélange 114 parties de soufre avec 300 parties de mercure et l'on ajoute un peu de solution de potasse pour faciliter la réaction. La manière la plus simple d'opérer le mélange consiste à introduire les deux substances dans de fortes bouteilles bien fermées et à fixer à celles-ci une tige animée d'un mouvement de va-et-vient par l'intermédiaire d'une machine à vapeur. La combinaison noire est mélangée avec une solution de 75 parties de potasse dans 400 parties d'eau et chauffée au bain-marie à 45°. Au bout de quelques heures, la masse prend une couleur rouge ; pour la refroidir, on la verse dans de l'eau froide, on la rassemble sur un filtre, on la lave et on la dessèche.

5° *Firmenich* obtient de bons résultats en opérant de la façon suivante : on chauffe au bain-marie dans de grands flacons bien bouchés et que l'on agite pendant plusieurs

heures, 5 kilogrammes de mercure, 2 kilogrammes de soufre et 4 litres  $\frac{1}{2}$  d'une solution de pentasulfure de potassium obtenue en dissolvant dans 3 parties  $\frac{1}{3}$  d'eau le sulfure de potassium préparé par la réduction de 20 parties de sulfate par du charbon et bouilli ensuite avec 15 parties de soufre. Au bout de 3 à 4 heures, le mercure est transformé en une poudre brune. On laisse ensuite refroidir lentement jusque vers  $50^{\circ}$ , et l'on maintient cette température durant quelques jours en remuant de temps en temps. Quand on a atteint la nuance du vermillon, on le lave à la soude pour enlever l'excédent de soufre, puis à l'eau, et on le sèche enfin vers  $60^{\circ}$  (6g, b-20, b).

**III. Préparation du sulfure de mercure par l'électrolyse (23, a).** — L'appareil employé se compose d'un récipient en bois, d'un diamètre de 1 mètre et 2 mètres de profondeur sur les parois duquel sont fixées des plaques rondes de 15 centimètres de diamètre; on y verse du mercure sur une hauteur de 1 centimètre. Les plaques sont mises en communication avec le pôle positif d'une machine dynamo.

Au fond du vase se trouve une lame de cuivre recouverte de fer galvanisé et qui est réunie au pôle négatif de la machine.

On remplit le vase d'une solution à 8 % de nitrate d'ammonium et à 8 % de nitrate de sodium. Un serpentin ouvert y amène un courant constant et régulier d'acide sulfurique; les gaz s'échappent par un tube dans le couvercle et un agitateur sert à maintenir constamment le mélange homogène.

Dès que le courant d'acide sulfurique a été interrompu, il se forme aussitôt un précipité de sulfure de mercure.

Des essais ont été faits pour éviter l'emploi de l'acide sulfurique.

Le bain était composé :

De 100 litres d'eau.

De 8 kilogrammes de nitrate d'ammonium.

De 8 kilogrammes de nitrate de soude.

De 8 kilogrammes de sulfure de sodium.

Et 8 kilogrammes de soufre.

Dans ces circonstances, on n'a qu'à y verser du mercure et du soufre pour obtenir du cinabre semblable à celui obtenu au moyen du sulfure d'ammonium.

Il suffit alors d'ajouter de temps en temps du soufre et du mercure au mélange pour obtenir un précipité ayant toutes les qualités du produit obtenu par les procédés chimiques ordinaires.

**Ethiops minéral.** — Le sulfure de mercure noir ou *éthiops minéral* est préparé, en pharmacie, en triturant dans un mortier, jusqu'à parfaite extinction du mercure, 1 partie de mercure avec 2 parties de soufre. Avec le temps, ce mélange peut contenir du sulfure de mercure avec un excès de soufre.

**Propriétés.** — Le cinabre est rouge quand il est cristallisé. Sous la pression atmosphérique ordinaire, il se volatilise sans entrer en fusion.

Le sulfure de mercure est employé en peinture et pour colorer la cire à cacheter ; on en emploie aussi une certaine quantité en thérapeutique sous forme de pommade (43, a).

**Vermillons commerciaux** — On distingue dans le commerce trois sortes de vermillons : le vermillon de

Chine, le vermillon d'Allemagne et le vermillon de France. Le vermillon de Chine est très pur, c'est le plus beau et le plus estimé ; il surpasse les autres par l'intensité de sa nuance et sa teinte carminée sans mélange de jaune ; les Chinois le préparent, comme nous l'avons vu, par sublimation d'un mélange de soufre et de mercure.

Le vermillon du commerce est quelquefois falsifié avec du minium, du peroxyde de fer, du vermillon de chrome (chromate basique de plomb), du spath pesant ou du plâtre. Le vermillon pur se dissout facilement et complètement dans le sulfhydrate de sulfure de sodium (NaHS).

---

## CHAPITRE V

### SULFATES DE MERCURE

#### I. SULFATE MERCUREUX (SULFATE DE PROTOXYDE DE MERCURE) $\text{SO}^{\cdot}\text{Hg}^2$

Ce sel s'obtient en chauffant dans une chaudière en fonte de l'acide sulfurique concentré avec un excès de mercure ; on opère sur 4 kilogrammes de mercure et 6 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° Baumé ; on chauffe le mélange jusqu'à cessation de dégagement d'anhydride sulfureux. La masse est évaporée à siccité.

Il se forme en même temps un peu de sulfate mercurique, que l'on sépare par lavage à l'eau froide, ce dernier étant soluble.

Le sulfate mercurieux se dissout dans 500 parties d'eau froide et dans 300 parties d'eau bouillante.

Il se présente sous la forme d'une masse blanche, lourde, cristalline. Il fond sous l'action de la chaleur en un liquide rouge brun foncé ; une forte chaleur le décompose en mercure, oxygène et gaz sulfureux ; il se fait également un peu de sulfate mercurique et d'acide sulfurique. Il devient gris au contact de la lumière, probablement par suite d'une décomposition partielle en mercure et sulfate mercurique.

L'acide azotique étendu le dissout, mais l'addition d'acide sulfurique le précipite de nouveau. L'acide sulfurique concentré et chaud le dissout.

Le sulfate mercurieux est employé dans la préparation du calomel. On l'emploie aussi dans les piles à courant constant de télégraphie.

II. SULFATE MERCURIQUE (SULFATE DE DEUTOXYDE DE MERCURE)  $\text{SO}^4\text{Hg}$

**Préparation.** — On prépare le sulfate mercurique en chauffant du mercure avec un excès d'acide sulfurique.

Pour cela, on fait dissoudre 20 kilogrammes de mercure dans 25 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° B., dans une chaudière en fonte. Pendant l'opération, il se dégage beaucoup d'anhydride sulfureux, que l'on recueille en lui faisant traverser des bonbonnes pleines d'eau. Le mercure ayant entièrement disparu, on ajoute encore 1 kilogramme d'acide sulfurique, de manière à transformer en sulfate mercurique, le sulfate mercurieux qui pourrait exister. On neutralise l'excès d'acide avec du sel marin ou du calomel, et on évapore la masse jusqu'à siccité absolue.

**Propriétés.** — Le sulfate mercurique se présente sous forme d'une masse blanche, cristalline, hygroscopique, composée de lamelles d'un blanc d'argent, groupées en étoiles. Il se colore en jaune, puis en rouge quand on le chauffe. Sous l'action d'une température élevée, il se décompose sans fondre et fournit du mercure, du sulfate mercurieux et de l'anhydride sulfureux.

**Décomposition du sulfate mercurique par l'eau.** (*Turbith minéral*). — Le sulfate mercurique mis en con-

tact avec l'eau se décompose en sulfate tribasique *jaune*  $\text{SO}_4\text{Hg} \cdot 2 \text{HgO}$ , connu sous le nom de *turbith minéral*, et en acide libre, jusqu'à ce que la quantité d'acide libre soit de 67 grammes par litre, si on opère à  $12^\circ$ . Il n'y a alors en dissolution que du sulfate neutre. L'eau contenant 67 grammes d'acide sulfurique par litre, dissout le sulfate neutre sans le décomposer (Ditte).

On prépare le *turbith minéral pour les usages pharmaceutiques*, en traitant 100 parties de sulfate mercurique pour 1 500 parties d'eau bouillante. On opère ainsi : on commence par pulvériser bien finement le sel ; puis on le traite, dans une terrine, par la quantité indiquée d'eau bouillante, en remuant continuellement. Il se produit une poudre jaune qu'on lave rapidement à l'eau chaude ; on la sèche et on la conserve dans des flacons noirs. — Le sel doit être exempt de sulfate mercurieux, ce qu'on reconnaît à ce que sa solution ne précipite pas par le chlorure de sodium.

Le *turbith minéral* est une poudre d'un jaune citron, soluble dans 2 000 parties d'eau froide et dans 600 parties d'eau bouillante.

## CHAPITRE VI

### AZOTATES DE MERCURE ARSÉNIATE ET BORATE DE MERCURE

#### AZOTATE MERCUREUX (NITRATE DE PROTOXYDE DE MERCURE $(\text{AzO}^3)\text{Hg}^2 + 2 \text{H}^2\text{O}$ )

**Préparation.** — On fait agir à froid de l'acide azotique étendu sur un excès de mercure.

Les proportions sont les suivantes :

Mercure . . . . .	1 000
Acide azotique, $d = 1,42$ . . . . .	750
Eau distillée. . . . .	250

On verse le mélange d'acide et d'eau sur le mercure, contenu dans un grand matras à fond plat; après 24 heures, on sépare les gros cristaux de nitrate formés, on les lave à l'acide azotique étendu, on les sèche et on les met en flacons.

L'azotate mercureux cristallise en prismes clinorhombiques dont la composition est  $(\text{AzO}^3)^2 \text{Hg}^2 + 2 \text{H}^2\text{O}$ . Il est peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide azotique étendu.

Il est utilisé, en médecine, à l'extérieur, sous forme de pommade, contre les affections de la peau. C'est un violent purgatif et émétique, qui n'est guère employé comme tel que pour les chiens (0,05).

**Turbith nitreux.** — C'est l'azotate mercureux basique; il répond à la formule:  $\text{AzO}^3 - \text{Hg}^2 - \text{OH}$ .

Il se forme quand on lave longtemps à l'eau froide et

plus rapidement à l'eau bouillante, l'azotate mercurieux ; il devient alors jaune-citron.

La préparation usuelle consiste à pulvériser d'abord finement 1 partie d'azotate mercurieux cristallisé, puis à délayer ce produit dans 10 parties d'eau bouillante en agitant quelque temps. Quand la poudre est devenue jaune verdâtre, on la laisse déposer ; on décante le liquide et on lave ensuite le dépôt plusieurs fois à l'eau froide. On fait sécher et on conserve à l'abri de la lumière.

Le turbith nitreux entre dans la composition de pom-mades antiherpétiques.

**Azotate mercurieux ammoniacal** ( *Mercure soluble d'Hahnemann*). — L'action de l'ammoniaque sur l'azotate mercurieux donne naissance à un précipité noir qui renferme un mélange du sel double  $3(\text{AzHg}^2\text{AzO}^3)$  ( $\text{AzH}^4\text{AzO}^3$ )  $2\text{H}^2\text{O}$  avec du mercure métallique.

Ce précipité noir, appelé *mercure soluble d'Hahnemann*, de composition variable a joué autrefois un certain rôle en thérapeutique ; il ne présente aujourd'hui qu'un intérêt très restreint.

On le préparait en triturant 100 parties d'azotate mercurieux avec de l'eau froide, faiblement acidulée avec de l'acide azotique, de façon à obtenir 4 à 5 litres de soluté. On ajoutait goutte à goutte, en agitant constamment, de l'ammoniaque étendue de 15 à 20 fois son poids d'eau, jusqu'à ce que le précipité prenne une teinte pâle : on séparait par décantation et on faisait sécher.

Ce corps contient ordinairement d'autant plus de mercure que sa teinte est moins franchement noire et tourne au gris. Ses propriétés sont variables, ce qui fait que son emploi est à peu près abandonné (1, b-27, a).

AZOTATE MERCURIQUE  $(\text{AzO}^3)^2\text{Hg}$ 

On l'obtient en dissolvant du mercure (100 parties) dans un excès d'acide azotique bouillant (150 parties d'acide de densité 1,42 pour 50 parties d'eau) ; on évapore la dissolution jusqu'à ce qu'il reste 225 parties ; il s'en sépare, à la température ordinaire, de gros cristaux d'azotate  $(\text{AzO}^3)^2\text{Hg} + \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ .

C'est l'azotate mercurique utilisé en médecine. Il est déliquescent. Si maintenant, on refroidit l'eau mère à  $-15^\circ$ , il se dépose de l'azotate neutre  $(\text{AzO}^3)^2 \text{Hg} + 8 \text{H}^2\text{O}$ , en lamelles rhomboïdales.

Le sel neutre, redissous dans l'eau, abandonne des aiguilles incolores du sel bibasique  $(\text{AzO}^3)^2 \text{Hg} + \text{HgO} + 3 \text{H}^2\text{O}$ . Cet azotate bibasique, lavé à l'eau froide, perd de l'acide azotique et se change en azotate tribasique  $(\text{AzO}^3)^2 \text{Hg} + 2 \text{HgO} + \text{H}^2\text{O}$ .

Si, au lieu d'eau froide, on emploie de l'eau bouillante pour l'épuiser, on obtient une poudre rouge brique d'azotate hexabasique  $(\text{AzO}^3)^2 \text{Hg}$ , 5 HgO.

L'azotate mercurique est employé comme caustique ; il est très énergique, il produit une vive douleur et une eschare grisâtre.

**Orthoarséniate de mercure.**  $\text{Hg}^3 (\text{AsO}^4)^2$ . — On le prépare en mélangeant de l'azotate ou du chlorure mercurique et de l'arséniate de soude.

C'est un corps jaune, très peu soluble dans l'eau bouillante. Il entre dans la composition de certaines peintures sous-marines.

**Pyroborate de mercure.** — Ce sel se préparerait par double décomposition avec le bichlorure de mercure et le borate de soude.

La réaction est la suivante :



On dissout d'une part, 76 grammes de borate de soude et d'autre part, 54 grammes de bichlorure de mercure dans un litre d'eau distillée. On ajoute la première solution à la seconde en remuant continuellement avec un agitateur en verre. Il se fait un précipité brun, qui se sépare rapidement. On lave soigneusement avec de l'eau distillée et on fait sécher à l'obscurité. La préparation doit être faite à l'abri de la lumière.

Le pyroborate de mercure se présente sous la forme d'une poudre brune amorphe, qui n'est soluble ni dans l'eau, ni dans l'alcool.

On l'emploie en pommades dans la proportion de 1 p. 50 de lanoline ou de vaseline (53, a).

## CHAPITRE VII

### COMPOSÉS ORGANIQUES

#### CYANURE DE MERCURE $\text{Hg}(\text{CAz})^2$

Il n'existe qu'un seul composé de mercure avec le cyanogène, c'est le cyanure mercurique  $\text{Hg}(\text{CAz})^2$ .

**Préparation.** — On prépare habituellement le cyanure de mercure en broyant finement 30 grammes d'oxyde rouge et 40 grammes de bleu de Prusse. On chauffe à l'ébullition dans une capsule avec 250 grammes d'eau, puis on filtre lorsque le mélange a pris une teinte brune et l'on fait bouillir le résidu avec 150 grammes d'eau.

Après filtration, les deux solutions sont mélangées et l'on évapore jusqu'à formation d'une pellicule à la surface. On fait cristalliser dans un endroit froid et l'on sèche les cristaux recueillis (1,c).

L'oxyde jaune peut aussi être traité par un excès d'acide cyanhydrique.

**Propriétés.** — Le cyanure de mercure cristallise en prismes quadratiques incolores ; il est soluble dans 8 parties d'eau froide et 2 parties d'eau bouillante ; très peu soluble dans l'alcool.

Chauffé, le cyanure de mercure sec se décompose en cyanogène, mercure et paracyanogène. S'il est humide, il

donne de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique.

**Propriétés physiologiques.** — Le cyanure de mercure possède une saveur amère et métallique ; il est très vénéneux. Il est décomposé dans l'estomac avec production d'acide cyanhydrique.

**Cyanure de mercure impur.** — On vend souvent dans le commerce, comme cyanure de mercure, un sel qui n'est autre chose qu'un cyanure double de mercure et de potassium.

Ce sel impur peut être facilement reconnu : tout d'abord son aspect diffère de celui du cyanure de mercure pur ; celui-ci est en cristaux blancs et opaques ; l'autre est transparent. L'odeur du cyanure de mercure est nulle ; l'autre dégage une odeur d'acide cyanhydrique (12, a).

**Falsification.** — Le cyanure de mercure du commerce est souvent du cyanure double de mercure et de potassium, renfermant un léger excès de cyanure alcalin.

Ce sel double est plus soluble que le cyanure de mercure et dégage de l'acide cyanhydrique par l'acide sulfurique dilué au  $\frac{1}{10}$  (12, b).

**Antidote.** — On sait que l'eau albumineuse indiquée comme antidote des sels de mercure, n'est pas coagulée par le cyanure mercurique ; M. M. Denigès et Garrand Chotard conseillent les polysulfures alcalins ou alcalino-terreux et en particulier le foie de soufre (12, c).

**Le cyanure de mercure pour la stérilisation des instruments de chirurgie.** — Les propriétés antiseptiques des sels de mercure sont tellement bien établies qu'on a essayé depuis longtemps de les employer pour stériliser les instruments de chirurgie dans la composition desquels entrent le fer, l'acier et le nickel ; malheureusement ces métaux sont attaqués par ces sels, même par le cyanure et l'oxycyanure (12, d-58, a, b, c).

Mais Maréchal a constaté que les instruments ne subissent aucune altération lorsqu'ils sont immergés dans l'eau additionnée d'une faible quantité (2 %) d'un sel alcalin (borate de soude, carbonate ou bicarbonate de soude).

Denigès préconise la solution suivante :

Cyanuré de mercure, de. . . . .	2 à	5 grammes
Borate ou carbonate de soude anhydre. . . . .	5	»
Eau distillée . . . . .		1 litre

#### OXYCYANURE DE MERCURE

On emploie ce corps en grande quantité comme antiseptique et on sait de lui encore peu de chose.

Le commerce vend constamment sous le nom d'oxycyanure de mercure du cyanure de mercure pur ou du cyanure de mercure très peu basique, c'est-à-dire contenant très peu d'oxyde.

En faisant varier dans de larges limites le mode de préparation, Holdermann n'a jamais obtenu l'oxycyanure  $3\text{HgO.Hg}(\text{CAz})^2$  dont l'existence avait été admise, mais a toujours constaté que les premières cristallisations étaient formées par l'oxycyanure  $\text{HgO.Hg}(\text{CAz})^2$  les suivantes étaient des mélanges de ce cyanure défini et du

cyanure ordinaire. Il en conclut qu'il existe un oxycyanure de mercure de formule  $\text{HgO.Hg}(\text{CAz})^2$  et qu'il n'en existe pas d'autre (39, d, e-4, a).

**Préparation.** — Le seul procédé usité pour la préparation de l'oxycyanure consiste à saturer une solution de cyanure de mercure avec l'oxyde du même métal et à amener à cristallisation. Dans cette préparation, on n'arrive d'ailleurs jamais à combiner une molécule de cyanure et une molécule d'oxyde et à obtenir une molécule d'oxycyanure; quel que soit le *modus operandi* si l'on a employé molécules égales des deux composants, une importante partie de l'oxyde résiste à la dissolution et une partie correspondante de cyanure reste libre dans la liqueur.

M. Holdermann propose pour la préparation de l'oxycyanure pur de formule  $\text{HgO.Hg}(\text{CAz})^2$  le procédé suivant qui donne un rendement de 80 % : 13 p. 5 de cyanure de mercure sont entièrement mélangés au mortier avec 11 p. 5 d'oxyde jaune; le mélange placé dans une fiole est mouillé avec un peu d'eau, puis chauffé au bain-marie pendant quatre heures ce qui produit la combinaison. On délaye alors dans l'eau et on chauffe le tout à l'ébullition jusqu'à ce que la partie insoluble ait perdu son aspect granuleux et ne se compose plus que d'oxyde pulvérulent; la liqueur filtrée chaude laisse déposer par refroidissement 19 p. 9 d'oxycyanure cristallisé.

Prussia (32, a), emploie la méthode suivante :

On dissout 125 parties d'acétate de mercure et 105 parties de cyanure de mercure dans un litre d'eau presque bouillante; on filtre et on ajoute, en agitant continuellement de la soude sensiblement normale jusqu'à ce qu'une

goutte de liquide fasse virer au rouge un papier à la phénolphtaléine. L'oxycyanure formé cristallise pendant l'addition de la soude ; on laisse refroidir et, après vingt-quatre heures, on essore à la trompe ; on lave ensuite avec un peu d'eau froide et on sèche à l'air.

Dorveault fait digérer dans l'eau 100 parties de cyanure de mercure et 22 parties d'oxyde de mercure, filtre et évapore à siccité à une douce chaleur.

**Propriétés.** — L'oxycyanure  $\text{HgO.Hg(CAz)}_2$  est une poudre blanche cristalline, d'autant plus légère que le sel est plus pur ; par la chaleur, il brunît, gonfle et se décompose en laissant un résidu volumineux. La solution aqueuse saturée à froid contient 15<sup>gr</sup>,35 de sel pour 100 centimètres cubes ; il est plus soluble à chaud, mais cette dissolution est accompagnée d'une décomposition partielle effectuée au contact des parois, lorsqu'on chauffe, même au bain marie, le vase dans lequel on opère ; il est soluble dans 110 parties d'alcool à 90°.

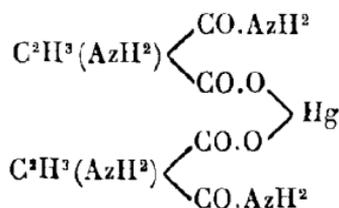
L'oxycyanure de mercure a un faible pouvoir antiseptique. Les solutions à 3 et 5 % seraient seules à peine bactéricides (39, *d, e-4, b, c-32, a*).

M. Holdermann emploie pour doser l'oxycyanure un procédé très simple. Il détermine la quantité d'oxyde de mercure contenue dans le sel par un titrage au moyen de l'acide chlorhydrique décimormal, après addition de méthylorange et d'une bonne quantité de chlorure de sodium qui donne de la stabilité au chlorure mercurique formé. Pour le calcul des résultats, on se base sur ce que, à 1 centimètre cube d'acide décimormal, correspond 0<sup>gr</sup>,0108 d'oxyde de mercure ou 0<sup>gr</sup>,0234 d'oxycyanure.

**Asparaginate de mercure.**— D'après Ludwig(53, b), on prépare ce composé de la façon suivante : On dissout 10 grammes d'asparagine dans l'eau chaude et on ajoute peu à peu de l'oxyde jaune de mercure à la solution, jusqu'à ce qu'elle n'en dissolve plus. On laisse refroidir et on filtre. Dans un volume exactement mesuré de liquide, on dose le mercure, ce qu'on peut faire en précipitant par l'hydrogène sulfuré et en pesant le sulfure de mercure préalablement lavé et desséché. On étend alors la solution de telle sorte qu'elle renferme soit 1, soit 2 % de mercure, suivant les besoins.

Il peut se faire que, au moment de l'addition d'eau ou au bout de quelque temps, il se produise un trouble blanc ; on le fait disparaître facilement en ajoutant un peu d'asparagine pulvérisée. La préparation constitue un liquide clair, incolore, inodore et doué d'une saveur métallique, légèrement caustique.

D'après Thoms, le composé formé serait une combinaison d'oxyde de mercure avec l'asparagine (amide de l'acide aspartique), ayant la formule de constitution suivante :



Ce composé s'emploie en injections sous-cutanées.

**Lactate de mercure.** — Le lactate de mercure décrit par Gaucher (58, d), est préparé en traitant l'oxyde rouge de mercure par l'acide lactique pur dilué au dixième envi-

ron. Le sel obtenu contient moins de mercure que le sublimé, mais en renferme plus que le benzoate de mercure.

On peut l'employer soit à l'intérieur (solution au 1/1000); soit en injection hypodermique.

On trouve dans le commerce d'autres lactates de mercure : lactate mercurique basique d'Engelhardt et Madrel, lactate mercurieux de Brüning).

D'après Guerbet (58,e), tous ces lactates sont des mélanges de lactates mercurieux et mercuriques et ont l'inconvénient d'être à peine solubles dans l'eau.

Guerbet a réussi à préparer un lactate soluble de la façon suivante : On prend une certaine quantité d'acide lactique du commerce, qu'on étend de dix fois son volume d'eau et qu'on fait ensuite bouillir pendant une demi-heure, afin de détruire l'anhydride lactique que renferme l'acide commercial; d'autre part, on prépare de l'oxyde jaune de mercure, avec lequel on sature l'acide lactique; on a soin de mettre un excès d'oxyde de mercure; on filtre, on évapore à basse température sur l'acide sulfurique; le sel cristallise peu à peu; malgré les précautions prises, il se produit toujours du lactate mercurieux, mais ce sel reste dans les eaux-mères de la cristallisation; on se débarrasse de ce lactate mercurieux en lavant les cristaux de lactate mercurique avec quelques gouttes d'eau; on les sèche à la température ordinaire.

Le lactate mercurique ainsi obtenu cristallise en aiguilles prismatiques incolores, solubles dans moins de 3 p. d'eau à 20°.

On constate la présence du lactate mercurieux au moyen de HCl qui donne un précipité de chlorure mercurieux.

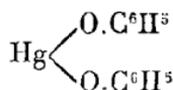
## MÉTHYLARSINATES DE MERCURE

**Méthylarsinate mercurieux.** — Obtenu en faisant réagir sur une solution d'azotate mercurieux, légèrement acidulée par l'acide nitrique, de l'acide méthylarsinique ; il se rassemble peu à peu en un précipité ; on chauffe au bain de sable pendant deux heures, puis on décante la liqueur réduite. Il se forme des cristaux en aiguille, que l'on sèche après lavage. Ce sel est peu soluble dans l'eau, qui n'en dissout que 0<sup>gr</sup>,44 à 15° (Saint-Sernin).

**Méthylarsinate mercurique.** — On peut l'obtenir par double décomposition d'un sel mercurique soluble avec le méthylarsinate de sodium.

On peut même partir de l'azotate mercurique. Les liqueurs mélangées en proportions moléculaires et légèrement acidulées par l'acide nitrique, sont concentrées au bain-marie, jusqu'à précipitation de cristaux qui sont ensuite lavés à l'eau distillée.

Il est soluble dans l'eau, à raison de 4 grammes par litre.

**Phénoiate de mercure.**

Hirschmann obtient d'après le procédé suivant un phénoiate mercuriel irréprochable : On dissout dans 40 centimètres cubes d'eau, 20 grammes de phénol, 8 grammes de soude et versés dans une solution chauffée à l'ébullition

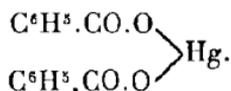
de 27 grammes de chlorure mercurique dans 600 grammes d'eau.

Après refroidissement, le précipité est lavé à l'eau par décantation jusqu'à ce que les eaux de lavage n'offrent plus la réaction du chlore. La préparation, alors séchée à une douce température, est incolore et se dissout par ébullition complètement dans une solution alcaline à 10 % de soude. La solution est claire et incolore.

Le *phénolate de mercure* se prépare comme le naphtolate de mercure ; on obtient le *chlorophénate de mercure* avec une molécule de chaque et en employant 8 molécules de phénolate de potasse pour une de sublimé, on obtient un hydroxyphénolate de mercure.

**Naphtolate de mercure.** — Cette combinaison est obtenue en versant du sublimé (1 molécule) dans du  $\beta$  naphtol sodé (1 molécule) : c'est un  $\beta$  chloro-naphtolate de mercure, nommé aussi sublimonaphtol. Avec une molécule de sublimé pour deux de naphtol sodé  $\beta$ , on a le  $\beta$  naphtolate de mercure. On emploie ces produits comme antiseptiques ; ils sont aussi énergiques que le sublimé et moins toxiques.

**Benzoate de mercure.**



1° Ce sel s'obtient en faisant réagir à douce chaleur et au bain-marie, une solution alcoolique de l'acide benzoïque en excès sur de l'oxyde jaune de mercure récemment précipité jusqu'à disparition complète de l'oxyde de mercure. Par refroidissement, la liqueur laisse déposer des

cristaux incolores en aiguilles prismatiques qui, soumis à l'analyse quantitative, ont donné une proportion de mercure correspondant très sensiblement à la quantité théorique. On peut encore précipiter le nitrate acide de mercure par une solution de benzoate de soude (66,c).

Le benzoate de mercure est une poudre cristalline, incolore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans une solution alcoolique d'acide benzoïque. Si l'on porte à l'ébullition la solution alcoolique de benzoate de mercure, le sel mercuriel se décompose en donnant naissance à de l'oxyde de mercure, HgO.

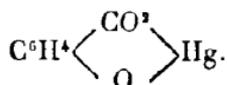
Le benzoate de mercure est soluble à chaud dans une solution aqueuse de benzoate de sodium, mais par refroidissement la majeure partie du benzoate de mercure cristallise. Il est très soluble dans une solution aqueuse de benzoate d'ammoniaque, à la condition que le sel ammoniacal soit neutre.

Il est décomposé par les chlorures, bromures et iodures alcalins en solution aqueuse.

Quand on emploie le benzoate de mercure en injections sous-cutanées, on le dissout dans le chlorure de sodium ou le benzoate d'ammoniaque. Ce dernier produit est préférable (58,f).

**Salicylates de mercure.** — Il existe quatre salicylates de mercure : deux salicylates mercurieux et deux salicylates mercuriques (39,f-42).

De ces sels, l'un surtout se recommande à l'attention de la médecine, c'est le salicylate mercurique basique.



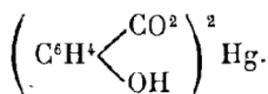
Ce composé renferme, en effet, le mercure à un état de *dissimulation* parfaite, propriété qu'il doit à sa constitution : le mercure réunit la fonction acide de l'acide salicylique à la fonction phénolique.

Le salicylate basique possède une stabilité remarquable ; il se dissout dans les solutions de potasse et de soude, froides ou chaudes, étendues ou concentrées, sans que sa molécule soit altérée. Il se dissout en plus ou moins grandes proportions dans les chlorures et les iodures alcalins, en conservant toutes ses propriétés (4, d-39, g).

L'hydrogène sulfuré ne le noircit qu'au bout d'un temps très long.

Le salicylate de mercure basique possède une individualité thérapeutique en rapport avec sa structure moléculaire. Sa composition en fait un antiseptique énergique. Il a été employé avec succès contre la syphilis, la blennorrhagie et la teigne.

Le salicylate mercurique neutre ou normal



est un véritable sel de mercure. Il présente tous les caractères des sels mercuriques et par conséquent, diffère complètement du sel *basique* avec lequel, par l'usage médical, il faut bien se garder de le confondre. Pour éviter cette confusion, Lajoux donne au premier salicylate le nom de *salicylate de mercure dissimulé*.

On obtient d'après Buroni, le salicylate de mercure pur  $[\text{C}^6\text{H}^+(\text{OH})\text{COO}]^2 \text{Hg}$  en traitant une solution de salicylate de sodium, acidifiée par l'acide acétique, avec une solution d'acétate mercurique. Le sel précipite sous forme

d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau froide et dans les dissolvants ordinaires. Peu stable, il se transforme lentement à froid, rapidement à chaud dans l'anhydride oxymercurisalicyclique.

**Salicylarsinate de mercure** (*Enésol*). — Ce produit a été préparé par Locquin et est utilisé en médecine pour le traitement de la syphilis (46, a-58, g, h).

On l'obtient en faisant réagir l'acide méthylarsinique sur le salicylate basique de mercure en suspension dans l'alcool.

Il se présente sous l'aspect d'un sel amorphe, blanc, légèrement soluble dans l'eau (4 ‰); ses solutions peuvent être stérilisées par la chaleur sans se décomposer.

Le salicylarsinate de mercure ne donne ni les réactions des arséniate, ni celles du mercure; il ne précipite ni par le sulfhydrate d'ammoniaque, ni par l'iodure de potassium.

Grâce à sa constitution chimique, sa toxicité est faible.

#### GALLATE DE MERCURE

##### 1. — *Gallate mercurieux*.

**Préparation.** — On précipite par l'acide gallique une solution de nitrate mercurieux; le sel obtenu est vert-jaunâtre, devient vert sale foncé par dessiccation.

Gay mêle au mortier 37 p. 6 d'acide gallique avec 21 p. 60 d'oxyde jaune de mercure; il fait une pâte avec 25 parties d'eau, abandonne deux jours et sèche dans une cloche à acide sulfurique.

Le sel obtenu n'est pas mieux défini que le précédent mais il renferme une quantité invariable de mercure. Sa couleur est d'un vert noir mat, ce qui indique qu'il est formé surtout par du gallate mercurieux.

## II. — *Gallate mercurique.*

On remplace le nitrate mercurieux par l'acétate mercurique ; la poudre obtenue est d'abord rouge, elle devient brune en séchant.

Les gallates de mercure remplacent avantageusement les tannates de mercure.

## TANNATE MERCUREUX

Le tannate de mercure a été introduit en thérapeutique par Luskarten, en 1884 (68, a).

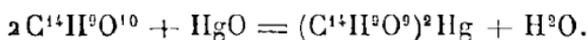
**Préparation.** — 1° *Procédé Ludwig.* On précipite une solution de nitrate mercurieux par une solution de tannate de soude en léger excès ; le sel se sépare sous forme de précipité jaune qui verdit rapidement, on lave par décantation, jusqu'à ce que la dernière eau de lavage ne précipite plus par l'acétate de plomb et ne donne plus de réaction au papier de tournesol ; on filtre alors le précipité qui est séché à l'air libre (50, a).

Le produit est une poudre verdâtre, insoluble dans l'eau, mais aisément décomposable ; chauffé à l'étuve à 35-40°, il se colore en noir ; à 75, 60°, il se boursoufle et prend un aspect spongieux. Traité par l'eau froide, il abandonne peu à peu tout l'acide tannique combiné. Les alcalis étend-

dus y déterminent la séparation du mercure ; les acides ne l'attaquent pas.

2° *Procédé Gay* (58, i). — On triture dans un mortier 75 p. 2 de tannin à l'éther pulvérisé avec 25 p. 7 d'oxyde mercurique jaune porphyrisé. On ajoute 50 centigrammes d'eau distillée pour obtenir une pâte fluide ; on abandonne le mélange dans un mortier pendant deux jours. Ensuite on pulvérise la masse durcie ; on expose la poudre pendant 24 heures dans un dessiccateur à acide sulfurique.

Les quantités des corps mis en présence correspondent à la formule :



Le produit contient 23,8 % de mercure. C'est une poudre vert-olive. Sa couleur semble indiquer qu'il s'est formé au moins en partie, par réduction un *sel mercurieux*, bien que le point de départ soit l'oxyde mercurique. Ce composé serait, paraît-il, plus stable que celui obtenu par le procédé Ludwig, qui cède trop facilement à l'eau son tannin.

**Tannate mercurique.** — On a songé à employer le tannate mercurique, mais ce corps étant peu stable, on ne peut l'utiliser avec avantage.

On le prépare en précipitant l'acétate mercurique par le tannin ou le tannate de soude en solution aqueuse. En opérant en solution alcoolique, le composé est plus stable.

Dans les deux cas, on obtient un précipité rouge brique ; séché, il prend une couleur rouge d'ocre foncé, qui, à la lumière, ou si le corps est soumis à des lavages répétés, peut se modifier par altération.

**Pyoctannate de mercure.** — On prépare ce médicament en traitant une solution de pyoctannin par une solution de bichlorure de mercure dans le chlorhydrate d'ammoniaque.

On obtient un précipité moins coloré que le pyoctannin, contenant 55 % de mercure, on l'emploie en solution à 0,5 ou 1 % contre le favus et la gonorrhée chronique ; on peut aussi l'employer comme succédané de l'iodoforme et pour le traitement des brûlures graves (54, a).

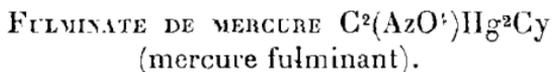
**Hydrargyrol** (paraphénylthionate mercurique). — Il s'obtient en traitant le phénol par l'acide sulfurique et mêlant avec l'oxyde mercurique ; non irritant, peu toxique, et antiseptique.

L'*astérol* est analogue : il contient seulement 17 % d'oxyde de mercure au lieu de 53 %.

**Mergal.** — C'est le sel mercurique de l'acide cholique, il a pour formule  $(C^{24}H^{39}O^5)_2Hg$ .

C'est une poudre jaune grisâtre, presque insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les dissolutions de sels alcalins et en particulier, dans l'eau salée. On emploie en thérapeutique, les solutions du mergal dans l'eau salée ; ces solutions ont toujours un aspect légèrement trouble par suite de la présence de sels basiques.

L'alcool, les acides décomposent le mergal (13, a-58, j).



**Fabrication.** — On nettoie le mercure qu'on doit employer, en le lavant avec de l'acide nitrique peu étendu d'eau, pendant un jour environ.

On prend 100 grammes de mercure, qu'on met dans un ballon avec 1 200 grammes d'acide nitrique à 40°; quand toutes les traces du mercure ont disparu, que le liquide est froid et reposé (3/4 d'heure environ suffisent), on verse l'azotate de mercure formé dans un plus grand ballon.

On prend 1 200 grammes d'alcool, on en verse du premier coup  $\frac{1}{3}$  et on agite, la réaction se produit. On la règle en ajoutant le reste de l'alcool. Le plus important est d'éviter une trop vive réaction, qui ferait jaillir du ballon l'azotate, et d'empêcher la production des vapeurs rouges qui pourraient être signe d'un éclatement du ballon.

Il se dégage une vapeur épaisse et blanchâtre qui est extrêmement inflammable et qui, par conséquent, doit être conduite au dehors et rejetée dans l'atmosphère en ayant bien soin qu'elle ne rencontre aucun corps enflammé. Cette vapeur est en grande partie composée de nitrite d'éthyle qui entraîne avec lui, mécaniquement, un peu de mercure: Les essais faits pour condenser ce dernier, en faisant passer cette vapeur à travers une dissolution de carbonate de soude, rendent la formation du fulminate beaucoup plus difficile et altèrent sa qualité par suite du léger excès de pression qui en résulte, on a été obligé d'y renoncer.

Quand le bouillonnement et le dégagement des vapeurs blanchâtres ont cessé, on jette le contenu sur un filtre, et on lave le précipité de fulminate à l'eau pure et froide, jusqu'à ce que les eaux de lavage n'exercent plus aucune réaction acide sur le papier de tournesol. On enlève alors le filtre de l'entonnoir et on l'étend sur une plaque de

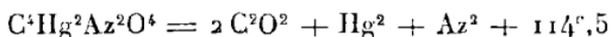
cuivre laminé ou de faïence chauffée en-dessous à 100° par un courant de vapeur. On partage ensuite le précipité desséché (entre des papiers buvard), en portions de 5 à 6 grammes, que l'on renferme chacune dans un papier et que l'on introduit après dans une caisse ou un grand bocal en verre fermé par un bouchon.

Pour la préparation du fulminate, avoir soin d'éviter le soleil, choisir une température égale, pas de courant d'air (le fulminate est très léger, vole et se dépose), puis nettoyer soigneusement les lieux où on l'a fabriqué.

**Propriétés.** — Le fulminate de mercure, le plus intéressant des sels de l'acide fulminique, est l'un des plus puissants explosifs connus. Il forme des aiguilles cristallines blanches, transparentes, qui peuvent se conserver indéfiniment quand elles sont bien pures et que l'eau n'altère pas.

Ces aiguilles chauffées à 187° produisent une forte détonation ; elles éprouvent la même décomposition explosive au contact d'un corps en ignition.

MM. Berthelot et Violle ont fait l'étude thermo-chimique de ce composé et fourni par là même la valeur de cet explosif. La détonation effectuée dans la bombe calorimétrique dégage 114°,5 par molécule du corps à pression constante :



en mettant en liberté de l'azote, du mercure et de l'oxyde de carbone. Si l'on met en présence du fulminate un corps susceptible de lui fournir de l'oxygène pour transformer l'oxyde de carbone en acide carbonique, la valeur précédente s'élève alors à 250°,9.

Le fulminate de mercure est très sensible aux chocs et aux frottements, même à celui de bois sur bois ; employé dans un canon, il le fait éclater sans que le projectile ait eu le temps de se déplacer ; cela tient à la brusquerie de la décomposition et à la grandeur de la pression qu'il développerait en détonant dans son propre volume ; aussi le fulminate de mercure est-il le plus puissant des détonateurs. De là son emploi en grandes quantités pour la fabrication des capsules et amorces fulminantes.

L'inflammation du fulminate est si brusque qu'il disperse la poudre noire sur laquelle il était déposé, sans l'enflammer, mais il suffit de le placer dans une enveloppe si faible qu'elle soit pour qu'il s'enflamme.

Il est à noter que le choc est d'autant plus violent que l'enveloppe offre plus de résistance.

On a cherché à utiliser le fulminate de mercure pour charger les obus, mais on a dû y renoncer, car si on arrive à lancer le projectile sans produire l'explosion, l'obus éclate au point d'arrivée par suite du choc et se brise en une multitude de petits fragments.

**Action de l'eau.** — Si on mélange le fulminate avec 30 % d'eau, on peut le réduire sans danger en poudre fine sur une table de marbre avec une molette de bois. En prenant 10 % d'eau seulement, il se décompose sans détonner ; mais avec 5 % il détone aux points où on le frappe. Ces propriétés ne sont exactes que dans le cas où on opère sur de petites quantités de matière. Il serait dangereux de faire ces essais sur un poids assez élevé.

Le fulminate de mercure a une force d'expansion plus de deux fois supérieure à celle de la nitroglycérine.

On emploie quelquefois comme explosif des mélanges

de fulminate de mercure avec l'azotate de potasse ou le chlorate de potasse.

**Autres sels de mercure explosifs.** — Dans ses combinaisons organiques, le mercure divalent, fixe une valence à un carbone, tandis qu'il fixe la deuxième sur le reste acide du sel correspondant. On peut donc indirectement, au moyen de mercure, introduire dans les combinaisons carbonées presque tous les acides inorganiques et obtenir par ce choix approprié des effets explosifs supérieurs à ceux de la nitrocellulose et de la nitroglycérine. A ce genre de composé se rattachent les *chlorates*, qui sont d'autant plus intéressants que l'union directe de l'acide chlorique avec le carbone réussit difficilement. Pour préparer l'aldéhyde chloratodimercurique, on dissout de l'oxyde jaune de mercure dans l'acide chlorique aqueux et dilué de façon que la moitié environ de l'oxyde reste non dissous après une longue agitation.

A ce mélange décanté renfermant un chlorate basique, on ajoute en refroidissant avec de la glace et en agitant continuellement une solution alcoolique d'aldéhyde et on laisse cristalliser à froid. Les cristaux font une vive explosion en les remuant sous le liquide : c'est pourquoi on ne doit les toucher qu'avec un pinceau. C'est un produit plus dangereux que le fulminate de mercure. Sa formule est  $C^2Hg^2ClO^4H$ . En faisant agir l'acide chlorhydrique sur ce dernier, de l'acide chlorique est mis en liberté et il se forme de l'aldéhyde chloromercurique.

On obtient plus facilement une autre substance explosive mais moins dangereuse, l'aldéhyde chloratotrimercurique  $ClO^3(Hg^2O) \equiv C.CO^2H$  par introduction d'acétyle pur dans une solution aqueuse de chlorate de mer-

cure. On obtient avec l'acide perchlorique des perchlorates plus explosifs encore par introduction d'acétylène dans une solution de perchlorate.

**Industrie des sels de mercure en France.** — L'industrie des sels de mercure en France est peu importante ; la plus grande partie de ces produits nous vient d'Italie ; une faible quantité d'Angleterre.

Le *calomel* est fabriqué à Paris par la maison Bardot, par la Pharmacie Centrale ; ces deux maisons produisent environ 10 tonnes de calomel par an.

Le *sublimé* est fabriqué par Bardot, par la maison Chénal et Douilhet et par la maison Ferdinand Roques ; ces trois maisons en fournissent 8 à 9 tonnes par an.

---

## CHAPITRE VIII

### DOSAGE DU MERCURE DANS SES SELS

**1° A l'état de calomel.** *1° Sels mercurieux.* — Quand on a affaire à un sel mercurieux, on le précipite par le chlorure de sodium. Le chlorure mercurieux ( $Hg^2Cl^2$ ) qui se forme est complètement insoluble.

On le recueille sur un filtre taré, on le lave à l'eau bouillante, on dessèche à 100-110° et on pèse.

*2° Sels mercuriques.* — Si le sel de mercure est au maximum, on le réduit par l'acide phosphoreux. Lorsque la température ne dépasse pas 50°, la réduction s'arrête au sel minimum. Il ne se précipite pas de mercure.

On étend la liqueur et on y ajoute de l'acide chlorhydrique si le sel n'est pas à l'état de chlorure. On décompose par un excès d'acide phosphoreux et on abandonne pendant quelques heures dans un endroit chaud, en ayant soin que la température ne dépasse pas 50°.

**2° A l'état de sulfure.** — La liqueur ne doit pas renfermer beaucoup d'acide azotique libre. Si elle est neutre, on l'acidule par l'acide chlorhydrique et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à refus. La précipitation doit se faire dans un flacon bouché à l'émeri ; quand le liquide est saturé d'hydrogène sulfuré, on bouche le flacon et on abandonne au repos.

Quand le précipité est bien déposé, on le recueille sur un filtre taré et on le lave à l'eau chargée d'hydrogène sulfuré.

Le filtre et son contenu sont mis à sécher entre 100 et 110°, puis on pèse.

Le poids du sulfure HgS obtenu, multiplié par 0,862 donne le résultat, calculé en mercure métallique.

Dans le cas où le précipité de sulfure (HgS) est mélangé de soufre, ce qui arrive quand la dissolution est précipitée en présence de corps oxydants (acide nitrique, perchlorure de fer, chromates, etc), on le fait bouillir avec une dissolution de sulfite de soude afin de dissoudre le soufre sans attaquer le sulfure de mercure.

On filtre ensuite celui-ci comme ci-dessus.

Ce dosage, très exact, doit être préféré aux autres procédés.

**Dosage volumétrique. Méthode de Hunnay.** — Cette méthode s'applique de préférence au dosage du mercure dans le *chlorure mercurique*. On rend la solution légèrement ammoniacale ; il se produit un précipité blanc qui est soluble dans le cyanure de potassium.

Il suffit donc d'ajouter une liqueur titrée de cyanure de potassium jusqu'à éclaircissement parfait de la liqueur.

La solution de cyanure est titrée au moyen d'une quantité déterminée de chlorure mercurique, sel que l'on peut obtenir facilement à l'état de pureté.

2° *Méthode Archetti.* — Dans une solution de chlorure mercurique, l'ammoniaque donne un précipité blanc. Si la solution est additionnée de quelques gouttes de phénolphaléine, la coloration rouge communiquée par l'ammoniaque au réactif indicateur n'est perceptible que lorsque tout le mercure a été précipité (11, b).

La solution ammoniacale doit être titrée au préalable

avec un acide normal. Le calcul est effectué en partant de la formule de la réaction :



Pour les autres sels solubles de mercure, on peut employer la potasse ou la soude titrées.

3° *Procédé Rapp* (4,e). — Quelques centimètres cubes d'une solution de formaldéhyde alcalinisés par une lessive alcaline, sont additionnés d'un volume approprié de la solution mercurielle à essayer et on agite. On chauffe ensuite pendant 10 à 15 minutes au bain-marie ; on laisse refroidir et on acidifie avec beaucoup d'acide acétique. On ajoute ensuite un volume correspondant de solution décimale d'iode et on agite légèrement pendant 5 minutes. Quand tout le précipité d'iodure double de mercure et de potassium est dissous, on titre l'excès d'iode avec le thiosulfate décimale en prenant la solution d'empois d'amidon comme indicateur.

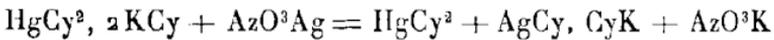
**Dosage du mercure sous une forme quelconque.** (*Méthode Dénigès*). — Cette méthode qui se rapproche de celle de Hunnay, par l'emploi du cyanure de potassium est d'une application générale (12,e).

**Principe.** — Lorsqu'on met un sel mercurique en présence d'un excès de cyanure de potassium, il se forme du cyanure mercurique qui tend à se combiner à l'excès du cyanure de potassium pour former du cyanure mercurico-potassique :



(R'' étant un radical acide quelconque).

Si l'on ajoute, au mélange, de l'ammoniaque, de l'iodure de potassium et de l'azotate d'argent décinormal, on aura :



et au moment où cette double décomposition sera complète un trouble blanc d'iodure d'argent apparaîtra :

Chaque molécule d'azotate d'argent prendra 2 molécules de cyanure de potassium, soit combiné au cyanure de mercure, soit libre et d'après la proportion qu'on emploiera, on pourra déduire la quantité de cyanogène combiné au mercure et par suite, celle du mercure lui-même.

#### DOSAGE D'UNE COMBINAISON MERCURIELLE QUELCONQUE

Pour qu'elle soit susceptible d'être dosée par la méthode cyanométrique, la combinaison mercurielle essayée doit être amenée sous forme de sel maximum.

On y arrive facilement par l'emploi de l'eau régale ou de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potassium.

Contrairement à l'opinion de Personne, ces modes de chloruration des composés mercuriels n'entraînent pas de perte appréciable en mercure, à condition d'opérer en liqueur fortement acide et en se servant d'un tube pour pratiquer l'attaque à chaud.

Le mode opératoire est le suivant :

Un gramme de la combinaison à essayer est pulvérisé et mis dans un tube de 12 à 13 centimètres de haut et 18 millimètres de diamètre ; on y ajoute 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et 1 centimètre cube d'acide azotique (ces doses d'acides sont doublées,

pour le cinabre). On porte à l'ébullition jusqu'à dissolution complète, on ajoute 10 centimètres cubes d'eau et on introduit la liqueur obtenue ainsi que l'eau qui sert à laver le tube dans un ballon jaugé à 100 centimètres cubes qu'on achève de remplir jusqu'au trait de jauge.

Dans le cas de cyanure de mercure et de cinabre, il est nécessaire après avoir obtenu la dissolution dans l'eau régale, de maintenir à l'ébullition continue en agitant presque constamment jusqu'à ce qu'un commencement de précipité cristallin apparaisse dans le liquide chauffé. A partir de ce moment on continue l'opération comme plus haut, en ajoutant l'eau et complétant le volume à 100 centimètres cubes.

Quel que soit le moyen employé, pour obtenir la solution finale S, on met dans un vase de Bohême, de 250 centimètres cubes, 10 centimètres cubes d'ammoniaque, 10 centimètres cubes de cyanure de potassium équivalent à  $\text{AzO}^3\text{Ag} \frac{\text{N}}{10}$ , 5 ou 6 gouttes d'iodure de potassium à  $\frac{1}{5}$  et 20 centimètres cubes de liqueur S, on agite et on verse goutte à goutte l'azotate d'argent décimormal jusqu'à opalescence nette, persistante.

Soit  $q$  la quantité d'azotate d'argent employée,  $(10-q) = a$  représente la proportion d'azotate d'argent  $\frac{\text{N}}{10}$  correspondant au mercure dans 20 centimètres cubes de liqueur S, ou ce qui revient au même, dans 0<sup>sr</sup>,20 de la substance essayée, d'après les formules indiquées ci-dessus. On corrigera ce chiffre en le multipliant par 0,96 s'il est compris entre 0 et 5,5 ou par 1,04 et retranchant 0,45 du résultat s'il est supérieur à 5,5.

Le nouveau chiffre corrigé  $x$ , multiplié par 0<sup>sr</sup>,020 don-

nera la quantité de mercure enfermée dans 0<sup>sr</sup>,20 de substance ; la proportion centésimale sera donnée par l'expression :

$$\frac{x \times 0,020 \times 100}{0,20} = 10x$$

### DOSAGE DES PRÉPARATIONS PHARMACEUTIQUES MERCURIELLES (d'après Denigès).

Les principales préparations pharmaceutiques à base de mercure peuvent être soit des solutions ou des corps faciles à mettre en solution aqueuse, soit des pommades soit des pilules.

**Solutions ou produits dont le principe mercuriel est facile à mettre en solution aqueuse.** — La facilité d'opérer sur un grand volume de liquide, sans troubler les résultats, permet d'appliquer la méthode cyanométrique au titrage des solutions mercuriques très étendues, en particulier à la liqueur de van Swieten et des liquides antiseptiques au sublimé à 1, 1/2, 1/4 de gramme et même moins par litre, sans que la couleur rouge ou bleue dont on teinte aujourd'hui ces solutions nuise en rien à la perception de l'opalescence indicatrice finale.

Les papiers au sublimé se titrent très facilement en mettant en suspension ces papiers dans 1/4 de litre d'eau, agitant et laissant en contact pendant quelques minutes, complétant le volume à  $\frac{1}{2}$  litre et opérant sur 100 ou 200 centimètres cubes du liquide agité.

On se rend compte ainsi que si certains de ces papiers sont bien titrés, il en est certains qui présentent quelques

différences avec la proportion annoncée du principe actif.

**Pommades.** — Prenons comme type une pommade mercurielle à la vaseline.

On pèse sur un papier 1 gramme de pommade que l'on introduit dans le tube précédemment décrit (page 326). On chauffe légèrement le haut du tube pour fondre et faire couler la pommade jusqu'au fond ; on verse 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, et on porte à l'ébullition, puis, enlevant du feu on ajoute en deux ou trois minutes 0<sup>gr</sup>,50 de chlorate de potassium en cristaux, en chauffant légèrement après chaque addition. La pommade se décolore peu à peu ; quand elle a perdu toute trace de teinte grise, on remplit le tube d'eau chaude et on verse aussitôt son contenu dans un béccher contenant environ 100 grammes d'eau chaude, on ajoute les eaux de lavage du tube et on place le vase de Bohême dans l'eau froide, après avoir agité.

Quand le liquide a pris la température ambiante, le corps gras est solidifié et on peut transvaser facilement la partie aqueuse dans un matras jaugé de 200 centimètres cubes. On prélève 40 centimètres cubes de liquide clair qu'on met dans une fiole d'Erlenmeyer renfermant 10 centimètres cubes d'ammoniaque, 10 centimètres cubes de cyanure de potassium  $\frac{10}{N}$ , 50 centimètres cubes d'eau, quelques gouttes d'iodure de potassium et on verse de l'azotate d'argent  $\frac{N}{10}$  jusqu'à trouble persistant.

**Pilules.** — On met dans le tube à réaction indiqué 3 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et de 5 à 10

pilules, on porte à l'ébullition, on agite, on chauffe encore, on agite de nouveau et on répète ces opérations jusqu'à désagrégation complète des pilules, ce qu'on obtient en quelques minutes. A ce moment, on verse dans le tube 3 centimètres cubes d'eau, on porte à l'ébullition et on ajoute par petites portions 0,75 à 1 gramme de chlorate de potassium en petits cristaux en chauffant légèrement et agitant après chaque addition.

Quand la masse est devenue jaunâtre et paraît bien attaquée, on introduit le tout dans un ballon de 200 centimètres cubes, on lave à l'eau chaude, on complète le volume et on filtre, sans tenir compte du volume occupé par le résidu.

On opère le dosage comme d'habitude sur 100 centimètres cubes de filtration.

**Dosage du mercure dans les solutions antiseptiques, à base de chlorure, d'iodure et de cyanure de mercure. (Procédé Meillère).** — L'emploi de papiers comprimés et de capsules pour la préparation extemporanée des solutions antiseptiques implique le contrôle fréquent des solutions obtenues à l'aide de ces procédés.

L'évaporation des solutions, à une température inférieure au point d'ébullition pour éviter tout entraînement, donne un résidu qu'il suffit de peser ensuite. Ceci suppose évidemment l'emploi préalable d'un sel pur, nettement défini, ce qui est rarement le cas, notamment pour le chlorure dont on facilite la dissolution au moyen des chlorures alcalins, de l'acide tartrique ou de l'acide borique. La pesée du résidu, fourni par l'évaporation, ne peut donc donner, dans la plupart des cas, aucune indication sur la teneur en mercure. Il faut par conséquent isoler le métal.

Dans le cas spécial du chlorure et de l'iodure on peut essayer de séparer le sel mercurique en se basant sur la loi du coefficient de partage d'un sel entre deux dissolvants miscibles. La simple agitation du liquide aqueux par petites portions avec un excès d'éther sulfurique ou d'éther acétique, suffit pour obtenir l'extraction complète de composé mercurique. L'évaporation de l'éther donne le sel à l'état de pureté. Cette extraction facile du chlorure et de l'iodure peut être utilisée pour la séparation et le dosage de mercure en toxicologie et dans l'essai des pansements. Le liquide aqueux nullement altéré par cette manipulation peut être soumis ensuite à d'autres essais.

Pour doser le mercure dans un sel isolé par un artifice quelconque, ou même dans une solution simplement concentrée on peut mettre à profit la précipitation du métal libre par un des réactifs suivants :

Chlorure stanneux.  
Hypophosphite alcalin.  
Magnésium et acide chlorhydrique.  
Soude et eau oxygénée.

La réduction du sel doit être faite de préférence dans le tube d'une centrifugeuse. La précipitation, le lavage, la dessiccation et la pesée s'opèrent sans difficultés dans le même tube préalablement taré. Si on n'a pas de dispositif à centrifuger, on opérera par simple décantation.

**Cas spécial des cyanures et oxycyanures.** — Le cyanure de mercure se présente généralement dans un assez grand état de pureté et sa dissolution s'opère assez facilement. L'oxycyanure préparé régulièrement est beaucoup moins soluble et ne se prête pas aussi bien à la pré-

paration des solutions mères concentrées, ce qui est un grand obstacle à son emploi journalier.

Le sel livré par le commerce est d'ailleurs, comme nous l'avons vu, un mélange, en proportions variables de cyanure de mercure et d'oxycyanure réel. Une petite quantité d'oxyde de mercure en excès sur la formule du cyanure suffit à assurer l'alcalinité des solutions, ce résultat est quelquefois atteint par une addition de cyanure de potassium ou de tout autre sel à réaction alcaline.

Le cyanure de mercure peut-être titré, au point de vue de sa teneur en métal, après transformation en chlorure. Le sel pur doit contenir 79,3 % de mercure; l'oxycyanure théorique renferme 85,04 de métal. Les oxycyanures du commerce contiennent de 76 à 81 % de métal.

On peut doser le cyanogène au moyen d'une liqueur d'iode en présence de bicarbonate de soude. Le dosage direct donne toujours des résultats erronés : il faut traiter 10 grammes de sel par un excès d'iode (50 centimètres cubes de solution sulfhydrométrique forte à 5 % par exemple), et décolorer après quelques minutes de contact, avec une solution d'hyposulfite de soude dont on a déterminé la teneur exacte au moyen de la solution d'iode.

En présence de l'incertitude que présente l'emploi des oxycyanures de mercure du commerce et de la difficulté qu'on éprouve à dissoudre le sel contenant la quantité théorique d'oxycyanure, Meillère recommande, à l'exemple de Denigès, l'emploi de cyanure de mercure et il conseille d'additionner, comme Denigès, de borate de soude les solutions de cyanure, attendu que les solutions ainsi additionnées ont la propriété de mouiller l'épiderme et de ne pas attaquer les instruments.

**Recherche toxicologique du cyanure de mercure.**

— Le cyanure de mercure dégageant de l'acide cyanhydrique en présence des chlorures alcalins et des acides faibles, de l'albumine, du sang, etc., il est inutile de recourir, dans les recherches toxicologiques à un procédé spécial et différent de ceux usités pour l'acide cyanhydrique et les cyanures alcalins.

On effectuera l'opération suivante (Vitali) :

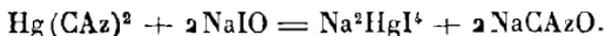
Les liquides, réduits à un petit volume seront additionnés d'un excès d'eau saturée d'hydrogène sulfuré et introduits dans un ballon ; on fera passer dans celui-ci un courant d'hydrogène purifié et l'on fera barbotter les gaz dans une solution de nitrate de bismuth qui arrête l'hydrogène sulfuré, tandis que l'acide cyanhydrique se rend dans une solution étendue de potasse. Il ne reste plus qu'à caractériser le cyanure alcalin par les réactifs connus.

**Détermination quantitative du cyanure de mercure officinal par la méthode Rupp.** — Pour cela, la solution de cyanure de mercure est traitée avec la solution d'iode et après acidification, l'excès d'iode est titré.

Le calcul se fait d'après les équations :



et



1 centimètre cube de solution d'iode décimormal correspond à 0<sup>sr</sup>,006 302 de Hg(CAz)<sup>2</sup>.

On dissout un gramme du produit dans l'eau pour faire 100 centimètres cubes et 10 centimètres cubes de cette solution sont mélangés avec un peu d'eau et 10 à 20 cen-

timètres cubes de lessive normale de potasse dans un flacon. On y ajoute en agitant 25 centimètres cubes d'une solution d'iode décinormale et, après chauffage au bain-marie pendant 20 à 30 minutes, on dilue avec de l'eau à 100 centimètres cubes ; on acidule avec de l'acide chlorhydrique (10 à 20 centimètres cubes) et on titre, au bout de 1 à 2 minutes, l'iode mis en liberté avec ou sans emploi de la solution d'amidon comme indicateur (4,f).

**Analyse des pastilles de bichlorure de mercure.**

— Cotta conseille la précipitation à l'état de chlorure mercurieux par l'acide phosphoreux.

**Dosage du bichlorure de mercure dans les objets de pansement.** — 1<sup>re</sup> *Méthode de Schmidt.* Les objets de pansement au bichlorure de mercure s'altèrent peu à peu, leur teneur en sel soluble de mercure diminue avec le temps et en même temps leur pouvoir antiseptique. M. Schmidt a eu l'occasion de doser le bichlorure de mercure dans des gazes et des ouates conservées soit dans les entrepôts de la marine, soit à bord des navires, ayant fait des campagnes lointaines et diverses ; les objets de pansement ayant par conséquent été soumis à des causes d'altération variées : fortes chaleurs, humidité, etc.

Pour doser le bichlorure de mercure resté soluble, il s'est servi de la méthode suivante (*Pharm. Centralhalle*, n° 47, p. 965 ; 1906) :

Un poids déterminé d'ouate ou de gaze est mis en contact six heures à froid avec un volume connu d'une solution de chlorure de sodium à 7 grammes par 1000 centimètres cubes.

On filtre un volume aliquot de la liqueur et l'on y pré-

cipite le mercure par l'hydrogène sulfuré, après avoir acidulé par quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

On porte la liqueur à l'ébullition et l'on filtre pour séparer le précipité de sulfure de mercure qu'on lave avec soin. Le filtre et le précipité qu'il renferme sont alors jetés dans un vase avec quelques gouttes de sulfure de carbone et un volume déterminé d'une solution décimormale d'iode qui donne de l'iodure mercurique en mettant du soufre en liberté.

Ces deux corps se dissolvent : le soufre dans le sulfure de carbone, l'iodure mercurique dans l'iodure de la solution décimormale. Si l'on a ajouté un excès de celle-ci, il suffira de déterminer cet excès au moyen d'une solution décimormale d'hyposulfite, pour connaître le poids du sublimé contenu dans l'essai. On multipliera, pour cela, par le coefficient 8,01355 le nombre de centimètres cubes de solution décimormale d'iode nécessaires à la transformation du sulfure en iodure mercurique.

Au moment de leur préparation, la gaze ou le coton contenaient 3 grammes à 4 grammes de sublimé au kilogramme.

2° *Méthode de Utz.* — 5 grammes de la matière à examiner sont mis dans un vase d'Erlenmeyer fermant à l'émeri ; on y verse de l'eau distillée jusqu'à imbibition de la prise d'essai ; on ajoute ensuite en remuant 10 centimètres cubes d'un mélange à parties égales de formaldéhyde et de potasse ou soude officinale et on chauffe 1 quart d'heure au bain-marie. Après refroidissement, on ajoute 5 centimètres cubes d'acide acétique. puis 5 centimètres cubes de solution d'iode décimormale. On ferme le ballon et on l'agite de temps en temps ; ensuite, on titre,

en employant l'empois d'amidon comme indicateur, l'excès d'iode avec le thiosulfate.

Vers la fin du titrage, on doit, après chaque addition de thiosulfate, fermer le vase avec le bouchon et agiter violemment.

1 centimètre cube de solution d'iode  $\frac{N}{10} = 0^{\text{sr}},01355$  de chlorure mercurique (53, c).

**Dosage du mercure dans les savons antiseptiques.** — Une petite quantité du savon est dissoute dans environ 100 centimètres cubes d'alcool à 95° ; cette solution est acidifiée avec 3 à 4 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et chauffée ; on ajoute de l'eau à diverses reprises et par petites portions, jusqu'à ce que l'on obtienne une solution limpide ; on agite et les substances non dissoutes sont séparées par le filtre. On fait passer pendant 1 heure dans le filtratum un courant d'hydrogène sulfuré ; le précipité de sulfure de mercure, filtré sur un creuset de Gooch, est séché, puis pesé.

On ne peut pas, pour cette filtration employer la succion tant que le sulfure n'a pas été lavé plusieurs fois avec de l'alcool à 95°, car tant que celui-ci contient des manières grasses, il passe facilement au travers du filtre (40, b).

#### ESSAI DE L'OXYDE ROUGE DE MERCURE

L'oxyde rouge de mercure, ne doit pas après calcination laisser de résidu fixe, ce qui indiquerait l'addition de certaines substances étrangères.

Chauffé dans un tube à essai, il ne doit pas laisser dégager de vapeurs nitreuses, ce qui indiquerait qu'il n'a

pas été suffisamment calciné et qu'il contient encore du nitrate de mercure non décomposé.

Souvent l'oxyde rouge contient du mercure métallique et de l'oxyde mercurieux parce qu'il a été porté à une température trop élevée et qu'il a été maintenu trop longtemps à cette température.

Pour reconnaître cette altération produite par la chaleur, le moyen le plus simple est le suivant :

On mettra environ 0<sup>gr</sup>.50 de l'oxyde rouge dans un tube à essais avec 10 centimètres cubes d'eau distillée, on ajoutera ensuite peu à peu et en agitant de l'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution ; la solution doit être parfaite et se maintenir limpide. Si le produit est altéré, la dissolution ne sera pas complète et il y aura un résidu plus ou moins abondant formé de mercure métallique très divisé et de chlorure mercurieux.

#### ESSAI INDUSTRIEL DU VERMILLON (d'après Fleurent, 28, a).

On trouve le vermillon dans le commerce tantôt sous forme de masses à structure cristalline, rarement impures, tantôt sous forme de poudre ; dans ce dernier cas, il contient souvent des substances étrangères.

Les corps à doser sont :

le résidu fixe (composé généralement d'oxyde de fer, de poudre de brique, de chromate de plomb ou de minium) ;

le chlorhydrate d'ammoniaque ;

le mercure.

Le chlorhydrate d'ammoniaque est souvent utilisé pour falsifier le vermillon. Pour le déceler, on chauffe un peu

de substance dans un tube à essai avec un peu de lessive de soude ; il se dégagera de l'ammoniaque, facilement reconnaissable à son odeur.

**Dosage du résidu fixe.** — On pèse 5 grammes environ de produit que l'on chauffe au rouge dans un creuset de porcelaine taré.

Le sulfure de mercure est volatil à cette température et les impuretés fixes restent dans le creuset.

On pèse après refroidissement.

**Dosage du chlorhydrate d'ammoniaque.** — Si on a reconnu la présence du chlorhydrate d'ammoniaque, on dosera ce produit en introduisant de la matière avec un peu de magnésie calcinée dans un ballon ; on distillera ensuite avec l'appareil de Schloesing, en procédant exactement comme pour un dosage d'ammoniaque.

La quantité d'ammoniaque trouvée est calculée en chlorhydrate d'ammoniaque. 1 centimètre cube de potasse normale = 0,0535 de chlorhydrate d'ammoniaque.

**Dosage du mercure.** — La méthode la plus simple pour doser le mercure est d'employer le procédé à la chaux sodée.

**Dosage du mercure dans les combinaisons organiques. (Procédé Rupp et Roll).** — On dissout le composé organique dans l'acide sulfurique concentré, auquel on ajoute du sulfate de potassium exempt de chlorure ; on chauffe pendant 15 à 30 minutes jusqu'à complète décoloration et on titre avec la solution de *sulfocyanure* en présence d'une solution au dixième de sulfate double de fer et d'ammonium.

Comme les valeurs trouvées sont trop faibles, en raison d'une réduction par l'anhydride sulfureux qui se produit dans la réaction, on ajoute pour obvier à cet inconvénient un oxydant, le permanganate de potassium (4,9).

#### DOSAGE DU FULMINATE DE MERCURE

Méthode volumétrique (16, b). Quand le fulminate de mercure est décomposé par un excès de thiosulfate de sodium, la solution est alcaline et la détermination de l'alcali formé peut servir pour le dosage volumétrique du fulminate.

On procède de la façon suivante : on pèse 0<sup>gr</sup>,04 à 0<sup>gr</sup>,05 de fulminate dans un ballon de 100 centimètres cubes avec 50 centimètres cubes d'eau ; on ajoute 1 gramme de thiosulfate, on agite jusqu'à ce que le fulminate soit dissous et on amène à 100. On prélève 25 centimètres cubes et on titre avec de l'acide sulfurique décimormal en présence de méthyl-orange et en agitant tout le temps. On prend la moyenne de trois essais et on a la quantité de fulminate correspondant à 1 centimètre cube d'acide sulfurique. Pour l'application, il est nécessaire que l'échantillon pesé ne contienne pas plus de 0<sup>gr</sup>,05 ; autrement, on a des chiffres trop faibles, par suite de l'alcali mis en liberté réagissant sur le sulfure d'antimoine finement divisé. On opère comme précédemment et on filtre sur un filtre à plis sec dans un vase sec. On prélève 25 centimètres cubes pour le titrage et on titre immédiatement après addition de thiosulfate pour éviter que des réactions secondaires ne prennent naissance et, en neutralisant l'alcali, ne faussent les résultats.



## INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

---

1. ANDRÉ. *Traité de Chimie minérale de Moissan*. Masson, éd. Paris.
  - a. t. V, p. 279.
  - b. t. V, p. 423.
  - c. t. V, p. 367.
2. *Annales de pharmacie de Louvain*. 48, rue de Bruxelles. Louvain.
  - a. p. 352, août 1906.
3. *Apotheker Zeitung*. Association des Pharmaciens allemands. Berlin.
4. *Archiv. der Pharmazie*. Association des Pharmaciens allemands. Berlin.
  - a. t. CCXLIII, p. 600. 1905. (Holdermann).
  - b. t. CCXLIII, p. 673. 1905.
  - c. t. CCXLIV, p. 1-35-133. 1906.
  - d. t. CCXXXIX, p. 114. 1901.
  - e. t. CCXLIII, p. 300. 1905.
  - f. t. CCXLIII, p. 468, 1905.
  - g. t. CCXLII, p. 1-19. 1904.
5. BEAUDET. *Bulletin de l'Association des Chimistes de sucrerie et de distillerie*. 1892. 156, boulevard Magenta. Paris.
6. BECK. *Die Chemische Industrie*. Berlin.
  - a. p. 271, n° 12. 1907.
7. BELTZER. *Revue générale de Chimie pur et appliquée de Jaubert*. 155, boulevard Malesherbes. Paris.
  - a. t. V, p. 284. 1902.
  - b. t. VI, p. 277. 1903.
8. BOUCHONNET. 2<sup>e</sup> supplément au *Dictionnaire de Chimie de Wurtz et Chabrié*.
  - a. t. VI, p. 337. 1907.

9. BOUCHONNET. *Industrie du Plomb et du Mercure*. 1909. O. Doin, éd. Paris.  
a. t. I, p. 162.
10. BRETON. *Rapport sur l'emploi des composés du plomb*. Motteroz, éd. 1902.
11. *Bulletino chimico farmaceutico*. 42, via Quadranno. Milan.  
a. p. 705. 1897.  
b. p. 765. 1900.
12. *Bulletin de la Société de Pharmacie de Bordeaux*. Gounouilhou, éd. Bordeaux.  
a. novembre 1900.  
b. novembre 1900.  
c. avril 1900.  
d. juin 1897.  
e. mai 1896.
13. *Bulletin mensuel de l'Association des Docteurs en Pharmacie*. 25, boulevard du Temple. Paris.  
a. 1906.
14. BRÜNNER. *Poggend. An.* 1906.
15. CAMPREDON. *Guide pratique du Chimiste-Métallurgiste*. Béranger, éd. 1909.  
CARLES. *J. Pharm. Ch.* (voyez ce mot).
16. *Chem. News*. 16, rue de Newcastle. Londres.  
a. t. LXXXV, p. 229. 1902.  
b. t. LXXXIX, p. 303-304. 1904.
17. *Chemiker Zeitung*. Halen, éd. Cöthen.  
a. p. 543. 1899. (D<sup>r</sup> Gobel).  
b. p. 923. 1903. (Herting).  
c. p. 397. 1886.  
COFFIGNIER. *Revue de Chimie industrielle* (voyez ce mot).
18. GOTTA. *Boll. Chim. Farm.*
19. DENNSTEDT et HASSLER. *Z. anal. Chem.*  
a. t. XLII, p. 427. 1903.
20. *Dingl. Polyt. Journ.*  
a. t. CLXXVI, p. 135. (Wagner).  
b. t. CLXXVII, p. 370.
21. DITTE. *Traité de Chimie minérale*. Dunod et Pinat, éd. Paris.  
a. t. II, p. 488.
22. DEBREUCQ. Exposition universelle de 1900. Cl. III, gr. XX (fabrication de la céruse). Imp. Daniell. Lille.

23. *L'Electricien*. Paris.  
a. p. 25. 1890.
24. *Eng. and. mining Journ.* 505, Pearl Street. New-York.  
a. t. LXIII, p. 1-18. 1895.
25. ESCARD. *Les Industries électrochimiques*. 1908. Béranger, éd.  
a. p. 120.  
b. p. 128.
26. FAURE. *Histoire de la Céruse*. Imp. Lefebvre-Ducrocq. Lille. 1889.
27. FERRAND. *Aide-Mémoire de Pharmacie*. Baillière, éd. Paris 1891.
28. FLEURENT. *Manuel d'analyse des Produits industriels et commerciaux*. Carré et Naud. 1898.  
a. p. 213.
29. FRESSE. *Annales de Chimie analytique*. 45, rue Turenne. Paris.
30. FRÉSÉNIUS. *Traité d'analyse quantitative*. 1909. Masson, éd. Paris.
31. FRIBOURG. *Bulletin de l'Association des Chimistes de sucrerie*.  
GAUCHER. *Répertoire de pharmacie* (voyez ce mot).
32. *Gazz. chim. ital.*  
a. (2) t. XXVIII, p. 116. 1898.  
GRANDVAL et LAJOUX. *Journ. de pharm. et de chim.* (voy. ce mot).
33. GOBEL. *Chemiker Zeitung*. Cöthen.  
GUERBET. *Répertoire de pharmacie* (voyez ce mot).  
GUIGUES. *Journ. de pharmacie et de chimie* (voyez ce mot).
34. HALLE. *Zeitsch. für Elektrochemie*.  
a. n° 22, p. 343. 1900.
35. HALLER et GIRARD. *Mémento du Chimiste*. 1907. Dunod et Pinat, éd. Paris.  
a. p. 384.
36. HOLDERMANN. *Arch. de Pharm.* (voyez ce mot).
37. HOLLARD et BERTIAUX. *Bull. de la Soc. chim.* Masson, éd. Paris.  
a. t. XXXI, p. 1124. 1904.
38. *Journ. de pharm. de Liège*.  
a. mars 1904.
39. *Journ. de pharmacie et chimie*. Doin, éd. Paris.  
a. (6) t. CII, p. 18. 1902. (Guigues).  
b. (5) t. IX, p. 471. 1884. (Carles).  
c. (5) t. XXVIII, p. 390. 1893. (Patein).  
d. (6) t. XVIII, p. 553. 1903. (Richard).  
e. (6) t. XVIII, p. 197-212. 1906. (Holdermann).

- f. (6) t. XVII, p. 412. 1903. (Grandval et Lajoux).  
 g. (6) t. XIV, 77.
40. *Journ. of the American Society.*  
 a. 1897.  
 b. 1906.
41. JOANNIS. *Encycl. chim. de Frémy.*  
 a. p. 164.
42. LAJOUX. *Médicaments chimiques du supplément du Codex.* Maloine, éd. Paris. 1907.
43. LASSAR. *Medizinische Klinik.*  
 a. n° 3, p. 54. 1905.
44. LECLERC DE POUILLIGNY. *Bulletin de la Société d'Encouragement.*  
 14, rue de Rennes. Paris.  
 a. t. CIII, p. 497. 1902.
45. LEMOULT. *Traité de Chimie minérale* de Moissan. Masson, éd.  
 a. t. IV, p. 953. 1905.
46. *Lyon médical.*  
 a. 5 juin 1904.
47. METZNER. *Encycl. chim. de Frémy.* (Analyse minérale), p. 62.
48. MEYER. *Zeitung anorg. Ch.*  
 a. t. XLVII, p. 399.
49. *Nature (La).* Masson, éd. Paris.  
 a. 3 mars 1906.
50. *Nouveaux Remèdes (les).* O. Doin, éd. Paris.  
 a. p. 117-148. 1885.
51. *Office du Travail de Belgique.* (Industries chimiques). Schepens et C<sup>ie</sup>, éd. Bruxelles. 1905.  
 a. p. 194.  
 PATEIX. *Journ. de Pharmacie et Chimie.* (voyez ce mot).  
 PELLET. *Revue de Chimie Industrielle.* (voyez ce mot).
- 51 bis. PETIT. (voyez 55).
52. *Pharmacopée françaisé (La).*  
 a. p. 14. 1907.
53. *Pharmazeutische Post.* Vienne.  
 a. t. XXV, p. 156. 1892.  
 b. t. XXV, p. 285. 1892.  
 c. t. XXXVIII, p. 491. 1905.
54. *Pharmazeutische Zeitung.* Julius Springer, éd. Berlin.  
 a. p. 413. 1896.

55. PETIT. *Céruse et blanc de zinc*, in-12. Gauthier-Villars, éd. 1907.
56. QUESNEVILLE. *Mercurie Scientifique*. 12, rue de Buci. Paris.  
a. p. 69. 1895.
57. QUESNEVILLE. *Moniteur Scientifique*.  
a. p. 514. 1906.
- 57 bis. *Rapport sur l'emploi des composés du plomb* (voyez 10).
58. *Répertoire de Pharmacie*. 45, rue Turenne. Paris.  
a. p. 136. 1895.  
b. p. 160. 1896.  
c. p. 351. 1897.  
d. p. 188. 1902.  
e. p. 325. 1902.  
f. p. 137. 1899.  
g. p. 303. 1904.  
h. p. 113. 1906.  
i. p. 339. 1893.  
j. p. 446. 1906.
59. *Revista de la real Academia de ciencias exactas, fisicas y naturales*.  
a. *Apotheker Zeitung*. n° 1. 1907.
60. *Revista di chimica et di Farmacia*.
61. *Revue de Chimie Industrielle*. Tignol, éd. Paris.  
a. p. 227. 1897.  
b. p. 84. 1903.  
c. p. 262. 1904.  
d. p. 227. 1907.  
e. p. 219. 1890.  
f. p. 70. 1904.  
g. p. 177. 1901.
- RICHARD. *Journ. de pharm. et de chim.* (voyez ce mot).
62. RUSSEL et SMITH. *Journ. Chem. Soc.*  
a. t. LXXVII, p. 340. 1900.
63. SAINT-SERNIN. *Arch. de Médecine*.
64. SCHMIDT. *Pharm. Centralhalle*.
65. SEIDEL. *Journ. of the Am. Chem. Society*.
66. *Union pharmaceutique*. Pharmacie Centrale de France. Paris.  
a. p. 273. 1904 (Carles).  
b. p. 482. 1902 (Dufau).  
c. p. 116. 1899 (Bretonneau et Desesquelle).

67. VILLOIN. *Dictionnaire de Chimie Industrielle*, t. I. Tignol, éd. Paris.
68. *Wiener medicin. Wöschenschrift*.  
a. n<sup>os</sup> 1 et 2. 1884.
69. WILLM. *Dictionnaire de Chimie de Wurtz*. Hachette, éd.  
a. t. II. p. 341.  
b. t. II. p. 350.
70. WINTELER (D<sup>r</sup>). *Apoth. Ztg. Bleiweiss fabrikation in Amerika*.  
a. n<sup>o</sup> 63, p. 619. 1905.
71. *Zeitschr. f. Elektr.* W. Knapp, éd. Halle.  
a. t. IX, p. 797. 1903.  
b. t. IX, p. 275. 1903.
72. *Zeitung offenbl. Ch.*  
a. t. VII, p. 202. 1901.
73. *Zeit. phys. Chem.*  
a. t. XXXIV, p. 405. 1900 (Ostwald).
-

## TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

	Pages		Pages
<i>Acétates de plomb</i> . . .	209	Procédé Luckow . . .	159
<i>Acétate basique</i> . . .	217	— Nicolaïeff . . .	160
— neutre 209-216-220		— Oettli . . .	158
Essai industriel . . .	258	— Stevens . . .	152
<i>Analyses : composés du</i>		— Tibbits . . .	153
<i>mercure</i> . . .	322	— Townsend . . .	154
Composés du plomb . . .	229	— Tupner Bat-	
<i>Arséniate de mercure</i> . . .	201	tome . . . . .	160
— <i>plomb</i> . . .	81	Blancs de plomb obtenus	
<i>Asparaginate de mercure</i> . . .	308	par précipitation :	
<i>Azotates de mercure</i> . . .	299	Procédé Arthur . . .	143
Azotate mercurieux . . .	299	— Brumlen . . .	139
Azotate mercurieux		— Bunau . . .	150
ammoniacal . . .	300	— Corbett . . .	142
Azotate mercurique . . .	301	— Dahl . . .	143
<i>Benzoate de mercure</i> . . .	311	— Dubreuck . . .	151
<i>Blanc de Krems</i> . . .	174	— Eyckens . . .	142
<i>Blancs de plomb (voyez</i>		— Eyles, Rapelye	
aussi <i>Céruse</i> ) . . .	138	et Applegate . . .	146
Blanc de plomb obtenu		Procédé Girard . . .	149
par électrolyse et ac-		— Haack . . .	143
tion de l'acide carbo-		— Heyl et Wultze	147
nique :		— James . . .	146
Procédé Brown . . .	161	— Labois . . .	140
— Chaplin et Hal-		— Lampe et	
loran . . . . .	158	Preuss . . .	143
Procédé Ferranti (de) et		— Lesure . . .	144
Noad . . . . .	153	— Löwe . . .	143
Procédé Hartmann . . .	158	— Lyte . . .	146

	Pages		Pages
Procédé Mac Yvor . . .	147	Comprimés de calomel . . .	276
— Matthews et		<i>Carbonate de plomb</i> (propr.	
Noad . . . . .	140	générales . . . . .	86
Procédé Sanderson . . .	140	<i>Céruse</i> (voyez aussi blancs	
— Van den Hoff . . .	139	de plomb) :	
— Waller . . . . .	142	Constitution . . . . .	90
Blancs de plomb obtenus		Essai industriel . . . . .	250-254
par voie sèche :		<i>Fabrication</i> :	
Procédé Bailey . . . . .	164	1. dans les usines	
— Dunkelshühler . . .	166	Expert-Bezauçon . . . . .	92-109
— Lewis . . . . .	164	2. dans les usines Th.	
— Luckow . . . . .	164	Lefebvre . . . . .	116-118
Méthodes diverses :		3. dans les usines V <sup>o</sup>	
Procédé Altmann . . . . .	168	Jules Perus . . . . .	118
— Atkinson . . . . .	169	4. dans les usines Vil-	
— Beck . . . . .	167	lemot . . . . .	123
— Bischoff . . . . .	167	5. en Allemagne (pro-	
— Brouner . . . . .	167	céde par chambres	
— Chaplin . . . . .	168	chaudes, pr. de	
— Froehlich . . . . .	168	Krems) . . . . .	126-127
— Gardner . . . . .	169-172	6. en Amérique . . . . .	136
— Martin . . . . .	166	7. en Angleterre . . . . .	129
— Peters . . . . .	168	8. en Belgique . . . . .	131
— Rockenthien . . . . .	167	Falsifications . . . . .	247
— Salvadori . . . . .	168	Historique . . . . .	88
— Smith . . . . .	172	Procédé de Clichy . . . . .	121-125
— Thompson . . . . .	169	— Hollandais . . . . .	91-121
— Walton . . . . .	169	Propriétés . . . . .	174
— Zeitler . . . . .	167	Propriétés physio-	
Blancs de plomb inoffen-		giques . . . . .	176
sifs :		Usages . . . . .	186
Procédé H. Dodé et L.		<i>Céruse de Pattinson</i> . . . . .	62
Dodé . . . . .	207	— en poudre . . . . .	109
Procédé von Reinolts . . .	207	<i>Chlorure mercurieux</i> (voy.	
<i>Bromure de plomb</i> . . . . .	164	calomel).	
<i>Calomel</i> :		<i>Chlorure mercurique</i> (voy.	
Calomel à la vapeur . . . . .	271	sublimé corrosif).	
— précipité . . . . .	272	<i>Chlorure de plomb</i> . . . . .	62

	Pages		Pages
Chlorure basique . . . . .	62	<i>Massicot</i> :	
Chromate basique de plomb	84	Fabrication . . . . .	8-33
Chromate neutre de plomb .	81	Broyage . . . . .	20
Composés organiques du		Propriétés . . . . .	35
mercure . . . . .	303	Transformation en mi-	
Cyanure de mercure . . . . .	303	nium . . . . .	22
Dosage . . . . .	330-331-333	<i>Mercure fulminant</i> . . . . .	317
Dithionate de plomb . . . . .	77	<i>Mergal</i> . . . . .	317
Enduits . . . . .	192	<i>Méthylarsinates de mercure</i>	310
<i>Enésol</i> . . . . .	314	<i>Mine Orange</i> . . . . .	38
<i>Ethiops minéral</i> . . . . .	294	<i>Minium</i> . . . . .	22
<i>Extrait de Saturne</i> . . . . .	219	Analyse . . . . .	240-247
<i>Fluorure de plomb</i> . . . . .	65	Falsifications . . . . .	235
<i>Fluosilicate de plomb</i> . . . . .	85	Propriétés . . . . .	36
<i>Fulminate de mercure</i> . . . . .	317	<i>Naphtolate de mercure</i> . . . . .	311
Dosage . . . . .	339	<i>Nitrate de plomb</i> . . . . .	78
<i>Gallates de mercure</i> . . . . .	314	<i>Objets de pansement (do-</i>	
<i>Hydrargirol</i> . . . . .	317	sage du sublimé dans	
<i>Hydrate de plomb</i> . . . . .	35	les) . . . . .	334
<i>Industrie des sels de mer-</i>		<i>Oléate de plomb</i> . . . . .	204
<i>curé en France</i> . . . . .	322	<i>Oxychlorures de plomb</i> . . . . .	63
<i>Iodure mercureux</i> . . . . .	277	<i>Oxycyanure de mercure</i> . . . . .	305
<i>Iodure mercurique</i> . . . . .	286	Dosage . . . . .	331
<i>Iodure de plomb</i> . . . . .	65	<i>Oxydes de mercure</i> . . . . .	261
<i>Jaune de chrome</i> . . . . .	81	Analyse . . . . .	336
<i>Lactate de mercure</i> . . . . .	309	Oxyde mercureux . . . . .	261
<i>Litharge</i> :		Oxyde mercurique . . . . .	262
Analyse . . . . .	234	<i>Oxydes de plomb</i> . . . . .	6
Fabrication . . . . .	8-28-31	Oxydes de plomb élec-	
Procédé Benfield . . . . .	29	trolytiques . . . . .	59
— Fell . . . . .	32	Oxydes de plomb pul-	
— Kilpatrick . . . . .	33	vérulents . . . . .	31
— Noad . . . . .	28	<i>Peinture à la céruse</i> 190-191-205	
Litharge en paillettes . . . . .	23	<i>Peroxyde de plomb</i> . . . . .	53
Propriétés . . . . .	35	Procédé de la Che-	
Transformation en mi-		mische Fabrik	
nium . . . . .	23	Griesheim Elek-	
<i>Lotion de Goulard</i> . . . . .	219	tron . . . . .	57

	Pages		Pages
Procédé Friederich,		<i>Salicylarsinate de mercure</i>	314
Mallet et Guye . . .	54	<i>Salicylate de mercure</i> . . .	312
Procédé Luckow . . .	53	<i>Saturnisme</i> . . . . .	176
— Lyte . . . . .	53	<i>Savons antiseptiques (do-</i>	
— Minar . . . . .	57	sage du mercure dans	
— Naef . . . . .	53	les). . . . .	336
— Ullmann . . . . .	59	<i>Sels de mercure explosifs</i>	317-321
<i>Phénolate de mercure</i> . . .	310	<i>Siccatifs</i> . . . . .	190-199
<i>Phosphates de plomb</i> . . .	80	<i>Silicates de plomb</i> . . . .	84
<i>Plombates</i> . . . . .	41	<i>Dosage</i> . . . . .	257
<i>Plombates alcalins</i> . . .	41	<i>Sous-oxyde de plomb</i> . . .	7
<i>Plombates alcalino-ter-</i>		<i>Sublimé corrosif</i> . . . . .	280
<i>reux</i> . . . . .	43	<i>Conservation des solu-</i>	
<i>Propriétés</i> . . . . .	50	<i>tions</i> . . . . .	283
<i>Plombites</i> . . . . .	40	<i>Contre-poison</i> . . . . .	285
<i>Pommades à l'oxyde mer-</i>		<i>Dosage</i> . . . . .	323-330-334
<i>curique</i> . . . . .	265	<i>Succédanés de la céruse</i> . .	206
<i>Préparations pharmaceuti-</i>		<i>Sulfates de mercure</i> . . . .	296
<i>ques mercurielles.</i>		— <i>de plomb</i> . . . . .	69
<i>Dosage</i> . . . . .	328	<i>Dosage</i> . . . . .	256
<i>Pyoctannate de mercure</i> . .	317	<i>Sulfates basiques</i> . . . .	75
<i>Pyroborate de mercure</i> . . .	302	<i>Bisulfate</i> . . . . .	75
<i>Pyrolignite de plomb</i> . . .	219	<i>Sulfite de plomb</i> . . . . .	67
<i>Réglementation de l'emploi</i>		<i>Sulfure de mercure</i> . . . . .	288
<i>de la céruse</i> . . . . .	178-185	<i>Sulfure de plomb</i> . . . . .	66
<i>Résinates de plomb</i> 199-201-202		<i>Tannates de mercure</i> . . . .	315
<i>Dosage du plomb dans</i>		<i>Théorie de Stas.</i> . . . . .	186
<i>les siccatifs à base de</i>		<i>Turbith nitreux</i> . . . . .	300
<i>résinate</i> . . . . .	259	<i>Vermillons commerciaux</i> . .	294
<i>Rouge de Chrome</i> . . . . .	84	<i>Analyse</i> . . . . .	337

# TABLE SYSTÉMATIQUE DES MATIÈRES

—

PRÉFACE, p. 1.

## PREMIÈRE PARTIE

### Composés du plomb

#### CHAPITRE PREMIER

##### *Oxydes du plomb*

Considérations générales, p. 5. Historique, p. 6. Sous-oxydes de plomb, p. 7.

*Fabrication de la litharge et du minium* : préparation du massicot, p. 9. Préparation par le nitrate de sodium, p. 12. Broyage du massicot, p. 20. Utilisation des résidus de plomb, p. 21. Transformation du massicot en litharge et minium, p. 22. Procédé anglais, p. 25. Choix des plombs à utiliser, p. 25. Pulvérisation et tamisage, p. 26.

*Procédés divers de fabrication des oxydes de plomb* : Fabrication de la litharge en Italie, p. 28. Procédé Noad, p. 28. Procédé Benfield, p. 29. Fabrication de l'oxyde de plomb par l'électrolyse, p. 30. Procédé de fabrication des oxydes de plomb pulvérulents : procédé Bertou, p. 31. Préparation de litharge (pour cristalleries) : proc. Kilpatrick, p. 33. Fabrication du massicot en Belgique, p. 33. Hydrate de plomb, p. 34. Propriétés du protoxyde de plomb, p. 35. Propriétés du minium, p. 36. Emplois du minium et de la litharge, p. 37. Rôle de la litharge en peinture, p. 38. Mine Orange, p. 38.

## CHAPITRE II

*Plombites et plombates.*

- Généralités, p. 40. Préparation des plombates alcalino-terreux, p. 43. Méthode employée à la Compagnie parisienne des Couleurs d'aniline, p. 49. Propriétés, usages, p. 50.
- Peroxyde de plomb.* Préparation : procédés Naef; Lyte; Luckow; Friederich; Mallet et Guye, p. 54. Procédé Minar, p. 57. Préparation par électrolyse, p. 57. Procédé d'obtention simultanée de peroxydes et d'acétates de plomb (Ullmann), p. 59. Oxydes de plomb électrolytiques, p. 59.

## CHAPITRE III

*Dérivés halogénés du plomb.*

- Chlorure de plomb. Généralités, p. 62. Chlorure basique (Céruse de Pattinson), p. 62. Oxychlorures de plomb, p. 63. Bromure de plomb, p. 64. Iodure, fluorure de plomb, p. 64.

## CHAPITRE IV

- Sulfure de plomb*, p. 66.
- Sulfite de plomb*, p. 67.
- Sulfate de plomb*, p. 69. Propriétés, p. 73. Sulfates basiques de plomb, p. 75. Bisulfate de plomb cristallisé, p. 75. Persulfate de plomb, p. 76. Dithionate, p. 77.

## CHAPITRE V

- Nitrate de plomb*, p. 78.
- Phosphates de plomb*, p. 80. *Arséniate de plomb*, p. 81. *Chromate neutre* (jaune de chrome), p. 81. *Chromate de plomb basique* (rouge turc), p. 84. *Silicates de plomb*, p. 84. Fluosilicate, p. 85.

## CHAPITRE VI

*Carbonate de plomb*

Etat naturel, constitution, propriétés générales, p. 86.

*Céruse* : Historique, p. 68. Constitution de la céruse industrielle, p. 90.

*Fabrication* : Procédé hollandais, p. 90. Méthode suivie à l'usine Expert-Bezançon, p. 92 (montage et démontage des loges, séparation mécanique des écailles de céruse, broyage, emballages). Céruse en poudre, p. 109. Hygiène des ateliers dans les usines Expert-Bezançon, p. 115. Fabrication de la céruse à la maison Lefebvre, p. 116. Fabrication de la céruse à l'usine V<sup>o</sup> Jules Pérus, p. 118.

*Procédé de Clichy*, p. 121. Fabrication à l'usine Villemot, p. 123. Comparaison de la céruse hollandaise et de la céruse de Clichy, p. 125.

*Méthode employée en Allemagne* (procédé par chambres chaudes, procédé de Krems), p. 126.

*Méthode employée en Angleterre* (procédé Matthews), p. 129.

— Belgique, p. 131.

— Amérique, p. 136.

## CHAPITRE VII

*Céruse (suite). Procédés et brevets divers.*

*Blancs de plomb obtenus par précipitation*. Généralités, p. 138. *Procédés* Brumlen, van den Hoff, p. 139; Sanderson, Bussing, Labois, Matthews et Noad, p. 140; Waller, Corbett, Eyckens, p. 142; Arthur, Lampe et Preuss, Dahl, Löwe, p. 143; Lesure, p. 144; James, Lyte, Eyles, Rapelye et Applegate, p. 146; Mac Yvor, Heyl et Wultze, p. 147; Girard, p. 149; Bunau, p. 150; Dubreuck, p. 151.

*Blancs de plomb obtenus par électrolyse et action de l'acide carbonique*. Procédés Stevens, p. 152; de Ferranti et Noad, Tiblits, p. 153; Townsend, p. 154; Oetlli, Chaplin et Halloran, Hartmann, p. 158; Luckow, p. 159; Nicolaïeff, Tupner, Battome, p. 160; Brown, p. 161. Observations sur la préparation de la céruse par électrolyse, p. 163.

- Blancs de plomb préparés par voie sèche.* Procédés Lewis, Charlier, Luckow, Bailey, p. 164; Dunkelsbühler et Gutensolin, p. 166. Blancs de plomb obtenus par l'intermédiaire de sous-oxyde de plomb, p. 166.
- Procédés divers :* Rockenthien, Bronner, Zeitler, p. 167; Chaplin, Salvadori, Froehlich, Peters, Altmann, p. 168; Gardner, Atkinson, Thompson, Walton, p. 169; Gardner, Munsche, Smith, p. 172.

## CHAPITRE VIII

### *Propriétés et applications de la céruse.*

- Mine Orange :* blanc de Krems, p. 174. Action des réactifs chimiques, p. 175. Propriétés physiologiques. Saturnisme, p. 176. Réglementation de l'emploi de la céruse, p. 179. Importance de l'industrie de la céruse en France, p. 185.
- Usages de la céruse :* Couleurs à l'huile, théorie de Stas, p. 186. Procédé de transformation du blanc de plomb en peinture à la céruse, p. 190. Peintures à la céruse, siccatifs, p. 191. Enduits, p. 192. Comparaison entre la pratique professionnelle en France et en Belgique, p. 196. Résinates et oléates employés comme siccatifs, p. 101.
- Peinture à la céruse et peintures au blanc de zinc,* p. 205.
- Succédanés de la céruse,* p. 206. Blancs de plomb inoffensifs, p. 207.

## CHAPITRE IX

### *Acétates de plomb.*

- Acétate neutre,* p. 209. Préparation : procédé à la litharge, p. 209; au plomb métallique, p. 212; électrolytique, p. 215; au sulfate de plomb, p. 215. Procédé Schmidt, p. 216.
- Acétate basique,* p. 217. Extrait de Saturne liquide, p. 219. Pyroliignite de plomb, 219. Régénération industrielle de l'acétate de plomb des boues résiduaire de sulfate de plomb, p. 220.

## CHAPITRE X

### *Analyses. Falsifications.*

- Dosage du plomb dans ses sels.* Dosage gravimétrique, p. 229. Dosage volumétrique, p. 231. Dosage électrolytique, p. 233. Analyse de la litharge, p. 234. Falsifications du minium, p. 235. Analyse du

minium, p. 204. Essai du minium par le procédé Jorissen, p. 243. Conditions imposées par la C<sup>ie</sup> de l'Est pour la fourniture du minium, p. 245. Tableau récapitulatif de l'analyse d'un minium, p. 246. Falsifications de la céruse, p. 247. Analyse d'une céruse, p. 250. Procédé Wainwright, p. 254. Dosage du sulfate de plomb, p. 257; des silicates de plomb, p. 257; de l'acétate de plomb, p. 258. Dosage du plomb soluble dans les siccatifs à base de résinate, p. 259.

## DEUXIÈME PARTIE

### Composés du mercure

#### CHAPITRE PREMIER

*Oxydes de mercure.* Oxyde mercurieux, p. 260. Oxyde mercurique, p. 262. L'oxyde mercurique dans les pommades, p. 265.

#### CHAPITRE II

*Chlorure mercurieux* (calomel) : Préparation, p. 268. Calomel à la vapeur, p. 271; calomel précipité, p. 272. *Iodure mercurieux*, p. 277.

#### CHAPITRE III

*Chlorure mercurique* (sublimé) : Préparation, p. 280. Propriétés, p. 282. Conservation des solutions du sublimé, p. 283. Usages, p. 284.

*Iodure mercurique*, p. 286.

#### CHAPITRE IV

*Sulfure de mercure.* Généralités, p. 288. Préparations, p. 289. Propriétés, p. 294. Vermillons commerciaux, p. 295.

#### CHAPITRE V

*Sulfates de mercure.* Sulfate mercurieux, p. 296. Sulfate mercurique, p. 297. Turbith minéral, p. 297.

## CHAPITRE VI

- Azotates de mercure. Azotate mercurieux*, p. 299. Turbith nitreux, p. 299. *Mercure soluble d'Hahnemann*, p. 300. *Azotate mercurique*, p. 301.  
*Arséniate de mercure*, p. 301. *Pyroborate de mercure*, p. 302.

## CHAPITRE VII

- Composés organiques. Cyanure de mercure*, p. 303. *Oxycyanure de mercure*, p. 305. *Asparaginate de mercure*, p. 308. *Lactate de mercure*, p. 308. *Méthylarsinates de mercure*, p. 310. *Phénolate, naphtolate, benzoate de mercure*, p. 311. *Salicylates*, p. 312. *Enésol*, p. 314. *Gallates*, p. 314. *Tannates*, p. 315. *Hydrargirol*, p. 317. *Mergal*, p. 317.  
*Fulminate de mercure*, p. 317. *Autres sels de mercure explosifs*, p. 321. *Industrie des sels de mercure en France*, p. 322.

## CHAPITRE VIII

*Analyses.*

- Dosage du mercure dans ses sels* (à l'état de calomel, de sulfure; méthode volumétrique; dosage du mercure sous une forme quelconque, p. 323.  
*Dosage d'une combinaison mercurielle quelconque*, p. 326.  
*Dosage des préparations pharmaceutiques mercurielles* (d'après Denigès), p. 328 (solutions, pommades, pilules). *Procédé Meillère*, p. 330. *Cas spécial des cyanures et oxycyanures*, p. 331. *Méthode Rupp*, p. 333. *Analyse des pastilles de HgCl<sup>2</sup>*, p. 334. *Dosage du sublimé dans les objets de pansement*, p. 334. *Dosage du mercure dans les savons antiseptiques*, p. 336. *Essai de l'oxyde rouge de mercure*, p. 336. *Essai industriel du vermillon*, p. 337. *Dosage du mercure dans les combinaisons organiques quelconques, procédé Rupp et Roll*, p. 338. *Dosage du fulminate de mercure*, p. 339.



