

HIPPOLYTE FONTAINE

ÉLECTROLYSE

PARIS

BAUDRY & C^{IE} EDITEURS

ÉLECTROLYSE

ÉLECTROLYSE

RENSEIGNEMENTS PRATIQUES

SUR

LE NICKELAGE — LA DORURE — L'ARGENTURE
LE CUIVRAGE — LA GALVANOPLASTIE — LE TRAITEMENT DES MÉTAUX
LE BLANCHIMENT, ETC.

AU MOYEN DE L'ÉLECTRICITÉ

PAR

HIPPOLYTE FONTAINE

DEUXIÈME ÉDITION

48 GRAVURES DANS LE TEXTE

PARIS

LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE, BAUDRY ET C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15

MÊME MAISON A LIÈGE, RUE DES DOMINICAINS, 7

1892

Tous droits réservés.

AVANT-PROPOS

Voici en quels termes nous indiquions, dans l'avant-propos de la première édition, les raisons qui nous avaient amené à écrire ce livre :

« Les ouvrages traitant de l'électrolyse sont plus répandus en Angleterre, aux Etats-Unis et en Allemagne qu'en France, non que la question ait été moins étudiée ici qu'à l'étranger, mais nos auteurs ont éparpillé leurs travaux dans une foule de publications scientifiques, au lieu de les réunir en volumes.

« Les livres de Sprague, de Napier, de Watt, d'Urquhart, de Gore et de Wilson, pour ne citer que les plus estimés, ont en Angleterre de nombreuses éditions ; ceux de Keflowski, de Scelhorft, de Van Kress, de Julius Weiss, de Japing, de Hans Jahn et de Pfanhauser sont, de leur côté, très en vogue en Autriche et en Allemagne. L'Italie commence également à s'enrichir de plusieurs œuvres remarquables sur la matière.

« En France, il n'existe que deux traités d'Electrolyse pratique, ayant une réelle valeur : *le Guide du doreur, de l'argenteur et du galvanoplaste*, de Roseleur, et les *Éléments d'électro-chimie*, de Becquerel. Ces deux traités se complètent l'un par l'autre, mais ils ont un peu vieilli ;

« de sorte que notre littérature technologique, si riche en
« documents théoriques et pratiques dans presque toutes
« les autres branches de l'industrie, présente une lacune
« regrettable dans la spécialité qui nous occupe.

« Notre but, en entreprenant ce nouvel ouvrage, est de
« combler cette lacune dans la mesure de nos moyens. »

Le succès de cette première édition, parue en 1885, fut rapide et, dès l'année suivante, on nous sollicitait d'en préparer une nouvelle.

A cette époque, nos travaux professionnels étaient si absorbants qu'il nous fut impossible de nous rendre au désir de nos éditeurs. Ce n'est que vers la fin de 1891 que nous pûmes enfin remanier le texte original et coordonner entre eux les documents nouveaux que nous avons recueillis.

Les chapitres contenant la description des générateurs électriques ont été supprimés. Grâce aux ouvrages spéciaux parus depuis 1885, les industriels sont maintenant familiarisés avec la construction et l'emploi de ces appareils; il était donc inutile de conserver des descriptions forcément incomplètes et, par suite, difficiles à comprendre. Les seules notions préliminaires que nous ayons reproduites concernent l'énergie électrique, les lois électrolytiques et le rendement des piles et des dynamos.

Nous avons beaucoup augmenté les chapitres relatifs aux dépôts électro-métalliques. Les procédés de M. Pellecat qui permettent de reproduire, avec une rare perfection, les chefs-d'œuvre de l'orfèvrerie, ont été tout particulièrement indiqués et recommandés. Les formules et méthodes d'argenture, de dorure et de cuivrage ont reçu également d'assez grands développements.

Mais c'est surtout la question d'affinage électrolytique du cuivre que nous avons examinée sous tous ses aspects et que

nous avons dotée d'additions multiples. Cette question ayant pris récemment une importance considérable, aussi bien en Europe qu'en Amérique, nous ne pouvions pas nous dispenser de lui donner une place prépondérante dans la partie de l'ouvrage réservée à l'électro-métallurgie.

Les procédés d'affinage que nous analysons sont tous empruntés à des sources autorisées ou à des installations auxquelles nous avons personnellement collaboré. La méthode Thofehrn a déjà reçu en France une série d'applications qui ont toutes donné d'excellents résultats; cela explique le luxe de détails dont nous avons entouré sa description.

La fabrication électrolytique de l'aluminium et des bronzes d'aluminium n'existait pas en 1885. Elle fait partie aujourd'hui des grandes industries électriques et, comme telle, tient une large place dans cette seconde édition.

La dernière partie est entièrement nouvelle; elle a trait à des applications qui ont pris naissance pendant les sept dernières années. C'est d'abord la description des voltamètres industriels imaginés par M. le commandant Renard pour décomposer l'eau et obtenir l'hydrogène nécessaire au gonflement des aérostats; puis une notice concernant les travaux de M. Hermite sur le blanchiment en général et sur son application aux pâtes à papier; les expériences scientifiques de M. Henri Moissan pour la préparation économique du fluor; les curieux essais de MM. Collette et Despeissis sur le traitement du sucre et des mélasses; les méthodes de MM. Webster et Hermite pour la désinfection des eaux d'égout; le tannage électrique comprenant les essais de MM. de Méritens, Gaulard et Landin et les solutions pratiques de MM. Worms et Balé, en France, et de M. Groth, en Angleterre, etc., etc.

Malgré toutes ces additions, nous sommes loin de pouvoir offrir un ouvrage complet sur l'ensemble des applications pratiques de l'Electrolyse ; les progrès vont si vite dans cette spécialité qu'il est matériellement impossible de les signaler tous dans un livre exigeant plusieurs mois de travail. Il en naît pendant l'impression.

ERRATA

- Page 6, ligne 36, *ajouter* : au, après : imprimé.
- 26, — 16, *au lieu de* : 1623470, *lire* : 1634443 kilogrammètres.
- 26, — 20, — 34462, — 34,462 calories.
- 27, — 11, — 1721, — 172½ calories.
- 28, — 33, — 0,000512, — 0,000514 ohm.
- 29, — 13, *lire* : $R = 0,000514 + 0,0016 + 0,003 + 0,006 + 0,002$
 $\cong 0,007714$ ohm.
- 31, — 31, *au lieu de* : 4.33, *lire* : 4.63 ch.
- 32, — 2, — 840, — 843.
- 42, — 32, — $P = \frac{npE'}{p'r + nR}$, *lire* : $P = \frac{np'E'}{p'r + nR}$
- 69, — 2, — elle, *lire* : elles.
- 69, — 9, — affectées, — effectuées.
- 98, — 3, — avoir, — savoir.
- 113, — 2, après filet, *ajouter* : dans un baquet
- 141, — 13, *au lieu de* : Cadrat, *lire* : Cadiat.
- 185, — 32, — d'argent, — d'or.
- 232, — 24, — Eguelles, — Eguilles.
- 251, — 35, après : forme, *ajouter* : de sulfate.
- 253, — 11, *au lieu de* : 505.05, *lire* : 435.05. (Cette erreur se trouve également sur le livre consulté.)
- 290, — 21, — 46 000, *lire* : 46 050.
- 354, — 11, — 50, — 60.

ÉLECTROLYSE

PREMIÈRE PARTIE

NOTIONS PRÉLIMINAIRES

CHAPITRE PREMIER

ÉNERGIE ÉLECTRIQUE

Avant d'aborder l'étude de l'électrolyse et de ses diverses applications dans l'industrie, il est nécessaire d'expliquer le sens exact de certains mots et de donner quelques notions sur l'énergie électrique et sur les unités pratiques employées pour la mesure de ses éléments.

Energie. — L'énergie d'un système quelconque est la quantité totale de force vive qu'il possède ou peut développer ; en d'autres termes c'est la quantité totale de travail que ce système est susceptible de produire¹.

Le travail mécanique résultant de la chute d'un corps, le travail calorifique dû aux variations de température, le travail chimique qui s'opère dans toutes les transformations chimiques de substances, le travail électrique résultant du mouvement réciproque de conducteurs, etc., ne sont que des formes particulières de l'énergie. Pour tout dire en quelques mots, l'énergie est la capa-

¹ E.-E. Blavier. *Des grandeurs électriques.*

cité d'effectuer du travail. Cette notion s'applique indistinctement à toutes les forces de la nature, même à celles qui sont à l'état de repos.

L'énergie est dite *potentielle* ou *actuelle* : potentielle, lorsqu'elle a besoin d'une cause déterminante pour se manifester ; actuelle ou dynamique, lorsqu'elle est en action au moment considéré. Un corps en repos, la vapeur dans une chaudière, la poudre à canon, un ressort tendu, un bloc de houille renferment une certaine quantité d'énergie potentielle. Un corps qui tombe, la vapeur agissant dans un cylindre, l'explosion de la poudre, la combustion de la houille, un courant traversant un bain chimique développent de l'énergie actuelle. Il existe dans l'univers une quantité totale d'énergie qui est susceptible d'un nombre infini de transformations, mais qui, dans son ensemble, est immuable. Il est aussi impossible de créer ou d'anéantir une quantité, si minime qu'elle soit, d'énergie, que de créer ou d'anéantir de la matière ; tous les phénomènes de la nature ne sont, en réalité, que des transformations de l'énergie, et, s'il est parfois difficile d'expliquer ce qu'est devenu un travail mécanique qui disparaît complètement en tant que travail mécanique, on peut toujours être certain qu'il a été intégralement transformé en chaleur, en électricité, en travail chimique, etc., soit en une seule, soit simultanément en plusieurs formes de l'énergie.

Ce principe, qui se nomme *conservation de l'énergie* ou des forces vives, a été exprimé pour la première fois dans toute son ampleur par le docteur Helmholtz, en 1847, et il a contribué puissamment aux progrès des industries mécaniques, chimiques et électriques. Du moment que les expérimentateurs ont été absolument convaincus qu'une quantité quelconque d'énergie ne peut disparaître sans repar tre instantanément sous d'autres formes, ils ont cherché l'énergie absente à travers toutes les transformations possibles, sans se laisser décourager par les difficultés d'investigation, souvent très grandes, et ont toujours fini par retrouver intégralement, sous les formes les plus diverses et souvent les plus inattendues, cette quantité totale d'énergie. Nous verrons plus loin que, au lieu d'être considérée comme une forme de l'énergie, l'électricité peut être considérée comme un simple

transformateur d'énergie. Ainsi que l'a fort bien dit M. Raynaud dans sa notice sur l'électrométrie, « les machines de toute espèce ne sont plus que des engins de transformation, de distribution et de répartition de l'énergie ; elles restituent, sous forme de travail mécanique ou de chaleur, l'énergie qui leur a été communiquée sous l'une ou l'autre de ces formes par les forces naturelles : chute d'eau, puissance musculaire, air en mouvement, actions chimiques, etc. Dans cette transformation, l'électricité, quand elle se développe, n'est qu'un intermédiaire et n'a d'autre rôle que de véhiculer l'énergie, puisqu'elle la restitue toujours sous forme mécanique, calorifique ou chimique ».

La propriété spéciale de l'électricité qui correspond à la force élastique des gaz, à la pression hydrostatique des liquides, à la température des corps dans la thermo-dynamique se nomme *potentiel électrique*. C'est en vertu de la différence des potentiels de deux points que l'électricité se transmet de l'un à l'autre. Deux corps sont au même potentiel s'il ne se produit pas entre eux de mouvement électrique quand on les réunit par un fil conducteur.

Une différence de potentiel, comme une différence de niveau, indique une condition de relation entre deux points, sans que l'on ait besoin généralement de rechercher la valeur absolue du potentiel en ces points. De même qu'on évalue un travail hydraulique en multipliant le poids de l'eau mise en œuvre par la hauteur de chute, de même on évalue un travail électrique en multipliant la quantité d'électricité en jeu par la différence de potentiel sous laquelle elle agit.

Deux corps conducteurs que l'on réunit par un fil métallique ne forment plus qu'un seul et même conducteur et se mettent au même potentiel. La terre peut être considérée comme un immense conducteur dont le potentiel est nul : un corps électrisé prend donc un potentiel nul quand on le met en communication avec le sol.

On nomme *capacité électrique* d'un conducteur isolé le quotient de la charge qui lui est nécessaire pour prendre un potentiel donné par ce potentiel ; elle se mesure par la charge qu'il faut lui donner pour que son potentiel monte d'une unité.

La *quantité d'électricité* se mesure par la valeur attractive du

courant qu'elle développe. Si une quantité d'électricité A exerce une force double de celle qu'exerce une quantité B placée dans les mêmes conditions, on dit que la quantité A est double de la quantité B.

Force électromotrice. — On donne le nom de *force électromotrice* à la force particulière, quelle que soit d'ailleurs son origine, qui produit ou tend à produire un déplacement d'électricité. C'est la différence de potentiel entre deux points considérés qui donne la mesure de la force électromotrice, comme la différence de niveau donne la mesure de l'action de la pesanteur sur un corps considéré en un certain point.

Remarquons qu'il peut y avoir développement de force électromotrice dans un circuit qu'on approche ou qu'on éloigne d'un autre circuit, sans qu'il y ait manifestation de différence de potentiel. C'est ainsi que, d'après Ampère, doivent être envisagés les courants produits par le magnétisme terrestre.

La force électromotrice, bien qu'elle soit mesurée et puisse se traduire par une différence de potentiel, a donc une signification plus générale.

Courant électrique. — Quand on établit une communication métallique entre deux conducteurs isolés à des potentiels différents, l'équilibre tend à s'établir; l'électricité positive va du corps ayant le plus haut potentiel à l'autre, et il se produit un flux d'électricité qu'on désigne sous le nom de *courant électrique*. Si les deux corps ont des charges limitées, l'équilibre se produit très rapidement et le courant obtenu est variable avec le temps; mais si, par un procédé quelconque, on maintient constante la différence de potentiel des deux conducteurs, il s'établit un régime permanent, et le courant électrique est lui-même constant et régulier¹.

Intensité d'un courant. — Les propriétés des courants électriques se manifestent, suivant les cas, de façons différentes; les unes, comme l'échauffement des conducteurs, les décompositions chi-

¹ *Leçons sur l'électricité et le magnétisme*, par Mascart et Joubert.

miques, l'induction par magnétisme, entraînent une transformation d'énergie ; les autres, telles que l'action d'un courant sur un autre courant ou sur un pôle magnétique, peuvent s'observer à l'état statique, c'est-à-dire sans développement de travail, par la simple mesure d'une force.

Par définition, l'*intensité d'un courant* dans un conducteur est égale à la quantité d'électricité qui traverse la section de ce conducteur par l'unité de temps. Quand l'état stable est établi ; en d'autres termes, quand le débit électrique est régulier et constant, l'intensité est la même en tous les points du circuit.

Faraday et Pouillet ont prouvé expérimentalement que l'intensité d'un courant est proportionnelle à son action sur le pôle d'un aimant ou sur un autre courant constant, ce qui fournit un moyen de la mesurer facilement.

Résistance électrique. — Les conducteurs opposent tous une résistance au passage du courant. Quel que soit le conducteur au moyen duquel on réunit deux corps chargés d'électricité à des potentiels différents, il faut un certain temps pour que l'équilibre s'établisse. La quantité d'électricité qui passe par seconde entre deux points, dont la différence de potentiel est maintenue constante, dépend de la résistance du conducteur qui joint ces deux points. On peut énoncer le même principe sous une autre forme et dire, par exemple : la résistance des conducteurs est inversement proportionnelle à la vitesse de l'électricité.

D'après ce qui précède, on voit que la *résistance électrique* est la propriété des conducteurs qui a pour effet de faire varier l'intensité du courant produit par une différence de potentiel quelconque. *La résistance d'un corps est proportionnelle à sa longueur et à sa résistance spécifique et inversement proportionnelle à sa section.*

La *résistance spécifique* d'une substance est la résistance électrique de cette substance rapportée à l'unité de longueur et de section ; c'est celle que présenterait un conducteur cubique de ladite substance dont la section serait égale à l'unité de surface

¹ *Des grandeurs électriques*, par E.-E. Blavier.

En adoptant le centimètre pour unité de longueur, ce serait celle de 1 centimètre cube dont deux faces opposées seraient maintenues à des potentiels constants. On peut aussi rapporter la résistance spécifique à l'unité de masse; c'est alors la résistance d'un conducteur dont la masse pèse 1 gramme et dont la section est 1 centimètre carré.

Conductibilité électrique. — La conductibilité est, comme son nom l'indique, la propriété qu'ont les substances de conduire l'électricité; c'est le contraire de la résistance. En désignant par R la résistance, la conductibilité sera représentée par $\frac{1}{R}$.

La résistance étant inversement proportionnelle à la vitesse de l'électricité, la conductibilité est, par suite, proportionnelle à cette vitesse.

Unités électriques théoriques. — Pour comparer les divers éléments d'un courant électrique il faut naturellement faire usage d'unités. Ces unités doivent être en nombre suffisant pour permettre d'évaluer toutes les grandeurs en jeu et pour déterminer l'énergie en travail dynamique auquel elles correspondent.

Les phénomènes physiques se manifestant toujours *avec trois éléments : matière, espace et durée*, il est nécessaire d'avoir une unité de masse pour évaluer la quantité de matière, une unité de longueur pour comparer les espaces et une unité de temps pour apprécier la durée du phénomène.

Ces trois unités, qui sont dites *fondamentales*, ont été définitivement arrêtées de la manière suivante par le Congrès international de 1881.

Unité de masse : $M =$ la masse de 1 gramme ¹.
 Unité de longueur : $L =$ 1 centimètre.
 Unité de temps : $T =$ 1 seconde.

¹ Si le Congrès avait adopté le poids du gramme au lieu de sa masse, les calculs eussent été facilités, mais leur exactitude eût été moindre. Le Congrès a considéré que l'action de la pesanteur varie avec l'altitude et la latitude, de sorte que 1 gramme étalon de Paris transporté à Londres, à Berlin et même à Versailles, ne correspondrait pas exactement au poids de 1 centimètre cube d'eau et qu'il faudrait ainsi un étalon de dimension particulière dans tous les points du globe. L'unité de masse est, au contraire, invariable. Le poids varie, mais l'accélération que la pesanteur imprime au corps varie dans le même rapport, de sorte que $\frac{p}{g}$ ou la masse est immuable. C'est la raison pour laquelle le Congrès, ratifiant les idées de Gauss, a admis pour troisième unité fondamentale la masse de 1 gramme.

Ce système a pris le nom de système C. G. S. (centimètre, gramme-masse, seconde).

Les unités électromagnétiques *dérivées*, toujours en vue des calculs théoriques, sont :

Résistance	R,	dimensions	LT^{-1}
Force électromotrice	E,	—	$M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-2}$
Intensité	I,	—	$M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}} T^{-1}$
Quantité	Q,	—	$M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{1}{2}}$
Capacité.	C,	—	$L^{-1} T^2$
Force.	F,	—	MLT^{-2}
Travail	W,	—	$ML^2 T^{-2}$
Puissance.	P,	—	$ML^2 T^{-3}$.

Unités pratiques. — Les unités théoriques étant difficilement applicables en pratique à cause de leurs grandeurs peu en rapport avec les besoins courants de l'industrie, on a dû en rechercher d'autres d'un emploi plus commode, auxquelles on a donné le nom d'*unités pratiques*.

Les unités pratiques arrêtées par le Congrès de 1881 et la conférence de 1884 sont au nombre de cinq, savoir : l'*ohm*, le *volt*, l'*ampère*, le *farad* et le *coulomb*.

Ohm légal. — *L'ohm est l'unité pratique de résistance ; sa valeur légale est représentée par une colonne de mercure de 1 millimètre carré de section et de 1,06 m de longueur à la température de la glace fondante.* Cette valeur correspond aussi exactement qu'il a été possible de la calculer à 1 milliard d'unités théoriques C. G. S., c'est-à-dire à 1 milliard de centimètres divisés par une seconde (le quart du méridien terrestre divisé par une seconde).

Ampère. — *L'ampère est l'unité pratique d'intensité ; sa valeur est égale à $\frac{1}{10}$ de l'unité théorique C. G. S.* On prend quelquefois pour évaluation de l'ampère la quantité d'argent qu'il dépose dans une seconde. D'après les récents calculs de MM. F. et W. Kohlrausch, cette quantité est de 0,00111888 gramme.

Volt. — *Le volt est l'unité pratique de force électromotrice ; c'est*

la force électromotrice qui soutient un courant d'un ampère dans une résistance égale à l'ohm légal.

La valeur matérielle d'un volt est à peu près égale à la force électromotrice d'un élément zinc-cuivre avec acide sulfurique dilué et sulfate de cuivre, connu sous le nom d'*élément Daniell*.

Coulomb. — *Le coulomb est l'unité de quantité électrique; c'est la quantité d'électricité qui traverse un circuit pendant une seconde lorsque l'intensité du courant est égale à un ampère.*

Farad. — *Le farad est l'unité de capacité; c'est la capacité définie par la condition qu'un coulomb dans un farad donne un volt.*

L'Association britannique avait adopté pour unité de force la *dyne*, et pour unité de travail l'*erg*; bien que ces deux unités ne soient pas encore employées dans la pratique, nous devons en dire quelques mots.

Dyne. — La dyne est la force qui, agissant sur l'unité de masse (masse de 1 gramme), lui communique une vitesse de 1 centimètre par seconde au bout de la première seconde. Un corps tombant dans le vide acquérant, en vertu de l'accélération g de la pesanteur, une vitesse de 981 centimètres par seconde au bout de la première seconde, une dyne aura pour valeur $\frac{1 \text{ gramme}}{g}$ ou $\frac{1}{981}$ gramme, environ 1 milligramme.

Erg. — L'*erg* est l'unité de travail; c'est le travail produit par l'unité de force agissant dans sa direction sur l'unité de longueur; sa valeur est donc de $\frac{1}{981} \times 0,01 \text{ m.} = \frac{1}{98100}$ grammètre ou $\frac{1}{98100000}$ kilogrammètre. 1 kilogrammètre vaut donc approximativement 100 millions d'ergs.

Il est facile, d'après ce qui précède, d'établir la relation entre les unités mécaniques et les unités électriques. L'équivalent mécanique de la chaleur est 424, ce qui veut dire qu'une calorie, ou la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré centigrade la température d'un litre d'eau, correspond à 424 kilogrammètres. Un erg est donc égal à $\frac{1}{98100000 \times 424}$ calorie, et une calorie vaut 41 600 000 000 ergs.

Comme on le voit, la dyne et l'*erg* sont des quantités extrême-

ment petites, qui ne peuvent être utilisées dans la plupart des industries. Le kilogramme et le kilogrammètre sont, au contraire, des unités d'un emploi facile, aussi bien lorsqu'il s'agit des phénomènes mécaniques que lorsqu'il s'agit des actions chimiques, calorifiques ou électriques.

Joule. — Pour obvier aux inconvénients que présentait l'emploi de l'*erg* dans les calculs, le Congrès international des Electriciens de 1889 a adopté une unité pratique, beaucoup plus grande, à laquelle il a donné le nom de *Joule*.

Le joule vaut 10^7 ergs. C'est l'énergie équivalente à la chaleur dégagée, pendant une seconde, par un ampère dans un ohm.

Watt. — Le même congrès de 1889 a adopté comme unité pratique de *puissance*, ou travail par seconde, le *watt*. Le watt vaut 10^7 unités C. G. S. ; c'est la puissance équivalente à un joule par seconde. Un watt représente la puissance d'un courant d'un ampère d'intensité sous un volt de force électromotrice.

Pour obtenir le nombre de watts correspondant à un courant donné sous une différence de potentiel connue, il suffit donc de multiplier les ampères par les volts.

Sur un même bâti de dynamo on peut enrouler du fil de différents diamètres. A vitesse égale, lorsque le fil est fin, la force électromotrice obtenue est grande et l'intensité faible ; quand, au contraire, le fil est gros, l'intensité est grande et la force électromotrice faible ; mais dans toutes les combinaisons le produit des ampères par les volts est sensiblement le même. Le *watt* peut donc servir d'élément de comparaison pour les diverses formes et les diverses grandeurs des dynamos.

Loi d'Ohm. — La loi d'Ohm donne, pour un courant donné, la relation qui existe entre l'intensité, la différence de potentiel et la résistance.

En désignant par *E* la différence de potentiel aux deux extrémités d'un conducteur, par *I* l'intensité, par *R* la résistance on a :

$$I = \frac{E}{R}$$

d'où

$$E = IR$$

et

$$R = \frac{E}{I}$$

Ce qui revient à dire que :

1° Pour obtenir la valeur de l'intensité d'un courant, il suffit de diviser la différence de potentiel par la résistance ;

2° Pour obtenir la différence de potentiel, il faut multiplier l'intensité par la résistance ;

3° Enfin, pour obtenir la résistance, il faut diviser la différence de potentiel par l'intensité.

Puissance ou travail par seconde. — La puissance développée par un courant est égale, en kilogrammètres par seconde, au nombre de watts correspondant divisé par g .

$$P = \frac{IE}{g} = \frac{IE}{9,81} \text{ kilogrammètres par seconde.}$$

En combinant cette équation avec celles qui expriment la loi d'Ohm, on peut calculer la puissance en kilogrammètres par seconde, en fonction de la résistance :

$$P = \frac{E^2}{gR} \text{ kilogrammètres par seconde.}$$

$$P = \frac{RI^2}{g}$$

Ainsi, le travail électrique par seconde qu'est susceptible de fournir un courant peut s'obtenir soit en élevant au carré le nombre des ampères, en multipliant par le nombre des ohms et en divisant le produit par 9,81 ; soit en multipliant le nombre d'ampères par le nombre de volts et en divisant le produit par 9,81 ; soit enfin en élevant le nombre de volts au carré et en divisant par le produit du nombre des ohms par 9,81.

Il résulte de là qu'un kilogrammètre par seconde équivaut à

9,81 watts et qu'un cheval vapeur de 75 kilogrammètres par seconde équivaut à 736 watts.

On obtient, dans les calculs usuels, une approximation suffisante en remplaçant 9,81 par 10; on simplifie ainsi encore des opérations qui n'offrent d'ailleurs aucune difficulté en pratique.



CHAPITRE II

LOIS ÉLECTROLYTIQUES

Action chimique de l'électricité. — L'électricité agit par décharges ou par courant.

Par décharges, elle donne lieu à des combinaisons et à des décompositions gazeuses ou à des modifications dans les propriétés des corps simples ; par exemple, l'oxygène pur, soumis à l'action d'effluves électriques, diminue de volume, devient très oxydant et acquiert cette odeur particulière qui lui a valu le nom d'*ozone*.

Sous forme de courant, l'électricité, traversant un bain chimique susceptible d'être décomposé, provoque la séparation de ses parties ; et, réciproquement, chaque fois que l'équilibre moléculaire d'un corps est troublé par des affinités chimiques, il y a dégagement d'électricité. Dans une combinaison, le corps qui joue le rôle de base s'empare de l'électricité négative et celui qui joue le rôle d'acide prend l'électricité positive. Dans une décomposition, le contraire a lieu, l'électricité positive est prise par la base et l'électricité négative par l'acide. Les métaux, les bases, l'hydrogène se rendent donc au pôle négatif ; les acides, l'oxygène deviennent libres au pôle positif.

C'est Faraday, illustre physicien anglais, qui a découvert les principales lois des actions chimiques de l'électricité.

Electrolyse. — Faraday a donné le nom d'*électrolyse* à l'opération de décomposition d'un bain chimique par le courant. Il a appelé *électrolytes* les corps décomposés ; *électrodes*, les extrémités des conducteurs plongeant dans le bain ; *anode*, l'électrode qui

correspond au pôle positif de la source électrique, et *cathode*, celle qui correspond au pôle négatif. Faraday a désigné par *ions* les corps produits par l'électrolyse. Les corps se subdivisent en *anions* et en *cations*, suivant qu'ils se dirigent vers l'anode ou la cathode. Ces trois dernières dénominations sont peu employées ; les autres font actuellement partie du langage scientifique de tous les pays.

Les seuls corps susceptibles d'être électrolysés paraissent être les sels en dissolution ou fondus. Les liquides proprement dits, à l'état de pureté : l'eau, l'alcool, l'éther, etc., ne sont pas de véritables électrolytes.

Trois conditions sont d'ailleurs indispensables pour que l'électrolyse ait lieu ; il faut que le courant agisse sous une force électromotrice suffisante, que le corps à décomposer soit conducteur de l'électricité et qu'il soit à l'état liquide. Ce corps est généralement dissous dans l'eau ; mais l'eau n'est pas indispensable pour l'électrolyse, comme plusieurs physiciens le prétendent ; le chlorure de magnésium, par exemple, peut être électrolysé lorsqu'il a été amené à l'état liquide par voie de fusion ignée ; l'essentiel est d'obtenir un liquide ; le moyen pour arriver à cet état importe peu.

Hypothèse de Clausius. — Parmi les théories que les physiciens ont imaginées pour expliquer les phénomènes d'électrolyse, celle de Clausius est une des plus claires et des plus compréhensibles. Nous en donnons le résumé pour que les praticiens puissent se faire une idée générale de la cause des faits qui leur passent journellement sous les yeux.

Clausius admet que la matière est constituée de particules extrêmement petites, appelées *molécules*, lesquelles ne sont susceptibles d'aucune division mécanique, mais peuvent cependant être divisées chimiquement ; les molécules des corps simples sont identiques, celles des corps composés sont différentes entre elles. Les parties constitutives des molécules qui ne peuvent être divisées ni mécaniquement, ni chimiquement se nomment des *atomes*. Les molécules de tous les corps sont animées d'un mouvement continu et possèdent une force vive qui dépend à chaque instant

de leur température. Dans les corps solides, les molécules ont seulement un mouvement vibratoire et ne peuvent abandonner leur position d'équilibre. Dans les liquides, au contraire, bien que paraissant au repos, ces molécules tournent, roulent les unes sur les autres, s'entre-choquent et vont d'un point à un autre sans être assujetties à revenir à leur position primitive. A l'état gazeux enfin, les molécules se choquent, tourbillonnent, frappent les parois du récipient qui les contient et se trouvent ainsi en dehors des sphères d'attractions mutuelles.

Les atomes élémentaires des corps composés sont les uns électro-positifs et les autres électro-négatifs ; ils ne sont pas réunis d'une façon invariable dans les liquides, et chacun passe d'une molécule à l'autre en mettant en liberté un atome semblable à lui-même qui décompose à son tour une autre molécule. Dès qu'un courant électrique traverse un liquide composé, les molécules qui avaient des mouvements arbitraires dans toutes les directions s'orientent d'une même manière. Les atomes électro-négatifs se dirigent vers l'électrode positive et les atomes électro-positifs vers l'électrode négative.

Ainsi, d'après Clausius, l'atome d'hydrogène qui fait partie d'une molécule d'eau n'est pas invariablement lié à l'atome correspondant d'oxygène ; mais, entraîné dans un tourbillonnement incessant, il peut quitter ce premier atome d'oxygène pour s'unir à un atome voisin d'oxygène, et se transporter ainsi par voie d'échanges successifs à des distances infiniment grandes par rapport au rayon d'activité du milieu considéré. Le passage de l'électricité a pour effet d'imprimer à ces mouvements, à ces échanges, une tendance systématique en vertu de laquelle les atomes d'hydrogène se rendent vers l'électrode négative, tandis que les atomes d'oxygène cheminent vers l'électrode positive¹.

Avant que cette hypothèse eût été formulée, Faraday avait remarqué que le courant traversait l'eau et ne pouvait traverser la glace, quoique la composition du corps fût identique ; il en avait conclu que l'état liquide permet aux molécules de s'orienter

¹ Voir à ce sujet les Traités de MM. Mascart et Joubert, Blavier, Gariel.

de manière à se placer dans la ligne de polarisation, tandis que la rigidité de l'état solide s'oppose à cette orientation.

Action électrolytique des courants. — Dans tous les bains chimiques qu'on veut traiter électriquement, le courant entre par l'anode, traverse la couche de liquide comprise entre l'anode et la cathode, et sort par la cathode.

C'est sur le parcours effectué par le courant entre les deux électrodes que s'opère l'électrolyse proprement dite.

En admettant, pour fixer les idées, qu'un courant électrique traverse un corps binaire, liquide et conducteur, comme du chlorure de cuivre par exemple, l'électricité décompose le chlorure en ses deux éléments : le chlore se rend au pôle positif, c'est-à-dire à l'anode, et le cuivre pur vient se déposer sur la cathode. Cette décomposition exige une certaine dépense de travail que nous évaluerons plus loin.

Les éléments de la décomposition n'apparaissent pas dans la masse même du liquide, mais seulement sur les électrodes : le métal se porte au pôle négatif et les autres éléments de combinaison au pôle positif. En opérant sur un bain de sulfate de cuivre, le cuivre se porte sur la cathode, tandis que l'oxygène et l'acide sulfurique se portent sur l'anode.

Ce transport moléculaire aux deux électrodes est souvent troublé par des actions secondaires qui se produisent dans le bain et qui masquent quelquefois les effets primordiaux du courant.

Lorsque, par exemple, on électrolyse du sulfate de cuivre en se servant d'anode insoluble en platine, les choses se passent comme nous venons de le dire : le cuivre s'attache à la cathode et l'oxygène, aussi bien que l'acide sulfurique, sont dirigés vers l'anode ; mais, si à l'anode de platine on substitue une feuille de cuivre, il ne se dégage pas d'oxygène : cet oxygène et l'acide sulfurique mis en liberté par le courant s'unissent au cuivre de l'anode pour reformer du sulfate de cuivre et celui-ci remplace dans le bain le sulfate décomposé. Le bain reste toujours identique à lui-même, car il emprunte constamment à l'anode une quantité de cuivre égale à celle qui, extraite du sulfate, se dépose sur la cathode. C'est le moyen qu'on emploie pour affiner le cuivre, comme nous

le verrons dans la troisième partie de cet ouvrage. En opérant avec du sulfate de potasse, les actions électrolytiques sont encore un peu plus compliquées : le potassium dirigé sur la cathode décompose l'eau du bain, reforme de la potasse et met l'hydrogène en liberté. Il se dégage donc de l'oxygène sur l'anode et de l'hydrogène sur la cathode et l'on trouve de l'acide sulfurique en dissolution autour de l'anode et de la potasse autour de la cathode.

Les impuretés contenues dans le bain et dans les anodes donnent également lieu à une foule d'actions chimiques locales qui modifient les décompositions principales et altèrent la nature des dépôts ou des précipitations qu'on a en vue.

Ces causes d'erreurs, quoique multiples, ne portent aucune atteinte à l'exactitude des lois servant de base aux calculs électrolytiques. Il suffit souvent de rechercher avec soin les effets secondaires qui peuvent se produire, pour mettre en parfait accord la théorie et la réalité des faits observés.

Lois de Faraday. — PREMIÈRE LOI. — *La quantité de substance décomposée dans un intervalle de temps donné est proportionnelle à l'intensité du courant pendant ce temps, ou, en d'autres termes, à la quantité d'électricité qui traverse le liquide.*

On vérifie cette loi à l'aide d'un voltamètre à eau, en employant soit les décharges d'un condensateur, soit une pile ou une machine d'induction. A une quantité d'électricité double, triple, quadruple, de celle absorbée dans une première expérience correspond toujours, dans chacune des éprouvettes du voltamètre, une quantité de gaz double, triple, quadruple, de celle obtenue antérieurement.

Cette loi n'a pas d'exception ; elle est absolue et indique que la quantité d'électrolyte décomposée dépend uniquement du nombre de *coulombs* qui a traversé le bain. Elle indique également que, pour décomposer un équivalent chimique d'un corps quelconque, il faut une quantité constante d'électricité.

Lors donc qu'on veut obtenir un poids donné de métal à l'heure par voie électrolytique, il faut faire en sorte que le bain soit constamment traversé par un courant d'une intensité (coulombs par seconde) déterminée. La différence de potentiel utile aux bornes

du bain dépend surtout de la résistance propre du bain et du travail chimique à accomplir ; elle doit naturellement être suffisante pour assurer l'intensité du courant ; mais elle n'a aucune influence directe sur le résultat industriel de l'opération. Nous entendons par là que le poids du métal libéré dans un bain électrolytique, en un temps donné, dépend uniquement des *ampères* et non des *volts*. Un courant de 4 ampères sous une différence de potentiel de 100 volts ne décomposerait pas plus d'eau dans le même temps qu'un courant de 4 ampères sous une différence de potentiel de 2 volts.

DEUXIÈME LOI. — *Lorsqu'un même courant agit simultanément sur une suite de dissolutions, les poids des éléments séparés dans chacune d'elles sont dans le même rapport que leurs équivalents chimiques.*

En admettant, par exemple, que le courant traverse trois vases contenant, le premier de l'eau acidulée, le deuxième du nitrate de cuivre, et le troisième du nitrate d'argent, pour chaque gramme d'hydrogène mis en liberté dans le premier vase, on trouvera dans le second 31,75 grammes de cuivre, et dans le troisième, 108 grammes d'argent ; les nombres 1, 31,75 et 108 étant respectivement les équivalents chimiques de l'hydrogène, du cuivre et de l'argent. Cette deuxième loi montre clairement que l'intensité électrique est la même dans tous les points d'un circuit, quels que soient d'ailleurs la nature et le nombre des conducteurs successifs dont se compose ce circuit. En plaçant une série de voltamètres à eau acidulée de dimensions très différentes sur un même circuit, on trouve que les quantités d'hydrogène et d'oxygène mises en liberté sont les mêmes dans tous les voltamètres, quand bien même le degré d'acidité et de conductibilité de l'eau aurait varié dans chaque voltamètre¹.

¹ Dans les applications du voltamètre employé pour la mesure de faibles courants, il faut observer que les quantités de gaz qui se dégagent dans un même appareil, par suite de la décomposition de l'eau, ne dépendent pas seulement de l'intensité première du courant, mais encore du degré d'acidité de l'eau, de la nature et des dimensions des électrodes, de la distance existant entre l'anode et la cathode ; ces causes créent des résistances plus ou moins considérables et réduisent l'intensité initiale du courant.

TROISIÈME LOI. — *L'action électrolytique est indépendante de la position relative de la pile et de l'électrolyte.*

Cette loi est facile à démontrer, puisqu'il suffit de déplacer l'appareil où se produit la décomposition, sans changer, bien entendu, les conditions du courant lui-même, pour reconnaître que la quantité d'électrolyte décomposée ne varie pas lorsque le générateur d'électricité se trouve dans le bain chimique même, ou à une grande distance de celui-ci.

QUATRIÈME LOI. — *Il y a autant d'équivalents chimiques de zinc dissous dans chaque élément de pile qu'il y a d'équivalents chimiques de métal mis en liberté dans chaque électrolyte faisant partie du circuit.*

Cette loi, qui est rapportée, à titre d'exemple, à une pile à zinc employée comme générateur du courant, est générale; elle se vérifie avec n'importe quelle pile. C'est une des conséquences de la deuxième loi, qui montre que le courant agit dans la pile exactement comme dans les électrolytes et que le travail chimique d'un courant est le même sur tout son parcours.

Tout ce qui précède peut se vérifier avec des décompositions simples, là où il ne se produit aucune action secondaire; mais, en pratique, on se trouve presque toujours, comme nous l'avons dit précédemment, en présence de phénomènes secondaires dus à l'action chimique des éléments qui se portent aux électrodes, soit que le métal à l'état naissant décompose l'eau du bain, soit que l'acide et l'oxygène rendus libres attaquent l'anode.

Les effets de la décomposition électrochimique en proportions définies varient aussi suivant la température et la nature des électrodes, du dissolvant et du composé dissous; mais les trois lois qui précèdent n'en sont pas pour cela modifiées.

Si les lois de Faraday ne se vérifiaient pas en apparence, c'est qu'on aurait oublié de faire entrer en ligne de compte une ou plusieurs des causes qui influencent le résultat de l'électrolyse.

Equivalents électrochimiques. — On désigne ainsi les poids des divers électrolytes décomposés par unité de quantité électrique.

Les équivalents électrochimiques sont proportionnels à leurs équivalents chimiques ordinaires.

Quand il s'agit de composés chimiques analogues, il ne se présente aucune difficulté pour la détermination de l'équivalent électrochimique ; ainsi, si l'on effectue dans un même circuit l'électrolyse de l'eau et d'une série de sulfates neutres de protoxydes par exemple, l'équivalent électrochimique de chaque métal est le poids qui s'en dépose pour le dégagement de 0,0001036 gramme d'hydrogène ; mais, si les composés n'ont pas la même formule, on peut se trouver embarrassé avec deux sulfates neutres, l'un de protoxyde, l'autre de sesquioxyde de fer par exemple, décomposés par le même courant ; on peut se demander si le même poids de fer ou le même poids d'oxygène sera mis en liberté dans les deux bains. M. Ed. Becquerel a montré que *c'est le métalloïde qui fait la loi*. Par conséquent, les poids de fer seront, pour les deux électrolytes, dans le rapport de 2 à 3. Il en est de même pour les sels des autres acides, les chlorures, les sulfures, etc.¹...

Loi de Becquerel. — C'est en généralisant ces faits que M. Ed. Becquerel a formulé la loi suivante : *Lorsqu'un courant électrique traverse deux ou plusieurs combinaisons binaires placées sur sa route, la décomposition se fait toujours en proportions définies, de telle sorte que, pour un équivalent d'électricité, un équivalent chimique du corps qui joue le rôle d'acide ou d'élément électronégatif se porte au pôle positif ; il se dépose au pôle négatif la quantité correspondante de l'élément électropositif*. M. Ed. Becquerel a également déduit de ses recherches la proposition suivante : *Si un équivalent d'un corps, soit simple, soit composé, se combine avec un ou plusieurs équivalents d'un autre ; si le premier joue le rôle d'acide ou d'élément électronégatif dans la combinaison, le dégagement d'électricité qui résulte de leur action chimique produit l'équivalent d'électricité*. D'où il faut conclure que la quantité d'électricité mise en jeu ne dépend que du corps qui joue le rôle d'acide.

¹ *Leçons sur l'électricité et le magnétisme*, par E. Mascart et Joubert

Influence des dissolutions. — Les lois de Faraday se vérifient dans la pratique usuelle avec des différences si légères que ces écarts peuvent toujours être attribués aux erreurs de calcul ou d'expérience. M. Soret, qui a étudié un grand nombre de solutions, a toujours trouvé qu'elles étaient sans aucune influence sur le poids du métal précipité, comme le prouvent les quelques exemples ci-après rapportés au dépôt dû à un ampère traversant du sulfate de cuivre à saturation pendant une heure.

DISSOLUTIONS	POIDS du cuivre précipité.	DIFFÉRENCE avec le poids provenant du sulfate à saturation.
	Grammes.	Grammes.
Sulfate de cuivre à saturation	1,4812	"
Sulfate de cuivre étendu de 1 volume d'eau	1,4833	+ 0,0023
Azotate de cuivre concentré	1,4805	— 0,0007
Phosphate de cuivre dissous dans l'acide phosphorique	1,4800	— 0,0012
Acétate de cuivre	1,4797	— 0,0015
Mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de potasse	1,4806	— 0,0006
Mélange de sulfate de cuivre et d'azotate de cobalt	1,4825	+ 0,0013
Mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de zinc	1,4835	+ 0,0023
Mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de cadmium	1,4835	+ 0,0023

Influence de la grandeur des électrodes. — Lorsqu'on électrolyse en se servant d'électrodes de dimensions extrêmement dissimilaires, on observe des résultats qui paraissent, au premier abord, en désaccord avec la théorie, mais qui s'expliquent très bien par des actions secondaires. Ainsi, en soumettant de l'acide sulfurique dilué à l'action d'un courant électrique avec une lame et un fil de platine pour électrodes, on obtient les quantités de gaz suivantes, qui ne sont pas toujours dans le rapport des équivalents chimiques :

Lame négative	100	centimètres cubes	d'hydrogène
Fil positif	50	—	d'oxygène
Fil négatif	41	—	d'hydrogène
Lame positive	16	—	d'oxygène.

L'oxygène manquant dans cette dernière expérience a été tout simplement absorbé par la lame de platine. Si, au lieu de platine, on s'était servi d'une lame d'éponge de platine, on n'aurait trouvé dans le voltamètre que 5 volumes d'oxygène contre 20 d'hydrogène dégagés sur le fil négatif.

Loi de Joule. — Un courant électrique traversant un conducteur, et nous entendons par conducteur aussi bien le générateur qui donne naissance au courant que les appareils où s'opère le travail électrolytique et les tiges métalliques qui mettent en communication continue toutes les parties du circuit; un courant, disons-nous, traversant un conducteur, donne lieu au dégagement d'une certaine quantité de chaleur.

Joule a étudié complètement ce phénomène et a trouvé la loi suivante :

La quantité de chaleur dégagée dans un conducteur est proportionnelle à la résistance de ce conducteur, au carré de l'intensité du courant et au temps pendant lequel passe le courant. En désignant par :

W la quantité totale de chaleur dégagée;

t le temps pendant lequel passe le courant;

I l'intensité du courant en ampères;

R la résistance du conducteur en ohms;

A l'équivalent mécanique de la chaleur ($424 \times 9,81$ pour les unités électriques où la masse intervient et non le poids) on a :

$$W = \frac{I^2 R t}{A} \text{ calories (kilogramme-degré).}$$

Des expériences nombreuses et précises ont établi que cette loi se vérifiait dans tous les cas, soit que la chaleur se trouve sous forme sensible dans un calorimètre, soit qu'elle existe sous forme d'énergie chimique dans un électrolyte.

Travail nécessaire pour l'électrolyse. — *Pour décomposer une solution quelconque il faut dépenser un travail dynamique au moins égal à celui correspondant à la chaleur dégagée par les corps dissociés, lorsqu'ils se recomposent pour former la solution primitive.*

tive. Cette loi, basée sur le principe de la conservation de l'énergie, est souvent difficile à vérifier par suite d'actions secondaires complexes qui échappent aux expérimentateurs même les plus habiles; mais elle est indiscutable et doit servir de base à tous les calculs électrochimiques.

Si l'on pouvait décomposer des corps susceptibles de produire, en se recombinant, plus de travail qu'on n'en aurait dépensé pour leur dissociation, on arriverait à créer de l'énergie, ce qui est aussi impossible que de réaliser des mouvements perpétuels.

Forces électromotrices. — La loi de Faraday sur les quantités de matières mises en liberté par un coulomb et celle qui précède sur le travail nécessaire à une décomposition chimique démontrent que, *pour électrolyser un composé quelconque, il faut employer une force électromotrice déterminée, et que, quelle que soit l'intensité du courant, si cette force électromotrice n'est pas atteinte, il n'y a pas décomposition de l'électrolyte.* En désignant par E la force électromotrice nécessaire à la décomposition, et par Q le nombre de coulombs qui traverse le bain, le travail de décomposition aura pour expression :

$$W = \frac{QE}{9,81} \text{ kilogrammètres.}$$

$$E = \frac{W \times 9,81}{Q}.$$

Si z est l'équivalent électrochimique du corps libéré, la masse totale libérée par Q coulombs sera égale à Qz . En appelant w le nombre de calories (Kg.-d) dégagées par 1 gramme du corps libéré par l'électrolyse pour passer à l'état de combinaison où il se trouve au début de l'opération, la chaleur dégagée par Qz sera Qzw , et, comme l'équivalent mécanique de la chaleur est 0,424 kilogrammètre pour une calorie (gramme-degré), le travail correspondant sera donc :

$$W = 0,424 Q z w \text{ kilogrammètre.}$$

Comme, d'autre part, on a $W = \frac{QE}{9,81}$ kilogrammètres, il viendra après simplification :

$$E = 4,16 z w \text{ volts.}$$

Loi de Thomson. — La loi de Thomson n'est que la paraphrase de la formule ci-dessus ; elle peut s'énoncer ainsi :

La force électromotrice d'un électrolyte est, en mesure absolue, égale à l'équivalent mécanique de l'action chimique à laquelle est soumis un équivalent électrochimique du métal attaqué.

Détermination de la force électromotrice. — En remarquant que $z w$ représente la chaleur dégagée par 1 gramme du corps considéré multipliée par l'équivalent électrochimique dudit corps, on peut évaluer la force électromotrice en fonction des équivalents chimiques, et au lieu de :

$$E = 4,16 z w \text{ volts,}$$

écrire :

$$E = 4,16 \times 0,01036 w e = 0,0431 w e \text{ volts,}$$

e étant l'équivalent chimique du métal attaqué, $w e$ est le nombre de calories (kilogramme-degré) dégagé par la combinaison d'un équivalent chimique du corps considéré :

$$1 \text{ volt correspond donc à : } \frac{1}{0,0431} = 23 \text{ calories (kg.-d.).}$$

Pour déterminer la force électromotrice en volts nécessaire aux décompositions chimiques, il suffira donc de connaître la quantité de calories dégagée par un équivalent chimique du métal attaqué dans le bain électrolytique et de diviser cette quantité par 23.

Force électromotrice nécessaire à la décomposition de l'eau. — Prenons pour exemple la décomposition de l'eau dans laquelle l'hydrogène joue le rôle de métal attaqué. Un gramme d'hydrogène peut, en s'oxydant, développer 34,45 calories (kg.-d.), d'où :

$$E = \frac{34,45}{23} = 1,495 ; \text{ environ 1 volt } \frac{1}{2}.$$

CHAPITRE III

TRAVAIL ABSORBÉ DANS L'ÉLECTROLYSE

Formules générales. — Le travail total absorbé dans une opération électrolytique se compose du travail correspondant à la chaleur dégagée par la formation inverse des éléments du bain et du travail correspondant à la chaleur absorbée par le conducteur dans tout le circuit.

De ces deux dépenses de travail il en est une qui est invariable pour chaque électrolyte et qui ne peut être modifiée par le praticien; c'est celle qui est exigée pour la décomposition chimique; l'autre dépense dépendant de la résistance du circuit peut, au contraire, être diminuée par un grand nombre d'artifices, électrodes de grandes dimensions, bains plus conducteurs, rapprochement du générateur et des bains, gros câbles de jonction, diminution de l'écart entre les électrodes, élévation de la température, etc.

Le calcul du travail nécessité par la décomposition proprement dite est donc le seul qui puisse s'effectuer avec une exactitude mathématique; celui relatif aux résistances ne peut être qu'évalué approximativement dans chaque application spéciale.

Désignons par :

- I l'intensité du courant en ampères ;
- E la force contre-électromotrice en volts ;
- R la résistance totale du circuit en ohms ;
- w le travail chimique en kilogrammètres ;
- w' le travail calorifique en kilogrammètres ;
- W le travail total en kilogrammètres ;

t le temps pendant lequel passe le courant.

Nous aurons pour expression du travail de décomposition :

$$w = \frac{IEt}{g} \text{ kilogrammètres;}$$

pour expression du travail absorbé par la résistance :

$$w' = \frac{I^2 Rt}{g} \text{ kilogrammètres;}$$

et, enfin, pour le travail total :

$$W = \frac{IEt + RI^2 t}{g}.$$

Etant donné qu'on veut obtenir un certain poids de substances décomposées par heure, le nombre d'ampères sera immédiatement déterminé par l'équivalent électrochimique de l'électrolyte.

Un courant d'un ampère libère 0,00004036 gramme d'hydrogène en une seconde, ce qui correspond à 0,037296 gramme en une heure.

Pour connaître la quantité du métal libérée par un ampère pendant une heure, il suffit de multiplier l'équivalent chimique de ce métal par 0,037296. Réciproquement, si le poids de métal à précipiter *par heure* est donné, on calcule le nombre d'ampères nécessaires en divisant ce poids par l'équivalent chimique du métal multiplié par 0,037296.

En désignant par w_e le nombre de calories (kg.-d.) dégagées par un équivalent chimique de la dissolution, le nombre de volts sera, comme nous l'avons déjà dit :

$$E = \frac{w_e}{23}.$$

Connaissant I et E , le travail de décomposition électrochimique sera immédiatement déterminé.

Les tableaux qui terminent le livre donnent les équivalents chimiques et le nombre de calories dégagées dans les électrolytes généralement en usage. Si la chaleur de combinaison du composé

n'était pas comprise dans les tableaux, il serait nécessaire de la déterminer par des expériences directes.

Travail nécessaire à la décomposition de l'eau. — Proposons-nous de déterminer le travail correspondant à la décomposition de 1 kilogramme d'eau par exemple.

Nous avons vu que le travail était représenté par les deux expressions : $w = \frac{IEt}{g}$ et $w' = \frac{I^2Rt}{g}$. Il ne s'agit en ce moment que de calculer $\frac{IEt}{g}$, c'est-à-dire le travail consommé pour la décomposition de l'eau, en dehors de l'énergie calorifique absorbée par les conducteurs.

Le passage d'un ampère décomposant en une seconde 0,00009324 gramme ou 0,0000009324 kilogramme d'eau, pour en décomposer 1 kilogramme dans le même temps il faudra naturellement $\frac{1}{0,0000009324}$ ampères. La force électromotrice nécessaire étant 1,495 volt, nous aurons :

$$w = \frac{1,495}{9,81 \times 0,0000009324} = 1623476 \text{ kilogrammètres.}$$

Pour vérifier ce nombre, il suffit de calculer combien l'hydrogène et l'oxygène contenus dans 1 kilogramme d'eau peuvent développer de travail en se combinant. Un équivalent d'eau ou 9 grammes correspondent à 34462 calories ; 1 kilogramme correspondra donc à $\frac{34462}{9} = 3829,111$ calories ou à : $3829,111 \times 424 = 1623543$ kilogrammètres (la légère différence existant entre les deux résultats provient uniquement de ce qu'on a négligé dans l'un et l'autre calculs quelques décimales) ¹.

Electrolyse d'une combinaison binaire à base métallique. — Les calculs que nous venons de présenter pour l'évaluation du travail qu'exige la décomposition de l'eau s'appliquent à tous les électrolytes formés de deux éléments. Prenons un exemple choisi dans les sels métalliques et proposons-nous de mettre en liberté le zinc contenu dans un bain de chlorure de zinc ayant pour

¹ Nous parlerons de la décomposition de l'eau pour usages industriels dans une autre partie de l'ouvrage. Les calculs précédents se rapportent à des quantités théoriques.

symbole Zn Cl. En consultant les tableaux, chapitre xxiv, nous trouvons :

Equivalent chimique du zinc.	32,7
— — du chlore	33,5
— — du chlorure de zinc.	68,2
Chaleur dégagée par la formation d'un équivalent de chlorure de zinc à l'état de dissolution . . .	56,4 calories (kg.-d.).

Avec ces données, le calcul est d'une grande simplicité ; 56,4 calories devant être fournies par le courant électrique pour précipiter 32,7 grammes de zinc, pour un kilogramme il faudra :

$$w = \frac{56,4 \times 1000}{32,7} = 1721 \text{ calories.}$$

ou :

$$w = 1721 \times 424 = 729704 \text{ kilogrammètres.}$$

Ce qui correspond, pour 1 kilogramme à l'heure, à :

$$P = \frac{729704}{3600 \times 75} = 2,7 \text{ ch.}$$

Le nombre de volts absorbé pour ce travail est, comme nous l'avons dit plus haut, de $E = \frac{56,4}{23} = 2,45$ volts. L'équivalent électrochimique du zinc étant de : 0,000332 gramme, l'intensité I, en ampères, d'un courant capable de mettre en liberté 1 kilogramme de zinc à l'heure, sera de :

$$I = \frac{1000}{0,0003332 \times 3600} = 833 \text{ ampères.}$$

Le travail par seconde P en fonction des ampères et des volts sera le même, bien entendu, qu'en fonction des équivalents et des calories de formation. En effet :

$$P = \frac{833 \times 2,45}{9,81} = 208,1 \text{ kilogrammètres par seconde ou } 2,7 \text{ ch.}$$

Si nous voulions calculer exactement le nombre de volts à fournir par la source électrique, et, par suite, la puissance totale nécessaire à la précipitation de 1 kilogramme de zinc par heure, il faudrait chercher successivement le travail calorifique absorbé par

la résistance du circuit complet, le travail mécanique dépensé par les frottements de la machine, le travail nécessaire pour le transport des ions dans l'électrolyte, le travail perdu par suite de la polarisation des électrodes, et finalement les dépenses d'énergie occasionnées par toutes les actions secondaires du bain. Ces calculs sont impossibles à effectuer intégralement ; on peut seulement déterminer approximativement le travail absorbé par la résistance du circuit et admettre un coefficient pour le rendement mécanique du générateur. Quant aux autres causes d'absorption d'énergie, elles peuvent être évaluées en bloc dans chaque cas particulier, suivant la grandeur des forces électromotrices en jeu et la nature des actions secondaires qui sont susceptibles de se produire ; mais ces évaluations n'ont d'intérêt réel que si elles ont été précédées d'expériences préliminaires.

Pour déterminer le travail calorifique du circuit, il faut connaître :

- 1° La résistance spécifique de l'électrolyte ;
- 2° La distance entre les électrodes ;
- 3° La surface des anodes et des cathodes ;
- 4° La résistance des conducteurs ;
- 5° La résistance intérieure de la dynamo.

Dans le cas d'une solution de chlorure de zinc, nous pouvons admettre une résistance spécifique du liquide égale à 2,14 ohms-centimètre, ce qui correspond à $\frac{2,14}{10\ 000} = 0,000214$ ohm par mètre carré (la résistance spécifique étant celle de 1 centimètre cube entre deux des faces parallèles) pour 1 centimètre de couche de liquide. Nous pouvons admettre que les électrodes soient distantes de 10 centimètres et que les surfaces immergées soient respectivement de 1 mètre carré pour 200 ampères, aussi bien pour les anodes que pour les cathodes. L'intensité étant de 833 ampères, la surface totale sera de 4^m, 16. La résistance R'' du liquide pourra dès lors être calculée par la formule d'Ohm :

$$R'' = \frac{0,000214 \times 10}{4,16} = 0,00051\dot{2} \text{ ohm.}$$

La résistance des conducteurs métalliques peut être évaluée à 0,0016 ohm ; c'est celle d'une barre de cuivre de 10^m de longueur

et de 1 centimètre carré de section. Pour fixer les idées, nous supposerons que la machine dynamo a une résistance intérieure égale au dixième de la résistance extérieure totale et que son rendement mécanique est de 90 p. 100, ce qui est très souvent réalisé en pratique.

La résistance R' créée par le travail de dissociation est de :

$$R' = \frac{E}{I} = \frac{2,45}{833} = 0,003 \text{ ohm.}$$

La résistance intérieure de la machine, plus celle engendrée par les frottements, peut s'évaluer à 0,0006 ohm. Enfin on peut admettre que les autres causes de dépenses d'énergie non calculées créent une résistance de 0,002 ohm. On obtient ainsi pour la résistance totale du circuit :

$$R = 0,000512 + 0,0016 + 0,003 + 0,0006 + 0,002 = 0,007612 \text{ ohm.}$$

Le nombre d'ampères 833 restant constant, la force électromotrice nécessaire pour vaincre cette résistance totale sera donc de :

$$E = IR = 833 \times 0,007612 = 6,25 \text{ volts.}$$

Le rapport entre le travail rigoureusement nécessaire pour mettre en liberté le zinc et le travail absorbé dans l'électrolyse du chlorure de zinc est ainsi de $\frac{2,45}{6,25} = 0,40$.

La puissance primitive étant de 2,7 ch., la puissance totale est en réalité de $\frac{2,7}{0,40} = 6,75$ ch.

Pour extraire 1 kilogramme de zinc par heure d'un bain de chlorure de zinc, il faudra donc :

1° Une machine motrice d'environ 7 chevaux ;

2° Une machine dynamo-électrique produisant un courant de 833 ampères sous 6,25 volts de force électromotrice totale (environ 5,6 volts de différence de potentiel aux bornes).

Si le conducteur avait une résistance dix fois plus petite que celle que nous avons admise et si aucune action chimique n'accompagnait la dissociation du bain, on pourrait réduire la dépense de force motrice d'environ 20 p. 100, ou, ce qui revient au même, élever le rendement de 0,40 à 0,50. L'important est donc de

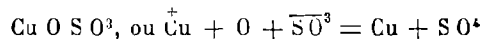
réduire à son minimum la résistance des conducteurs et d'éviter, autant que possible, qu'il se produise des effets secondaires dans le bain.

Ainsi que nous l'avons dit plus haut, le nombre d'ampères est invariable, quelles que soient les résistances passives métalliques et les actions secondaires du courant. C'est là une conséquence absolue de la loi de Faraday.

Avec une machine dynamo-électrique donnée, on peut augmenter ou diminuer le nombre de volts en faisant varier la vitesse de rotation de la bobine induite ; mais il est matériellement impossible de dépasser un certain nombre d'ampères sans s'exposer à brûler l'isolant dont sont garnis les fils inducteurs et les fils induits.

Electrolyse des composés ternaires. — Développons maintenant l'électrolyse d'un composé ternaire en prenant pour exemple le sulfate de cuivre et en suivant pas à pas M. Berthelot dans le calcul des actions utiles et secondaires.

Lorsqu'un courant traverse un bain de sulfate de cuivre, il dépose au pôle négatif un équivalent de cuivre, tandis qu'au pôle positif se rendent les autres composants, savoir : l'oxygène qui se dégage et l'acide sulfurique étendu qui s'accumule. Au lieu de mettre en liberté les corps élémentaires, comme elle le faisait avec le chlorure de zinc, la réaction met en liberté le métal d'une part et le système SO^4 de l'autre :



SO^4 se résoud au fur et à mesure en oxygène qui se dégage et en acide sulfurique qui demeure dissous dans l'excès d'eau.

Tel est le type normal de toute décomposition d'un sel ternaire ou même d'un sel plus compliqué.

Le travail chimique accompli dans cette décomposition est mesuré par la somme des quantités de chaleur dégagées lorsque s'unissent, le cuivre d'abord avec l'oxygène, puis l'oxyde de cuivre avec l'acide sulfurique étendu, soit :

$$19 + 9,2 = 28,2 \text{ calories (kg.-d.)}$$

Le courant électrique produit en outre un certain échauffement des liqueurs et un certain transport de matière comprenant non seulement de l'acide sulfurique, de l'oxygène et du cuivre, mais aussi une portion du sulfate de cuivre, travaux accessoires dont la proportion relative et les lois ne sont pas bien connues ¹.

L'action électrique, au début de l'opération, est telle que nous l'avons expliquée plus haut ; mais dès que celle-ci est commencée, la liqueur contient une certaine dose d'acide sulfurique étendu, surtout au voisinage du pôle positif.

A partir de ce moment, l'acide s'électrolyse en même temps que le sulfate de cuivre, c'est-à-dire qu'il se dégage de l'hydrogène au pôle négatif. Une portion de cet hydrogène devient libre ; une autre portion réduit une certaine quantité de sulfate de cuivre, avec précipitation de cuivre métallique.

Plus les corps renferment d'éléments constitutifs, plus il y a de causes d'actions secondaires dans le bain et moins le rendement pour un des éléments considérés est élevé. Ainsi, pour du chlorure de zinc nous adoptons un rendement de 40 p. 100, tandis que pour du sulfate de cuivre, nous n'admettons pas un rendement de plus de 30 p. 100.

Poursuivons maintenant le calcul du travail électrolytique. Un équivalent de sulfate de cuivre se compose de 32 grammes d'oxygène, 16 grammes de soufre et 31,8 de cuivre. Pour précipiter 31,8 de cuivre, il faut dépenser 28,2 calories.

Un kilogramme de cuivre mis en liberté exigera :

$$w = \frac{1000 \times 28,2}{31,8} = 886 \text{ calories (kg.-d.)}$$

et :

$$W = 886 \times 424 = 375\ 664 \text{ kilogrammètres.}$$

Pour effectuer ce travail en une heure avec 30 p. 100 de rendement, il faudra un moteur de :

$$\frac{375\ 664}{0,30 \times 3600 \times 75} = 4,33 \text{ ch.}$$

¹ Berthelot. *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 330.

Théoriquement 1,30^{ch} suffit. Le nombre d'ampères doit être de $\frac{1000}{0,0001036 \times 31,8 \times 3600} = 840$. Le nombre de volts est égal à $\frac{1,33 \times 75 \times 9,81}{840} = 3,86$. Pour effectuer le travail de décomposition proprement dite, 4,16 volt aurait été suffisant.

Examen des actions chimiques dans un électrolyte. — S'il est toujours facile de calculer le nombre d'ampères nécessaire pour libérer un poids donné de métal d'un électrolyte donné, et, lorsqu'on connaît les actions chimiques qui ont lieu, le travail nécessité par cette libération, il est au contraire très difficile de se rendre compte de tous les phénomènes chimiques qui *accompagnent* la décomposition ; et, malgré les tableaux établissant les équivalences chimiques et calorifiques, on parvient difficilement à savoir la quantité exacte d'énergie qui est dépensée pendant que se produit le phénomène électrolytique. Le mieux, pour chaque application, est de faire précéder le traitement industriel d'expériences de laboratoire et d'examiner attentivement les actions qui se produisent et les résultats définitifs obtenus.

Il est bon cependant d'examiner sommairement les actions chimiques qui modifient le plus souvent les conditions normales de l'électrolyse.

La plupart des décompositions électrochimiques sont accompagnées de dégagements d'oxygène et d'hydrogène à l'état libre. L'oxygène se combine autour de l'anode avec tous les corps susceptibles d'oxydation qui s'y rencontrent ; et l'hydrogène précipite les métaux et transforme certains sels autour de la cathode. Cette double action donne lieu à une production de chaleur.

Les cathodes recevant du métal s'épaississent, deviennent moins homogènes et augmentent de résistance.

L'anode se tapisse d'une couche d'oxygène provenant surtout de la décomposition de l'eau quand le courant est fourni sous une force électromotrice suffisante.

Si les métaux constituant les anodes sont impurs, il se forme un grand nombre de groupements moléculaires de métaux différents qui donnent lieu à des courants locaux et par suite à des décompositions secondaires.

Les couches du liquide électrolytique, d'abord homogènes dans l'ensemble du bain, perdent bientôt leur degré uniforme de concentration. Les électrodes sont, au bout de très peu de temps, entourées d'un liquide moins concentré que le reste du bain, à cause du retard fort compréhensible qui se produit dans l'attaque de l'anode si elle est soluble, ou à cause de l'appauvrissement général du liquide qui se manifeste d'abord aux pôles si l'anode est insoluble.

La résistance du bain augmente avec son appauvrissement et le courant doit être accru notablement si l'on veut conserver la même production utile.

Toutes les causes qui tendent à diminuer le travail électrolytique peuvent être, sinon annulées, tout au moins réduites à leur minimum par certaines précautions de l'opérateur : circulation du liquide, enrichissement progressif du bain, emploi d'anodes les plus pures possibles, agitation du bain ou des électrodes, etc., etc...

Polarisation. — Nous désignerons par les mots *polarisation électrolytique* l'ensemble des phénomènes qui, dans un bain chimique, provoquent une force électromotrice secondaire agissant en sens inverse de celle du courant principal. Ces phénomènes viennent encore réduire le travail de dissociation et de recombinaison qui s'opère dans le bain.

Ritter a, le premier, démontré que, si, après avoir fait traverser pendant quelque temps un bain par un courant électrique, on interrompt ce courant, il se produit, entre les électrodes, un courant de courte durée, dit secondaire, dirigé en sens inverse du courant primaire. Ed. Becquerel expliquait le fait par la présence des ions près des électrodes qui n'étaient pas encore transformés et qui se recomposaient lorsque le bain cessait de recevoir le courant.

L'explication pouvait suffire lorsqu'il s'agissait d'expériences de laboratoire ; mais dans l'électrolyse industrielle les actions secondaires sont un peu plus compliquées. La force électromotrice de polarisation est due le plus souvent à des gaz provenant de décompositions et restés à l'état de liberté dans le bain. Ces

gaz se déposent sur la surface des électrodes, s'y condensent, y adhèrent plus ou moins fortement et forment à la surface des électrodes une sorte de revêtement qui arrête partiellement le courant.

Les anodes et les cathodes dont les surfaces se transforment ainsi se trouvent bientôt les unes par rapport aux autres à des potentiels différents ; de là, création d'une force électromotrice qui, comme nous venons de le dire, est de sens opposé à celle du courant principal.

Dans le cas d'anodes insolubles et d'électrodes homogènes, la cathode se revêt du métal contenu dans le bain, ce qui la différencie presque immédiatement de l'anode. Dans le cas d'anodes solubles, c'est surtout l'hydrogène libre qui produit la polarisation.

Pour fixer les idées, nous considérerons un bain composé de sulfate de cuivre avec les deux électrodes en platine. Dès que le bain est traversé par le courant, la cathode se couvre de cuivre et l'acide se porte à l'anode qui ne se recouvre d'aucune substance. A ce moment, il naît une force électromotrice secondaire entre les deux électrodes et le courant s'affaiblit très rapidement.

Si, dans le même bain de sulfate de cuivre, nous mettons des électrodes de cuivre, la polarisation est moins grande et surtout moins rapide ; mais elle se produit quand même par suite de l'hydrogène libre qui se dépose sur la cathode et qui en modifie un peu le potentiel⁴.

Il arrive assez fréquemment pendant le travail que les bains deviennent le siège d'une force électromotrice de polarisation supérieure à la force électromotrice initiale. Le sens du courant est alors renversé, et c'est le bain qui envoie son propre courant dans la pile ou dans la machine dynamo. Ce renversement de courant, alors même qu'il ne dure que quelques secondes, présente de sérieux inconvénients et nécessite quelquefois la réfection

⁴ Nous avons donné au mot *polarisation* la définition qui nous a paru la plus utile aux recherches pratiques sur l'électrolyse ; mais nous ne sommes pas d'accord sur ce point avec un grand nombre d'auteurs. Plusieurs d'entre eux désignent sous ce nom. le travail total absorbé par les réactions chimiques produites par le courant pendant l'électrolyse. D'autres admettent que la polarisation comprend tous les phénomènes secondaires produisant une absorption ou une récupération de travail dans l'électrolyse.

complète des pièces à ouvrir. Nous verrons plus loin qu'il peut être évité très facilement par l'emploi d'appareils spéciaux appelés *brise-courants*.

Loi de Sprague. — La loi électrolytique de M. Sprague peut être formulée ainsi :

Sont mises en liberté aux électrodes les substances qui, en devenant libres, absorbent l'énergie intrinsèque la plus faible.

Ce qui revient à dire qu'aux points où le courant pénètre dans l'électrolyte et où il en sort, toute molécule avoisinante, qu'elle soit électrolyte ou non, sera rangée dans le circuit interpolaire, pourvu qu'une partie de cette molécule puisse s'unir avec le véritable *ion* tourné du côté de l'électrode et que l'autre partie puisse former une molécule libre absorbant moins d'énergie que n'en absorberait l'*ion* de l'électrolyte pour être libre, ou bien pourvu que l'*ion* véritable puisse être introduit dans cette autre molécule avec une dépense d'énergie moindre que celle qui serait nécessaire pour le rendre capable de constituer une molécule libre. Les substances mises en liberté peuvent être ainsi reformées de nouveau par les matières qui sont en contact avec les électrodes, n'étant plus simplement séparées à l'état d'ions ou de radicaux provenant des molécules existant auparavant, quoique cette dernière action soit le type fondamental et l'action générale de l'électrolyse.

Cette nouvelle conception établit une analogie entre les effets du courant traversant un liquide et ceux de la chaleur dans la dissociation. Dans ces deux cas, en effet, les molécules prennent un groupement résultant des diverses forces en jeu : degrés de chaleur dans celle-ci, forces électromotrices dans celle-là.

La loi de Sprague est la réciproque de celle que M. Berthelot a désignée sous le nom de *principe du travail maximum* et qu'il énonce ainsi : *Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.*

Limites de l'électrolyse. — M. Berthelot a fait sur la décomposition d'un certain nombre d'électrolytes des expériences intéressantes qui l'ont amené à formuler les conclusions suivantes :

1° En général, la décomposition des électrolytes s'opère dès que la plus petite somme des énergies nécessaires, c'est-à-dire prévues d'après les quantités de chaleur, est présente. Cette somme se calcule en tenant compte de toutes les réactions effectuées pendant le passage du courant, sans qu'il y ait lieu de distinguer entre les réactions dites primitives et *les réactions réputées secondaires*.

2° La limite des forces est incertaine lorsqu'il y a polarisation ; pour tenir compte de celle-ci et vérifier si elle rentre dans la loi commune, il faudrait savoir la nature réelle des composés qu'elle met en jeu et leur chaleur de formation.

Nous avons condensé dans un tableau spécial, chapitre xxiv, les expériences de M. Berthelot qui ont le grand mérite d'éclairer plusieurs points jusqu'alors obscurs sur les réactions réelles qui se produisent dans les bains électrolytiques.

Emploi d'anodes solubles. — Dans presque toutes les applications industrielles de l'électrolyse, on remplace les anodes en platine ou en charbon par des anodes solubles ; on maintient ainsi l'identité, la neutralité chimique des liqueurs et l'on supprime presque intégralement le travail nécessité par la décomposition.

Dans le cas du sulfate de cuivre, si l'anode est une plaque de cuivre, elle recevra de l'oxygène et de l'acide sulfurique qui l'attaqueront pour former du sulfate de cuivre, lequel sera dissous dans le bain. Si donc la cathode augmente de poids, l'anode diminuera dans la même proportion. Le travail théorique de décomposition sera exactement compensé par le travail de recomposition, et il ne sera dépensé d'énergie électrique que par le conducteur et par quelques petites actions secondaires.

Malgré cette disposition, la liqueur éprouvera, au bout d'un certain temps, des changements dans son degré de saturation ; le sulfate diminuera de plus en plus autour du pôle négatif, tandis qu'il se concentrera autour du pôle positif. Le remède à ce défaut d'homogénéité dans l'ensemble de la liqueur consiste à produire un mouvement mécanique continu dans la cuve, de manière à mélanger sans cesse toutes les parties en dissolution.

Nous aurons l'occasion, à propos de l'affinage des métaux, d'examiner le travail dépensé lorsqu'on emploie des anodes

solubles, et nous verrons que ce travail est loin d'être nul. La nécessité de se servir de bains très résistants et d'éloigner les électrodes les unes des autres pour obtenir le métal à l'état de pureté absolue crée des résistances considérables qui absorbent souvent une force électromotrice de plus de 2 volts.

Cette force électromotrice relativement grande a l'inconvénient d'amener des décompositions d'eau, lesquelles ne se produisent pas au-dessous d'un volt et demi, et de constituer une perte de travail fort élevée. C'est également la décomposition de l'eau qui donne naissance aux phénomènes de polarisation et de renversement de courants très préjudiciables aux opérations électrolytiques industrielles.

Détermination pratique de la force électromotrice de dissociation et des résistances métalliques. — M. E. Marchèse, ingénieur à Gênes, qui s'occupe spécialement du traitement des sulfures de cuivre par l'électricité, a publié une note sur la détermination des résistances du circuit, dont nous allons résumer les points principaux.

La différence de potentiel qu'on observe entre les deux électrodes d'un bain électrochimique provient de la force électromotrice nécessitée par la dissociation des éléments de l'électrolyte et de la force électromotrice absorbée par les résistances métalliques de toute nature. Pour obtenir un rendement économique donné, il est utile de connaître le rapport entre ces deux forces électromotrices ou, ce qui revient au même, entre les deux résistances qui leur correspondent.

La détermination par calcul de ces deux quantités n'est pas chose facile, car les actions chimiques sont souvent très complexes et les éléments de la résistance métallique sont extrêmement divers et varient beaucoup dans une même opération.

En mesurant l'intensité I en ampères, la chute de potentiel E entre les électrodes en volts, la résistance est évidemment

$$R = \frac{E}{I}.$$

En désignant par E' la force électromotrice nécessitée par la dissociation et par R' la résistance métallique du bain, on aura :

$$R' = \frac{E - E'}{I}.$$

Dans la pratique industrielle, et pour chaque électro-

lyte, E' peut être considérée comme constante et R' comme variable à cause des différences de chaleur, de saturation, d'acidité, etc., qui se manifestent lentement, mais sûrement, pendant toute la durée de l'opération.

On peut cependant admettre que R' est constante pour un faible intervalle de temps.

M. Marchèse conseille de déterminer E et I sur l'électrolyte que l'on étudie, puis de changer le régime en accélérant ou en ralentissant le mouvement de la dynamo et de faire de nouvelles déterminations.

Ainsi, pour la vitesse de régime, on a, par exemple :

$$\frac{E - E'}{I} = R;$$

pour une vitesse un peu plus grande, on obtient :

$$\frac{E + e - E'}{I + i} = R'.$$

De ces deux équations on déduit :

$$E' = E - \frac{eI}{i}$$

$$R' = \frac{e}{i}.$$

Soit, par exemple, $E = 0,9$ volt et $I = 450$ ampères.

Supposons qu'après l'accélération de vitesse on trouve :

$$E + e = 1,1 \text{ volt; d'où : } e = 0,2 \text{ volt}$$

$$I + i = 250 \text{ ampères, d'où : } i = 100 \text{ ampères}$$

on aura pour la force électromotrice cherchée :

$$E' = 0,9 - 0,2 \times \frac{450}{100} = 0,6 \text{ volt,}$$

et pour la résistance métallique du bain :

$$R' = \frac{0,2}{100} = 0,002 \text{ ohm.}$$

On peut mesurer exactement la résistance des conducteurs et

celle de la machine elle-même; il devient dès lors facile de calculer la résistance totale et la puissance motrice nécessaire au traitement électrolytique des corps qu'on veut séparer.

Pour obtenir un rendement économique aussi élevé que possible, il sera utile de déterminer à plusieurs reprises la force électromotrice.



CHAPITRE IV

PUISSANCE ET RENDEMENT DES GÉNÉRATEURS ÉLECTRIQUES

Sources d'électricité. — Pour obtenir le courant nécessaire aux opérations électrolytiques, on se sert de *piles* ou de *dynamos*.

Les piles ne conviennent guère que pour les petites installations et les expériences. Les dynamos doivent être préférées dans toutes les usines un peu importantes d'électrochimie et même de galvanoplastie.

Les piles hydro-électriques, les piles thermo-électriques et les dynamos sont aujourd'hui si répandues dans les laboratoires et dans l'industrie qu'il est inutile de les décrire ici. De nombreux traités spéciaux sont d'ailleurs à la disposition des personnes qui voudraient être renseignées sur la valeur théorique et pratique de tous les types commerciaux en usage.

Nous nous contenterons de donner quelques indications sur le débit et le rendement des piles hydro-électriques et des dynamos. Les piles thermo-électriques sont si rarement employées que nous ne nous en occuperons pas.

Puissance utile. — La *puissance utile* d'une pile ou d'une dynamo est le nombre de watts *utilisables* qu'elle produit. Cette puissance est égale au travail total par seconde engendré par l'appareil diminué du travail par seconde absorbé par sa résistance propre.

Rendement électrique. — On nomme rendement électrique le rapport de la puissance utile à la puissance électrique totale engendrée.

Une dynamo ayant, par exemple, une résistance propre d'un ohm et produisant un courant de 20 ampères sous 200 volts de différence de potentiel aux bornes, a une puissance utile de 4 000 watts. La résistance extérieure r' qu'elle peut vaincre est de $\frac{200}{20} = 10$ ohms.

La puissance totale engendrée par cette dynamo est égale à :

$$P^2 (r + r') = 20^2 \times 11 = 4\,400 \text{ watts.}$$

Le rendement électrique est ainsi de :

$$\frac{4\,000}{4\,400} = 0,909,$$

c'est-à-dire qu'il a précisément pour mesure le rapport entre la résistance extérieure 10 et la résistance totale 11.

Rendement industriel. — Le *rendement industriel* ou *mécanique* d'une dynamo est le rapport qui existe entre sa puissance utile et la puissance initiale dépensée pour la mettre en mouvement.

En supposant dans l'exemple précédent que la puissance dépensée par le moteur soit de 500 kilogrammètres par seconde, le rendement industriel sera de :

$$\frac{4\,000}{9,81 \times 500} = 0,815.$$

Force électromotrice des piles hydro-électriques. — Les piles hydro-électriques qui produisent des courants sont elles-mêmes le siège d'actions multiples analogues à celles qui se manifestent dans les bains électrolytiques. Le passage du courant détermine, à l'intérieur de la pile, des décompositions et des réactions chimiques, et, dans toutes les parties du circuit, un dégagement de chaleur.

On peut calculer la force électromotrice d'une pile en se servant des données de la thermochimie que nous avons résumées au chapitre précédent.

Il suffit de reprendre la formule :

$$W = \frac{E Q}{g} \text{ kilogrammètres.}$$

dans laquelle E représente les volts et Q les coulombs.

Désignons par w la chaleur de formation rapportée à un équivalent chimique du liquide excitateur, et ne considérons que le travail effectué par le passage d'un coulomb ; la formule précédente deviendra $W = \frac{E}{g}$.

Un coulomb libère 0,00001036 gr. d'hydrogène dont l'équivalent est 1.

L'équivalent mécanique de la chaleur étant de 424, nous aurons :

$$\frac{E}{g} = w \times 0,00001036 \times 424;$$

d'où

$$E = 0,0431 \times w \text{ volts.}$$

Prenons, par exemple, une pile Daniell qui est formée d'un cylindre en zinc plongeant dans de l'acide sulfurique très étendu et d'un cylindre intérieur en cuivre plongeant dans une solution saturée de sulfate de cuivre.

La chaleur de réaction de cette pile résulte de la destruction d'un équivalent de sulfate de cuivre et de la formation d'un équivalent de sulfate de zinc.

Elle peut se calculer ainsi :

Réduction de l'oxyde de cuivre.	— 19 calories
Destruction du sulfate de cuivre	— 9,2 —
Formation du sulfate de zinc	+ 53,5 —
Total	+ 25,3 —

La force électromotrice correspondante est :

$$E = 25,3 \times 0,0431 = 1,09 \text{ volt.}$$

Nous ne donnons ces calculs que pour bien montrer l'analogie qui existe entre les piles et les bains électrolytiques, car la force électromotrice de toutes les piles usuelles est connue, et il est toujours facile, dans un cas particulier, de la déterminer expérimentalement.

Puissance maximum d'une pile. — La résistance intérieure des piles dépend de la nature des liquides dans lesquels plongent les

électrodes ; elle augmente avec la distance des électrodes et diminue quand les surfaces immergées augmentent.

La puissance varie avec la résistance extérieure.

La puissance d'un élément de pile est maximum quand la résistance extérieure est égale à la résistance intérieure.

Cette formule, théoriquement exacte, mais qui pratiquement ne tient pas compte du mode de fonctionnement de la pile, ni de la consommation des substances actives, est facile à démontrer.

En désignant par P la puissance, par E la force électromotrice, par r la résistance intérieure, par R la résistance extérieure et par I l'intensité, on a :

$$P = RI^2 = \frac{RE^2}{(r + R)^2}.$$

E étant constante, nous avons à chercher le maximum de l'expression :

$$\frac{R}{(r + R)^2} = \frac{R}{R^2 + 2Rr + r^2} = \frac{1}{R + 2r + \frac{r^2}{R}}.$$

Le maximum aura lieu quand $R + 2r + \frac{r^2}{R}$ sera minimum ; r étant constante, le problème est ramené à chercher le minimum de $R + \frac{r^2}{R}$.

Cette quantité est minimum quand $R = r$. En effet, supposons entre R et r une différence a positive ou négative, l'expression $R + \frac{r^2}{R}$ devient : $r + a + \frac{r^2}{a + r}$, quantité qui sera toujours plus grande que $2r$, car en retranchant $r + a$ de ces deux dernières expressions et en les multipliant ensuite par $r + a$, il vient d'une part r^2 et d'autre part $r^2 - a^2$. La seconde expression $2r$ est donc inférieure à la première, et le minimum de $R + 2r + \frac{r^2}{R}$ qui correspond, comme nous l'avons vu, au maximum de la puissance, est donc obtenu lorsque la résistance extérieure R est égale à la résistance intérieure r .

Rendement électrique d'une pile. — Le rendement électrique d'une pile est d'autant plus grand que la résistance extérieure est plus élevée. Dans le cas de la puissance maximum, il est de :

$$\frac{RI^2}{(r + R)I^2} = \frac{r}{2r} = \frac{1}{2},$$

ce qui revient à dire que, lorsque la pile produit le plus grand travail extérieur possible, elle consomme en elle-même un travail égal. Le rendement maximum a lieu quand la résistance extérieure est égale à l'infini ; il est alors égal à l'unité ; mais la puissance devient nulle puisque $E^2 + \frac{1}{\infty} = 0$.

Le rendement minimum, au contraire, correspond à une résistance extérieure égale à zéro ; le rendement et la puissance deviennent alors l'un et l'autre nuls.

En pratique on a toujours intérêt à fermer la pile sur une assez grande résistance extérieure pour éviter le développement de chaleur provenant non seulement du courant, mais encore de certaines réactions chimiques qui, sous l'influence de la température, activent la dissolution de l'électrode positive sans augmenter la puissance électrique. Cependant il ne faut pas pousser ce principe à l'extrême, car presque toutes les piles consomment une quantité constante de substances à l'heure lorsque le circuit est ouvert ou fermé, et cela en dehors de la consommation qui engendre le courant ; si donc le régime ne donne qu'une très faible puissance électrique, le rendement peut devenir insignifiant et le prix de revient des watts élevé, malgré l'emploi d'un élément de grande force électromotrice fonctionnant avec des substances économiques.

Puissance maximum d'une pile formée de plusieurs éléments.
— Supposons une pile composée de n éléments ayant chacun une force électromotrice E et une résistance intérieure r , et proposons-nous de disposer cette pile en p groupes en tension, de chacun $\frac{n}{p}$ éléments en quantité pour agir sur un circuit d'une résistance donnée R , en donnant à la pile son maximum de puissance.

La résistance intérieure de la pile entière sera $\frac{p^2 r}{n}$. La force électromotrice de la pile entière sera $p E$. L'intensité du courant sera :

$$I = \frac{p E}{\frac{p^2 r}{n} + R} = \frac{n p E}{p^2 r + n R},$$

et la puissance de la pile :

$$P = \frac{n p E^2}{p^2 r + n R}.$$

Le maximum de cette expression aura lieu quand on aura :

$$R = \frac{p^2 r}{n},$$

c'est-à-dire quand la résistance intérieure de la pile entière sera égale à la résistance extérieure.

Les quantités R , n et r étant connues, il est facile de déterminer p et de disposer sa batterie en vue du maximum de puissance.

Force électromotrice des dynamos. — La force électromotrice des dynamos dépend de la longueur du fil induit, de la vitesse de rotation, de la puissance du champ magnétique, de la résistance intérieure et de la résistance extérieure du circuit.

Pour une dynamo donnée, la différence de potentiel aux bornes est sensiblement proportionnelle à sa vitesse de rotation, quand l'inducteur est un aimant ou que l'excitation est faite par un courant indépendant. Avec une dynamo à électros dans le circuit cette proportionnalité n'est pas tout à fait aussi exacte.

Afin de montrer les variations de force électromotrice obtenues par des changements de vitesse, nous avons expérimenté deux dynamos Gramme de démonstration, l'une à aimant, l'autre à électro-aimant; voici les résultats de ces expériences :

1^o MACHINE A AIMANT

VITESSE DE LA BOBINE		Nombre de volts	OBSERVATIONS
à la circonférence	Nombre de tours par minute		
4 ^m ,90	700	1	Le circuit était fermé sur des résistances variables, de manière à donner au courant une intensité constante de 7 ampères.
5 ^m ,60	800	2,4	
6 ^m ,30	900	3,1	
7 ^m ,00	1 000	4,2	
8 ^m ,40	1 200	5,4	
10 ^m ,50	1 500	8	
12 ^m ,60	1 800	10,5	
14 ^m ,70	2 100	13	

2^e MACHINE A ÉLECTRO-AIMANT

VITESSE DE LA BOBINE		Nombre de volts	OBSERVATIONS
à la circonférence	Nombre de tours par minute		
5 ^m ,33	500	1,5	Le circuit était fermé sur des résistances variables, de manière à donner au courant une intensité constante de 42 ampères.
6 ^m ,42	600	2,5	
7 ^m ,49	700	3,4	
8 ^m ,56	800	4,2	
9 ^m ,63	900	4,9	
10 ^m ,70	1 000	5,5	
16 ^m ,05	1 500	9	
21 ^m ,40	2 000	13	

Puissance maximum des dynamos. — Dans le choix d'une dynamo, on recherche généralement plus le rendement pratique que la puissance; il est cependant des cas où la puissance maximum, c'est-à-dire la quantité de watts que peut industriellement fournir un appareil, offre un intérêt supérieur au rendement : par exemple, lorsqu'il s'agit d'usines établies sur des cours d'eau puissants et réguliers, on préférera acheter 10 000 francs une dynamo produisant 100 chevaux électriques et n'ayant que 50 p. 100 de rendement industriel, au lieu d'une dynamo de même prix ayant 85 p. 100 de rendement industriel, mais ne produisant que 75 chevaux.

Pour obtenir la puissance maximum d'une dynamo, il faut :
 1° donner à la machine la plus grande vitesse qu'elle puisse supporter d'une manière pratique, continue, sans aucune altération;
 2° fermer le circuit sur une résistance extérieure telle que l'intensité du courant soit également la plus grande possible, sans échauffement dangereux de l'inducteur et de l'induit.

Divers auteurs ont écrit que la limite théorique du travail moteur que l'on devra demander aux forces naturelles, quand on voudra obtenir le plus grand travail électrolytique d'un générateur donné, correspond au double du travail consommé dans les réactions des bains électrolytiques. C'est une grave erreur en

pratique industrielle. Il peut se trouver des dynamos *mal étudiées* qui doivent être employées ainsi; mais pour obtenir d'une dynamo une grande puissance, il faut la construire de telle sorte que sa résistance intérieure soit beaucoup plus petite que la résistance extérieure du circuit.

Quand on se sert d'une pile, on peut grouper les éléments et fournir à *un seul bain chimique* le maximum de puissance possible. Au contraire, quand on se sert d'une dynamo, il faut observer la règle indiquée plus haut pour déterminer sa puissance maximum et disposer une *série de bains chimiques* comme les éléments d'une pile, de manière à utiliser entièrement cette puissance maximum.

On peut toujours, en lui donnant une vitesse convenable, faire produire à une dynamo un courant correspondant à l'égalité des résistances extérieure et intérieure; et, dans ce cas, la puissance maximum correspond réellement à cette égalité de résistance; mais la vitesse propre à ce régime ne correspond *jamais* dans une dynamo bien faite à la vitesse maximum possible. Par suite, la dynamo ne donne pas tous les watts qu'elle est susceptible de fournir industriellement,

Pour démontrer cette assertion, nous avons réalisé une série d'expériences sur une dynamo d'un modèle très connu, *le type normal Gramme*.

Nous nous sommes d'abord servi d'une dynamo pouvant fournir et supporter un courant de 25 ampères sans échauffement anormal, et nous l'avons fait tourner à sa vitesse pratique maximum de 1750 tours par minute. La résistance intérieure était de 1,083 ohm à froid et de 1,436 ohm après quatre heures de marche.

La puissance dépensée par les frottements mécaniques et par la courroie, mesurée avec un bon dynamomètre, a été de 30 kilogrammètres par seconde sans variation sensible pendant toute l'expérience.

La résistance extérieure a varié de 2 à 12 ohms. Il ne nous a paru ni utile ni prudent d'aller au-dessous de 2 ohms, parce que cette résistance faisait passer 51 ampères dans des fils ne pouvant pratiquement en recevoir que 25. Avec cette intensité exceptionnelle nous ne pouvions fonctionner que quelques minutes

MACHINE GRAMME, TYPE NORMAL A FAIBLE INTENSITÉ, FERMÉE SUR UNE GRANDE RÉSISTANCE EXTÉRIEURE (TABLEAU N° 4).

NUMÉROS DES EXPÉRIENCES.	VOLTS aux bornes E.	INTEN- SITÉ en ampères I.	RÉSISTANCE EN OHMS			PUISSANCE EN KILOGRAMMÈTRES par seconde			RENDEMENT		RAPPORT entre les résistances intérieure et extérieure.	OBSERVATIONS.
			inté- rieure r.	ex(té- rieure r'.	totale R.	totale dépensée par le moteur P	électrique reconstruite $P' = \frac{E^2}{g}$.	absorbée par la résistance intérieure P''.	électrique $\frac{P'}{P + P''}$	méca- nique $\frac{P'}{P}$		
1	50	4,16	1,136	12,01	13,15	52,80	20,80	2,00	0,912	0,304	10,54	Vitesse de la machine : 1750 tours par minute. Résistance de la machine à froid = 1,083. Résistance des électros = 0,634. Résistance de la bobine = 0,449. Puissance absorbée par les frot- tements mécaniques : 30 kilo- grammètres par seconde.
2	67,5	6,02	1,136	11,20	12,34	74,73	40,64	4,09	0,908	0,344	9,82	
3	87,5	8,37	1,136	10,20	11,34	113,35	75,00	8,35	0,899	0,661	8,95	
4	106	11,56	1,136	9,20	10,34	168,72	122,54	16,18	0,883	0,726	8,07	
5	120	14,16	1,136	8,19	9,33	224,18	160,92	24,26	0,875	0,758	7,18	
6	129	18,01	1,136	7,16	8,30	298,42	232,20	36,22	0,865	0,778	6,28	
7	134	21,82	1,136	6,14	7,28	376,04	292,39	54,55	0,843	0,775	5,39	
8	133	26,41	1,136	5,09	6,23	454,37	347,26	77,41	0,818	0,764	4,46	
9	129	31,54	1,136	4,09	5,23	549,78	406,87	112,91	0,783	0,740	3,60	
10	120	39,03	1,136	3,07	4,21	670,77	468,36	172,41	0,731	0,698	2,70	
11	114	46,70	1,136	2,44	3,58	809,89	532,38	217,51	0,683	0,637	2,14	
12	102	51,00	1,136	2,00	3,14	816,00	520,20	295,80	0,638	0,615	1,75	

consécutives, vu la chaleur anormale développée dans la bobine et les électro-aimants.

Le tableau n° 4 ci-contre résume les douze observations faites à cette vitesse de régime maximum.

La dynamo ne pouvant pas pratiquement produire une intensité supérieure à 25 ampères, sa puissance maximum est de 3 325 watts ou de 338,8 kilogrammètres par seconde avec un rendement de 0,75. La résistance extérieure R correspondant à cette puissance maximum est égale à sa résistance intérieure, multipliée par 4,5. En diminuant de plus en plus la résistance extérieure jusqu'à l'amener à $R = r$, nous aurions élevé la température de la bobine à un degré tel que les isolants se fussent brûlés et que la dynamo eût été mise hors de service en quelques secondes.

En examinant les rendements électriques et mécaniques obtenus dans cette première série d'expériences, on remarquera que le plus grand rendement électrique correspond au plus faible rendement mécanique. Le fait s'explique par la constance du travail qu'absorbent les frottements et la courroie, lequel travail a d'autant plus d'influence sur le rendement mécanique que la puissance utilisée extérieurement est plus faible.

Le rendement mécanique maximum de 0,778 correspond à un régime de 18 ampères et de 129 volts, c'est-à-dire à une puissance de 2 322 watts et à une résistance intérieure égale au sixième de la résistance extérieure. Il faut remarquer que, pour la puissance maximum de 3 325 watts, ce rendement mécanique est de 0,764, c'est-à-dire très rapproché du précédent; que, par suite, le meilleur emploi de la dynamo étudiée est celui pour lequel $R = 4,46 r$; $I = 23$; $E = 133$.

Ces constatations faites, nous avons diminué la vitesse de façon à pouvoir fermer le circuit sur une résistance extérieure égale à celle de la dynamo.

La vitesse nouvelle était de 550 tours par minute, la puissance absorbée par les frottements mécaniques s'est trouvée réduite à 10 kilogrammètres par seconde.

Nous avons fait douze observations en faisant varier la résistance extérieure de 3,875 ohms à 0,079 ohm. Les résultats obtenus ont été groupés dans le tableau n° 2. Le maximum de puissance s'est

MACHINE GRAMME, TYPE NORMAL A FAIBLE INTENSITÉ, FERMÉE SUR UNE RÉSISTANCE ÉGALE A LA RÉSISTANCE INTÉRIEURE (TABLEAU N° 2).

NUMÉROS DES EXPÉRIENCES.	VOLTS aux bornes E.	INTEN- SITÉ en ampères I.	RÉSISTANCE EN OHMS		PUISSANCE EN KILOGRAMMÈTRES par seconde			RENDEMENT		RAPPORT entre résistance intérieure et extérieure.	OBSERVATIONS.
			inté- rieure r.	exté- rieure r'.	totale R.	totale dépensée par le moteur P	électrique recueillie Ei $P' = \frac{Ei}{\theta}$.	absorbée par la résistance intérieure P''	électrique $\frac{P'}{P' + P''}$		
1	15,5	4	4,136	3,875	5,011	17,02	6,20	1,82	0,77	0,35	Puissance absorbée par les frot- tements mécaniques = 10 ki- logrammètres par seconde. Vitesse de la machine 550 tours par minute. Température du laboratoire : 22° C. Température de la machine après cinq heures de marche 50° C.
2	24,5	7,5	4,136	3,400	4,536	34,76	18,37	6,30	0,74	0,52	
3	28,6	12,5	4,136	2,448	3,584	63,47	35,75	17,72	0,68	0,56	
4	29,4	16	4,136	1,857	2,973	86,42	47,04	29,08	0,61	0,54	
5	28,6	19,5	4,136	1,461	2,597	108,84	55,67	43,17	0,56	0,51	
6	28	22	4,136	1,272	2,408	126,39	61,61	54,98	0,52	0,48	
7	27	24	4,136	1,125	2,261	140,23	64,80	65,43	0,50	0,46	
8	23	28	4,136	0,821	1,937	163,46	64,40	89,06	0,42	0,40	
9	19	30	4,136	0,633	1,769	169,24	57,00	102,24	0,36	0,33	
10	9	35	4,136	0,257	1,393	180,64	31,50	139,16	0,18	0,17	
11	5	37	4,136	0,155	1,271	183,56	18,50	155,06	0,11	0,10	
12	3	38	4,136	0,079	1,215	183,43	11,40	164,03	0,065	0,06	

trouvé correspondre exactement à l'égalité des résistances intérieure et extérieure; le débit total, qui était, dans notre première série d'expériences, de 3 325 watts, n'a plus été que de 648 watts, c'est-à-dire cinq fois moins grand qu'avec le régime pratique de 1 750 tours par minute.

La différence de potentiel aux bornes de la dynamo, qui était de 133 volts, était descendue à 27 volts.

Le maximum de rendement mécanique était de 0,56; il correspondait à une puissance de 35,75 kilogrammètres par seconde et à $R = 2,1 r$. Il est évident qu'à ce régime la dynamo était fort mal utilisée; mais les partisans de l'égalité des résistances pouvaient objecter que, en enroulant sur la carcasse des fils d'un diamètre convenable, on obtiendrait une puissance beaucoup plus grande sans augmenter la valeur de E . Admettons donc que la force électromotrice obtenue dans la seconde série d'expériences suffise pour l'usage auquel la dynamo est destinée, et cherchons à l'obtenir avec une vitesse pratique aussi grande que possible; la dynamo à galvanoplastie, type normal, est précisément construite dans cet ordre d'idées, et c'est en l'expérimentant que nous avons formé le tableau n° 3.

La dynamo pouvait fournir 150 ampères sans échauffement anormal. Le maximum industriel de puissance a été de 2 908 watts avec un rendement électrique de 0,84 et un rendement mécanique de 0,78. La vitesse était, comme dans le premier cas, de 1 750 tours par minute. La résistance extérieure était cinq fois aussi grande que la résistance intérieure. La puissance absorbée par les frottements était de 23 kilogrammètres par seconde.

Cette dernière série d'expériences prouve que la grosseur du fil enroulé n'a pas d'influence sur la possibilité d'égaliser les résistances. Avec une carcasse quelconque bien étudiée, on pourra combiner une garniture propre au travail à effectuer en employant des fils gros et courts ou fins et longs. Dans tous les cas, le maximum de puissance sera obtenu avec une résistance extérieure très supérieure à la résistance intérieure.

Il est vrai que, si sur la dernière dynamo expérimentée, nous avions dégarni un peu les électro-aimants, nous aurions pu faire correspondre la puissance maximum à l'égalité des résistances;

MACHINE GRAMME, TYPE NORMAL A GRANDE INTENSITÉ (TABLEAU N° 3).

NUMÉROS DES EXPÉRIENCES.	VOLTS aux bornes E.	INTEN- SITÉ en ampères I.	RÉSISTANCE EN OHMS		PUISSANCE EN KILOGRAMMÈTRES par seconde			RENDEMENT		RAPPORT entre les résistances intérieure et extérieure.	OBSERVATIONS.
			inté- rieure r.	ex- térieure r'.	totale R.	totale dépende par le moteur P	électrique recueillie P = $\frac{EI}{y}$.	absorbée par la résistance intérieure P''	électrique $\frac{P'}{P' + P''}$		
1	2,20	3,33	0,024	0,0875	0,7115	23,78	0,76	0,02	0,97	0,03	28,6
2	3,72	8,81	0,024	0,4205	0,4445	26,47	3,29	0,18	0,95	0,12	17,5
3	7,43	21,53	0,024	0,345	0,369	40,00	46,00	1,09	0,93	0,40	14,4
4	13,73	57,08	0,024	0,2405	0,2645	109,43	78,37	7,76	0,91	0,72	40,0
5	16,59	82,45	0,024	0,4995	0,2235	173,47	435,29	46,18	0,89	0,77	8,31
6	17,44	101,68	0,024	0,4715	0,4955	225,14	477,33	24,71	0,88	0,79	7,16
7	18,01	119,55	0,024	0,4505	0,4745	272,98	215,31	34,67	0,86	0,79	6,27
8	18,30	135,05	0,024	0,4355	0,4595	314,00	247,14	43,86	0,84	0,79	5,62
9	18,59	144,66	0,024	0,4285	0,4525	342,12	269,07	50,05	0,84	0,79	5,35
10	18,87	154,01	0,024	0,4225	0,4465	370,51	290,80	56,71	0,84	0,78	5,10
11	19,16	163,76	0,024	0,417	0,441	401,42	313,76	64,36	0,83	0,78	4,88
12	18,87	174,72	0,024	0,408	0,432	425,90	329,72	73,18	0,82	0,77	4,50
13	18,59	186,83	0,024	0,0995	0,4235	454,02	347,34	76,68	0,80	0,76	4,15
14	18,59	198,82	0,024	0,0935	0,4175	487,44	379,62	84,82	0,80	0,77	3,89

Vitesse de la machine :
1 750 tours par minute.
Résistance des électros = 0,0135.
Résistance de la bobine = 0,0105.
Puissance absorbée par les frot-
tements mécaniques : 23 kilo-
grammètres par seconde.

mais nous aurions économisé seulement quelques kilogrammes de fils, et la puissance eût été trois ou quatre fois plus faible que celle obtenue lorsque la machine est bien équilibrée.

Brise-courant. — Pour éviter les changements de sens du courant, résultant de la polarisation des électrodes, on a imaginé des appareils appelés *brise-courants* qui interrompent le circuit dès que la force électromotrice du bain est sur le point d'atteindre celle de la dynamo.

Le brise-courant combiné par M. Gramme est représenté figure 1. Le fonctionnement de cet appareil, basé sur un électro-aimant et un ressort antagoniste, se comprend sans qu'il soit nécessaire d'énumérer ses divers organes et d'expliquer le rôle de chacun d'eux.



Fig. 1.
Brise-courant.

Disposition générale d'un bain recevant le courant d'une dynamo. — Nous représentons, figure 2, l'installation complète d'un bain électrolytique.

A est la dynamo qui doit être placée à proximité du moteur ou de la transmission de l'usine, à l'abri des poussières et de l'humidité.

B est le brise-courant.

C, l'ampèremètre indicateur de l'intensité du courant.

D, un rhéostat à plusieurs touches permettant d'introduire dans le circuit électrique une résistance métallique variable, de manière à donner au courant une intensité déterminée par la nature et la surface des électrodes.

E, E, anodes reliées au pôle positif de la dynamo. (On a mis des anodes des deux côtés des cathodes ; souvent on n'en met que d'un côté.)

F, cathodes reliées au pôle négatif de la dynamo.

M, cuve contenant l'électrolyte et les électrodes.

Disposition générale de plusieurs bains actionnés par la même dynamo. — L'installation ne diffère de la précédente que par l'addition d'un certain nombre de bains. Ces bains peuvent être

groupés en tension ou en quantité exactement comme les éléments d'une pile. On peut régler le courant au moyen d'un seul rhéostat ou disposer un rhéostat pour chaque bain ; ne mettre qu'un

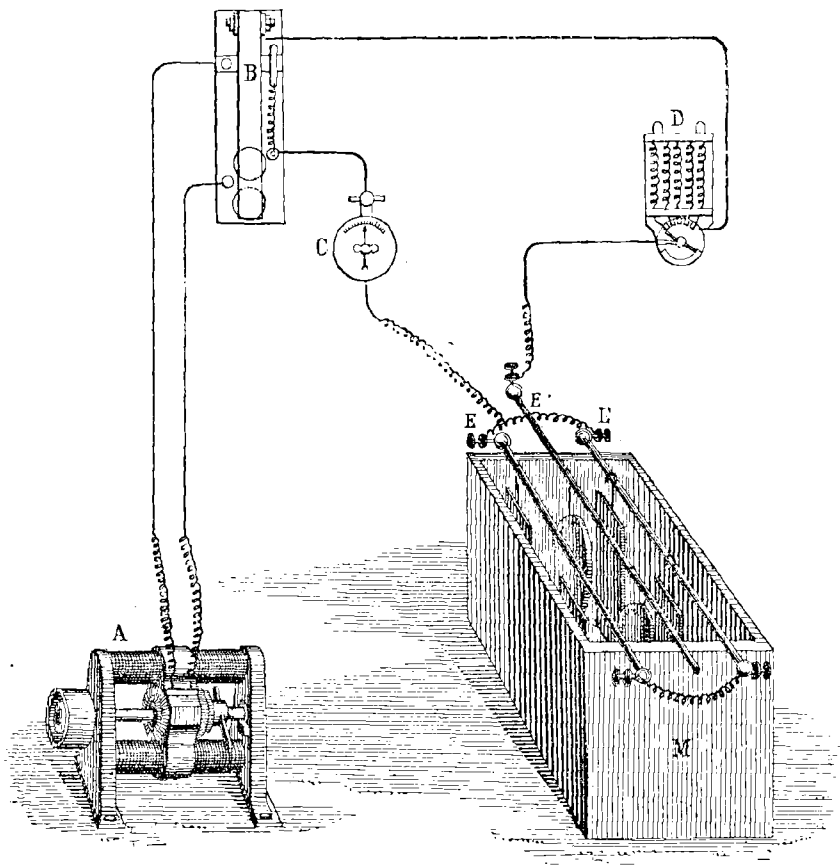


Fig. 2. — Installation complète d'un bain électrolytique.

brise-courant pour l'ensemble ou rendre les bains indépendants et établir un brise-courant sur chacun d'eux ; etc., etc.

A titre d'exemple, nous représentons (fig. 3) une installation de trois bains placés en dérivation sur le même circuit avec un seul brise-courant et un seul rhéostat.

Avantages des dynamos sur les piles. — Les dynamos ont sur

les piles une série d'avantages de premier ordre dont voici les trois principaux :

Les vapeurs délétères qui émanent de toutes les piles un peu puissantes n'existent pas avec les dynamos ;

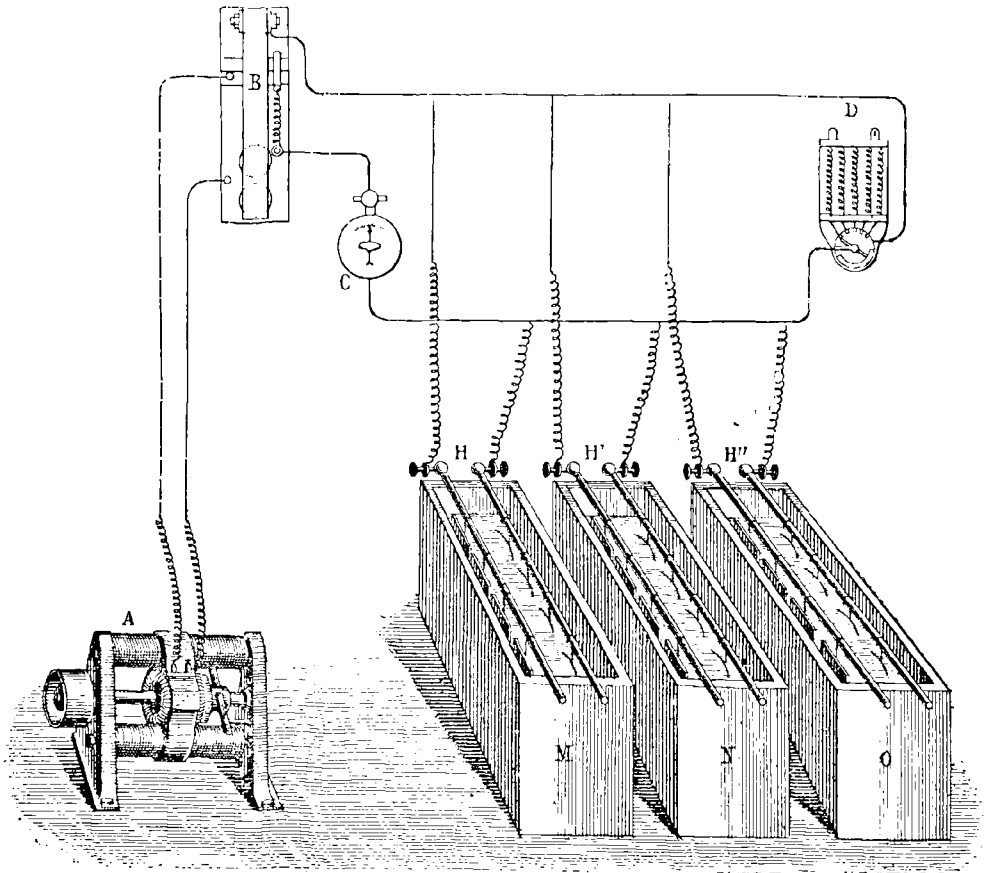


Fig. 3. — Installation de trois bains en dérivation.

A, dynamo envoyant le courant dans les trois bains. — B, brise-courant. — C, ampèremètre. — D, rhéostat pour régler l'intensité du courant. — H, H', H'', bains.

Remarque. — Si les trois bains devaient fonctionner sous des régimes différents, il serait nécessaire d'établir un rhéostat pour chacun d'eux.

Pour des opérations industrielles, les piles tiennent beaucoup plus de place que les dynamos ;

Enfin le prix de revient du courant fourni par les piles est très supérieur à celui qui résulte de l'emploi d'un moteur et de dynamos.

C'est grâce aux avantages qu'ont présentés les dynamos dès leur naissance qu'on a pu exécuter un grand nombre de travaux électrolytiques auxquels on avait été obligé de renoncer quand on n'avait à sa disposition que des piles.

Amené à donner son avis sur cette question, M. Bouilhet s'exprimait ainsi au Congrès de 1881 : « Pour vous montrer l'importance de la révolution industrielle accomplie par la dynamo Gramme, nous vous apportons des chiffres intéressants de prix de revient absolument certains, car ils sont basés sur une production considérable et sur des moyennes de cinq années de travail manufacturier.

« Avec la pile, le kilogramme d'argent coûtait 3,87 francs de frais de courant galvanique.

« Avec la dynamo Gramme, en comptant la valeur de la force motrice, l'intérêt du capital et l'amortissement du matériel, le prix du dépôt de l'argent est réduit à 0,94 franc le kilogramme.

« Cette économie paraît insignifiante lorsqu'elle s'applique à un métal précieux comme l'or ou l'argent, dont la valeur intrinsèque est considérable ; mais elle est importante lorsqu'il s'agit du dépôt électro-chimique d'un métal usuel et à bas prix comme le cuivre, l'étain, le fer et le nickel. »

DEUXIÈME PARTIE

REVÊTEMENTS MÉTALLIQUES

CHAPITRE V

NICKELAGE

Qualités d'un bon nickelage. — Un bon nickelage doit être blanc et solide. Ces qualités dépendent des trois conditions suivantes : 1^o préparation rationnelle des bains et pureté du sel de nickel employé ; 2^o intensité et force électromotrice convenables du courant électrique ; 3^o traitement judicieux des objets à nickeler avant, pendant et après l'immersion dans le bain chimique.

Dans l'étude qui va suivre, nous avons pris pour guide les travaux des meilleurs praticiens connus, et notamment ceux de MM. Pérille, Gaiffe et Roseleur, de Paris ; Urquhart et Elmore, de Londres ; Watt, de New-York ; Pfanhauser, de Vienne ; Neumann, Schwarz et Weill, de Fribourg, etc.

Nous n'avons voulu omettre aucune prescription intéressante, quel qu'en soit le pays de provenance, estimant que le travail bien exécuté n'est le privilège d'aucune nation, mais qu'il y a pour le nickelage, comme pour toutes les autres industries, d'excellentes méthodes à recueillir partout.

Préparation du bain de nickelage. — La pureté du sel de nickel est une condition primordiale pour la préparation d'un bain donnant de bons dépôts. Il est difficile de préparer des sels de nickel

tout à fait exempts de corps étrangers, tels que le cuivre, l'arsenic, le cobalt, etc. ; mais il en existe, et l'opérateur ne doit pas s'arrêter au bon marché ; dans cette acquisition, il doit s'adresser à une maison de confiance, et, au moindre trouble dans la blancheur ou dans la solidité du dépôt, faire analyser par un chimiste ses sels et ses acides.

L'eau a elle-même une grande importance pour une réussite complète ; elle doit donc être choisie avec discernement. Les eaux de rivières, de sources, de puits, sont très souvent défectueuses, parce qu'elles contiennent en dissolution du fer, de l'iode, des sulfates et des carbonates de chaux, etc. ; le mieux est de n'employer que de l'eau distillée. Si les bains sont grands et la dépense relative à l'eau distillée exagérée, on peut conseiller l'eau de pluie, mais alors il faut recommander de rejeter celle qui tombe au début, parce qu'elle est souillée par la poussière des toits. L'eau ainsi recueillie doit être conservée dans des récipients de verre, de grès, ou simplement dans des bacs en bois blanc (les bacs en chêne ne sont pas convenables).

Les proportions des sels contenus dans le bain doivent être suivies rigoureusement, si l'on veut se rendre bien compte des avantages d'une formule déterminée. Un bain pauvre est rapidement épuisé, tandis qu'un bain trop concentré donne lieu à des cristallisations irrégulières et de sombres colorations.

En principe, les sels ajoutés à une solution pour la rendre plus active ne doivent pas décomposer le sel de nickel ; ils ne doivent pas contenir de métaux étrangers et autant que possible être neutres.

Il existe un grand nombre de formules pour la composition des bains de nickel. Le tableau page 59 en donne quelques-unes, avec leur mode de préparation et le nom des personnes qui les préconisent.

M. Adams a le premier indiqué l'emploi de bains contenant du chlorure double de nickel et d'ammonium ou du sulfate double de nickel et d'ammonium. Ses brevets datent de 1869 ; ils revendiquent les deux préparations suivantes, qui sont aujourd'hui le plus en usage dans tous les pays.

1° *Chlorure*. Prendre 135 grammes de nickel pur, les dissoudre

BAINS DE NICKEL

Nos	FORMULES	PRÉPARATION	OPÉRATEURS
1	Sulfate double de nickel et d'ammoniaque. 1 kilogr. Eau distillée. 40 litres.	Faire dissoudre à saturation, dans de l'eau distillée chaude, du sulfate double de nickel et d'ammoniaque exempts d'oxydes de métaux alcalins et alcalino-terreux et filtrer après refroidissement.	ISAAC ADAMS GAIFFE ELMORE
2	Sulfate double de nickel et d'ammoniaque. 0 ^k 400 Carbonate d'ammoniaque 0,300 Eau distillée 40 litres.	Dissoudre séparément les deux sels à chaud dans une partie d'eau. Verser peu à peu la solution de carbonate d'ammoniaque dans celle qui contient le nickel en ayant soin de ne pas dépasser la neutralisation (ce que l'on reconnaît lorsque le papier bleu de tournesol ne rougit pas sensiblement).	ROSELEUR
3	Sulfate, azotate ou chlorure de nickel. 4 partie. Bisulfite de soude (sans odeur). 1 — Eau distillée 20 —	Même préparation que ci-dessus. Les formules 3 et 4 sont données par un industriel qui fait autorité.	PFANHAUSER
4	Sulfate, azotate ou chlorure de nickel. 1 — Sel ammoniac pur cristallisé. 1 — Eau distillée 20 —	A ce titre nous les publions sans modifications en faisant seulement remarquer que l'indication de sulfate, d'azotate ou de chlorure de nickel ne saurait être absolument exacte, car la proportion en nickel est notablement différente dans ces trois sels.	Id.
5	Sulfate d'oxydure de nickel. 2 kilogr. Chlorure d'ammonium. 1 — Acide citrique. 0 ^k 100 Eau distillée 50 litres.	Chauffer le tout à l'ébullition, puis essayer au tournesol. Si celui-ci devient très rouge, ajouter de l'ammoniaque aussi pure et aussi concentrée que possible jusqu'à ce qu'on arrive à la neutralité.	JULIUS WEISS
6	Azotate d'oxydure de nickel 4 parties. Solution d'ammoniaque caustique 4 — Sulfite acide de soude. 50 — Eau distillée 450 —	Faire dissoudre le bisulfite dans l'eau, l'azotate d'oxydure de nickel dans l'ammoniaque et mélanger les deux solutions.	G. BODEN

dans l'acide chlorhydrique, en évitant qu'il y ait excès d'acide et en chauffant doucement. La dissolution effectuée, ajouter 2,25 litres d'eau froide; puis verser graduellement de l'ammoniaque jusqu'à ce que la solution soit neutre au papier réactif. Dissoudre, d'autre part, 70 grammes de sel ammoniac dans l'eau et les mêler à la première solution. Ajouter de l'eau froide pour faire 10 litres.

2° *Sulfate*. Dissoudre 135 grammes de nickel pur dans de l'acide sulfurique additionné de deux fois son poids d'eau et chauffer jusqu'à dissolution complète. Ajouter de l'eau et neutraliser la liqueur par l'ammoniaque. Prendre 70 grammes de carbonate d'ammoniaque et dissoudre; ajouter avec soin l'acide sulfurique jusqu'à ce que la solution devienne neutre. Mélanger le sulfate d'ammoniaque au sulfate de nickel et ajouter de l'eau froide pour faire 10 litres. Dans les deux cas, filtrer les liqueurs ou les décanter après repos.

Les diverses formules que nous venons d'indiquer sont principalement basées sur l'emploi d'un sel double de nickel et d'ammoniaque indiqué par Adams; il est vrai que MM. Becquerel et Ruolz avaient, bien antérieurement à 1869, indiqué les bains ammoniacaux, mais ce qui a fait le succès des procédés Adams, c'est surtout l'emploi des bains neutres.

M. Adams attribuait le bon dépôt du nickel à l'absence de potasse ou de soude, tandis qu'en réalité on peut obtenir d'excellents dépôts dans les bains ammoniacaux contenant des sels de potasse ou de soude.

« Le dépôt de nickel n'est beau et résistant, disait M. Bouilhet au Congrès des électriciens, que s'il est déposé dans un bain neutre ou presque neutre. Dès que l'ammoniaque est à l'état libre dans un bain ammoniacal, le dépôt devient grisâtre et cassant. Si l'on évite son dégagement, le dépôt reste homogène et brillant. La présence de la soude ou de la potasse produit le même effet; mais à l'état de sels neutres, ils sont sans influence sur le dépôt. »

Pour le travail des pièces d'orfèvrerie ou des instruments de physique, on devra essayer diverses compositions de bains et s'arrêter à celle qui donnera le meilleur résultat. Un bain de nickel alcalin donne toujours des dépôts plus ou moins foncés, tandis qu'un très minime excès d'acide développe une belle couleur

blanche. Au lieu d'acide citrique indiqué dans la formule n° 5, beaucoup de grands établissements font usage d'acide chlorhydrique chimiquement pur, parce que son prix est moins élevé ; le résultat n'est pas sensiblement modifié ; cependant nous croyons préférable de ne pas opérer ce changement et de s'en tenir à l'acide citrique qui est plus facile à manipuler que l'acide chlorhydrique.

Pour la quincaillerie et les pièces mécaniques, nous conseillons de suivre les indications suivantes qui, depuis plusieurs années, ont assuré le succès des produits fabriqués par M. Pérille :

Prendre 80 grammes de sulfate de nickel double ammoniacal pour chaque litre d'eau distillée. Opérer cette dissolution dans un vase émaillé, et, dès que l'eau est en ébullition, introduire le sulfate de nickel. Filtrer ensuite en versant dans la cuve, en ayant soin d'attendre le complet refroidissement si la cuve est garnie de gutta-percha.

Le bain doit marquer 6 à 8 degrés à l'aréomètre de Baumé.

Le papier de tournesol doit à peine rougir lorsqu'il est plongé dans le bain ainsi constitué.

Le *Journal des Applications électriques* préconise les deux bains suivants, surtout le second qui donne, paraît-il, d'excellents résultats :

1° Sulfate de nickel pur	1 kg.
Tartrate d'ammoniaque neutre.	0,725
Acide tannique à l'éther.	0,005
Eau.	20 litres.

Préparation. — Le tartrate neutre d'ammoniaque s'obtient en saturant une dissolution d'acide tartrique par de l'ammoniaque ; de même le sulfate de nickel doit être neutre exactement. Dans ces conditions, on fait dissoudre le tout dans trois ou quatre litres d'eau, et on fait bouillir pendant un quart d'heure environ ; on ajoute ensuite le complément d'eau pour faire vingt litres et on filtre.

2° Eau	10 litres
Sulfate double de nickel et d'ammoniaque.	650 grammes.
Sulfate de nickel pur.	350 —

Ce dernier sel, étant plus soluble que le premier, permet de faire un bain plus concentré et dans une certaine mesure, le

dépôt est d'autant plus blanc que le bain est plus riche en nickel. La dissolution se fait beaucoup plus rapidement lorsqu'on emploie de l'eau chaude. On neutralise le bain de manière à ne lui laisser qu'une légère réaction acide ; cette neutralisation s'opère avec de l'ammoniaque liquide, mais de préférence dans les bains neufs, afin de les rendre plus conducteurs, avec des sels ammoniacaux purs, tels que le carbonate ou le chlorhydrate d'ammoniaque. Pour cette opération, on se sert, comme indicateur, de papier de tournesol, et si on avait dépassé le point voulu, on le ramène en ajoutant une dissolution d'acide citrique ou tartrique.

Bain Powell. — M. Powell de Cincinnati n'emploie pas de sels doubles ; il se sert de sels simples en ajoutant à sa solution une certaine quantité d'acide benzoïque.

Voici deux de ses formules :

1° Sulfate de nickel.	270 grammes.
Citrate de nickel.	200 —
Acide benzoïque.	70 —
Eau distillée.	40 litres.
2° Chlorure de nickel.	140 grammes.
Citrate de nickel.	140 —
Acétate de nickel	140 —
Phosphate de nickel	140 —
Acide benzoïque.	70 —
Eau distillée.	10 litres.

L'acide benzoïque étant peu soluble dans l'eau, il faut chauffer les sels de nickel dans l'eau et, lorsque le liquide est en ébullition, ajouter l'acide, qui se combine mieux avec le mélange qu'avec l'eau seule.

Nous pourrions multiplier les formules, mais cela rendrait l'opérateur perplexe et l'empêcherait peut-être de réussir avant de longs tâtonnements. Nous préférons lui rappeler que ce n'est ni la recette, ni le bain seul qui donnent de bons résultats, mais bien le travail consciencieux du nickleur, la pureté des produits chimiques, la surveillance du courant électrique, l'entretien du matériel en bon état et surtout une propreté minutieuse.

Contrairement à presque toutes les autres solutions galvanoplastiques, telles que celles d'or, d'argent, de cuivre ou de laiton,

lesquelles contiennent du cyanure de potassium, il faut, dans un bain de nickel, s'abstenir soigneusement de ce sel.

Après un certain temps d'emploi, les bains de nickel s'altèrent suivant les anodes employées et deviennent soit alcalins, soit acides. Au début, nous préférons les solutions ayant une réaction très légèrement acide, ce dont on peut s'assurer avec le papier de tournesol bleu qui doit prendre une coloration un peu violet-rouge ¹.

Lorsque la solution devient trop alcaline ou trop ammoniacale, il se produit une boue d'un jaune verdâtre qui trouble le bain et donne aux pièces une apparence également jaunâtre désagréable. Dans le cas contraire, lorsque la solution devient trop acide, le dépôt conserve sa blancheur, mais il adhère mal, se boursoufle et s'exfolie.

Pour éviter ces ennuis, un bon opérateur doit essayer ses bains chaque matin avant de s'en servir, et, s'il y a lieu, les ramener à l'état de légère acidité que nous recommandons.

Si la solution n'atteignait pas la concentration de 8 degrés indiquée plus haut, le dépôt s'effectuerait trop lentement; si elle était supérieure à 10 degrés, les sels de nickel cristalliseraient, et les cristaux d'un vert émeraude se déposeraient sur les parois du bain et sur les anodes.

Nous ferons aussi une recommandation relative à la chaleur des bains, et nous engagerons le nicketeur à veiller à ce que ses solutions conservent une température sinon uniforme, du moins assez élevée en hiver, aussi bien le jour que la nuit. La main plongée dans le bain ne doit pas sentir d'impression de froid. Si, par raison d'économie, on ne veut pas chauffer le local la nuit, on fera bien, le lendemain matin, au moment de l'allumage des foyers, de faire chauffer à ébullition une partie de la solution et de la renverser sur le reste de manière à élever la température du bain plus rapidement que ne le ferait l'air ambiant. Dans les

¹ Le papier de tournesol, servant continuellement dans la préparation des bains, doit toujours être en état propice pour remplir ses fonctions. Il faut le conserver dans un verre clos, en séparant le rouge du bleu; sans cette précaution, les vapeurs qui se dégagent toujours dans les établissements de galvanoplastie le mettraient hors de service.

grands établissements où la vapeur sert au chauffage général, on aura soin de ne pas introduire dans les cuves des tuyaux en fer ou en plomb, mais bien des tuyaux en poterie afin de ne pas souiller et altérer les solutions de nickel.

Bains auxiliaires. — Les bains dont nous venons de parler sont ceux dans lesquels s'opère le travail électrolytique; l'industrie du nickelage en exige d'autres pour la préparation des pièces, que nous nommerons *bains auxiliaires* et que nous décrirons avant d'énumérer les opérations qui précèdent le revêtement proprement dit.

Bain de décapage. — Ce bain, qui sert surtout pour la fonte brute, est composé d'une solution d'un quart de litre d'acide sulfurique dans dix litres d'eau chaude.

Bain de potasse. — La composition du bain de potasse est à peu près uniforme dans toutes les usines; elle consiste dans dix litres d'eau par kilogramme de potasse d'Amérique. Comme il est nécessaire d'employer cette solution à chaud, il conviendra de disposer au fond de la cuve un serpentín en fer dans lequel circulera de la vapeur.

Bain de cyanure. — Le bain de cyanure contient une solution de cyanure de potassium dans la proportion de 500 grammes de cyanure pour 10 litres d'eau. Ce bain est employé pour enlever les moindres taches d'oxyde qui ont pu se former sur les pièces de laiton ou de cuivre après qu'elles ont été nettoyées. Dans le nickelage, ce bain a une grande importance, d'autant plus que la solution de nickel, contrairement aux solutions ordinaires de cyanure d'argent, n'exerce aucune action dissolvante sur les surfaces oxydées.

Bain de blanc. — Pour remplacer le bain précédent, qui est cher et présente quelque danger, M. Pérille conseille l'emploi d'un bain composé de deux litres d'acide sulfurique, d'un litre d'acide nitrique, d'un décilitre de suie calcinée et d'un décilitre de sel gris.

Pour le préparer, il faut mettre dans un vase en grès l'acide nitrique, puis l'acide sulfurique, puis la suie et finalement le sel; remuer le tout doucement en ayant soin d'éviter de respirer les

vapeurs qui se dégagent et surtout les projections au visage résultant du bouillonnement amené par l'ébullition du mélange.

Il ne faut se servir du bain de blanc que six heures après sa préparation et avoir soin d'y ajouter tous les huit jours un peu des quatre substances qui le constituent.

Bain d'acide chlorhydrique. — Au lieu de cyanure de potassium, lorsqu'il s'agit de pièces de fer ou d'acier, on fera usage d'une solution d'acide chlorhydrique : une partie d'acide pour cinq parties d'eau en volume.

Bain de cuivre au trempé. — Ce bain, usité pour donner à certaines pièces un premier revêtement métallique avant le nickelage, est composé de :

Sulfate de cuivre.	100 grammes.
Acide sulfurique	100 —
Eau distillée.	10 litres.

Faire fondre le sulfate dans l'eau chaude et verser l'acide.

Bain de cuivrage pour le zinc. — Ce bain est composé de la manière suivante :

Acétate de cuivre cristallisé	200 grammes.
Carbonate de soude	200 —
Bisulfite de soude cristallisé.	200 —
Cyanure de potassium	300 —
Eau distillée.	10 litres.

Faire bouillir énergiquement le bain fraîchement préparé, avant son emploi.

Préparation des pièces à nickeler. — Avant leur mise au bain électrolytique, les pièces doivent être préparées avec le plus grand soin ; c'est de cette préparation préliminaire que dépend généralement le succès final, et nous insistons d'autant plus sur cette partie du travail que nous l'avons vue souvent négligée par les débutants.

Ici, comme dans toutes les autres opérations galvanoplastiques, chaque pays, et souvent même chaque industriel, a sa méthode personnelle. Ces méthodes ne diffèrent d'ailleurs que dans certains détails et peuvent être combinées à volonté par l'opérateur suivant

le genre de pièces en œuvre et le degré de perfection qu'il désire obtenir.

Voici les indications formulées par quelques praticiens :

Méthode de M. Watt. — Toutes les pièces à nickeler doivent être préalablement passées dans une solution bouillante de potasse caustique. Cette solution s'affaiblissant, il faut l'entretenir continuellement ou prolonger la durée de l'immersion des pièces. L'acier, le fer, le laiton peuvent y rester jusqu'au moment où on les brosse avec de la pierre ponce avant de les mettre au bain. L'étain, le métal anglais, les pièces avec soudures à l'étain ne doivent rester que quelques minutes parce que la potasse attaque le métal.

Les pièces doivent être polies avant la mise au bain, parce qu'il est ensuite beaucoup plus facile de polir la surface nickelée.

On emploie pour cela un cylindre revêtu de peau tannée de morse ou de cuir de collier de bœuf, etc., et du sable très fin. Puis la pièce est passée à un second polissoir et enfin terminée avec de la chaux vive finement pulvérisée. Pour l'acier et le fer, on emploie une petite meule en émeri ou en cuir chargé de poudre d'émeri et d'huile, et l'on achève comme il est dit ci-dessus.

Le laiton, après polissage, doit être mis quelques instants au bain de potasse ; puis on le plonge dans une solution modérément concentrée de cyanure de potassium, et après un bon rinçage, on le frotte avec une brosse dure et de la pierre ponce ou de la brique en poudre fine. On lave encore, puis on replonge la pièce dans le cyanure de potassium, on relave à l'eau, et l'on met au bain. On s'assure que la pièce se couvre immédiatement après l'immersion ; c'est une condition essentielle de réussite. Pendant les manipulations, il faut éviter de toucher la pièce avec les doigts et se servir d'un chiffon mouillé.

Méthode indiquée par M. Pfanhauser. — Les industriels qui n'ont pas encore fait de galvanoplastie croient volontiers que les surfaces métalliques et rugueuses deviennent polies après le revêtement. M. Pfanhauser, grand partisan des dépôts de nickel, combat d'abord cette opinion, afin de ne pas faire éprouver de désillusion aux débutants, et il dit avec raison que l'aspect final de l'objet

dépend uniquement de son degré de poli avant la mise au bain. S'il est mat, rugueux ou clair, il sortira mat, rugueux ou clair. Il est donc essentiel de donner préalablement aux pièces l'aspect qu'on leur désire après l'immersion, afin qu'elles n'aient besoin ensuite que d'un simple nettoyage pour être livrées au commerce.

Les polisseurs viennois, qui sont réputés pour le fini de leur travail, emploient, dans la première opération, des disques en bois de tilleul garnis de cuir et enduits de glu qu'ils saupoudrent avec de la poudre à polir. Pour le polissage fin, ils se servent de disques formés de plusieurs épaisseurs de drap enduit d'huile stéarique et saupoudré de chaux réduite en farine impalpable. La rotation des disques atteint 3 000 tours par minute, et comme ceux-ci ont un diamètre d'environ 30 centimètres, il en résulte une vitesse d'environ 50 mètres par seconde au contact des pièces et des brosses.

Les objets en laiton, en bronze ou en cuivre sont d'abord polis puis dégraissés dans une lessive bouillante de soude caustique. Il faut avoir soin d'entourer les objets par un fil de cuivre permettant de les manipuler sans les toucher avec les doigts, ce qui les graisserait immédiatement. On les plonge ensuite dans de l'eau pure bouillante, on les rince et on les brosse finalement dans de l'eau froide jusqu'à ce que le dégraissage soit bien complet.

Cette opération peut également se faire à froid en lavant et en brossant avec de la bouillie de chaux.

Après le dégraissage, il faut tenir les objets pendant un temps très court dans une solution tiède de cyanure de potassium, afin d'éliminer l'oxydation qui s'est produite sur la surface du métal. Il ne reste plus qu'à les laver dans plusieurs eaux propres pour que les pièces soient convenablement disposées à recevoir le dépôt de nickel. M. Pfanhauser recommande d'une manière toute spéciale de ne pas laisser sécher les objets à l'air; dès que leur préparation est terminée, il faut les mettre dans le bain.

Lorsqu'on traite des objets en fer, en fonte ou en acier, il est bon de les soumettre après dégraissage à un léger décapage. Il suffit pour cela de les tremper dans le bain d'acide sulfurique étendu et de les rincer à l'eau pure, avant de les introduire dans

la solution de cyanure de potassium qui doit toujours précéder la mise au bain.

Méthode recommandée par M. Julius Weiss. — M. Weiss distingue le cas où les métaux à nickeler sont polis préalablement et le cas où ils sont à l'état brut. Dans le premier cas, le nettoyage doit, dit-il, être fait avec les plus grandes précautions, parce qu'en général le polissage est obtenu avec des disques de drap huilés et qu'il importe d'enlever tous les corps gras.

Comme moyens, M. Weiss indique, soit une lessive de soude bouillante, soit le passage à la benzine, soit enfin la lessive de soude succédant au dégraissage par la benzine. Pour dégraisser à la benzine, on se sert d'un récipient en fer pourvu d'un couvercle à fermeture hermétique (à cause de l'inflammabilité de la benzine), qu'on remplit aux trois quarts. Les objets, suspendus à des fils, y sont plongés et soumis à des agitations jusqu'à leur sortie, afin de bien dissoudre jusqu'à la moindre tache de graisse. On rince à plusieurs eaux, puis on traite séparément chaque objet avec de la chaux pulvérisée à l'aide d'une brosse et d'un peu d'eau sur un baquet plat en bois, et l'on rince à nouveau. Pour le nettoyage d'objets bruts, il suffit d'un décapage fait avec soin, d'un lavage énergique et, s'il y a lieu, d'un dégraissage à la benzine. Tout naturellement, on ne peut pas obtenir un résultat aussi satisfaisant qu'avec un polissage complet; mais il est des cas où cela n'a pas d'importance.

Méthode suivie par M. Gaiffe. — Frotter les pièces avec une brosse trempée dans une bouillie chaude de blanc d'Espagne, d'eau et de carbonate de soude. Le dégraissage est parfait lorsque les pièces se mouillent facilement à l'eau ordinaire.

Pour décaper le cuivre et ses alliages, il suffit de les tremper quelques secondes, dans un bain composé de 10 litres d'eau et 1 kilogramme d'acide azotique.

Pour les pièces brutes, il faut un bain plus énergique, composé de 2 parties d'eau, 1 partie d'acide azotique et 1 partie d'acide sulfurique.

Pour décaper le fer, l'acier et la fonte, il faut plonger les pièces dans le bain d'acide sulfurique étendu jusqu'à ce qu'elles prennent un ton gris uniforme. On les frotte ensuite avec de la poudre de

pierre ponce mouillée, qui met le métal à nu. Quand les pièces sont brutes, elle doivent séjourner quatre heures dans le bain de décapage, puis être frottées avec de la poudre de grès bien

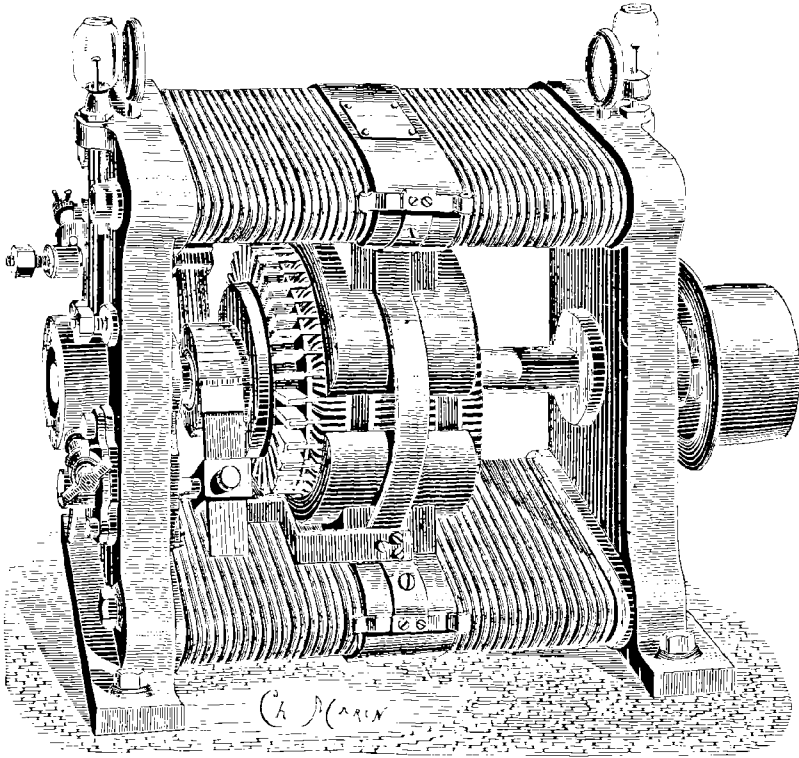


Fig. 4. — Dynamo Gramme employée par M. Pérille.

tamisée et mouillée. On recommence les deux opérations jusqu'à disparition complète de la couche d'oxyde.

Tout ceci n'est pas compliqué et, pour quiconque connaît l'excellence des produits de M. Gaiffe, il paraîtra inutile de chercher des procédés plus perfectionnés.

Opérations effectuées par M. Pérille. — M. Pérille traite spécialement des objets en acier poli, en fonte ordinaire polie et en fonte malléable polie. Il se sert d'une dynamo Gramme du type représenté figure 4.

Son atelier est disposé comme l'indique la figure 5. Les manipulations qui précèdent la mise au bain sont les suivantes :

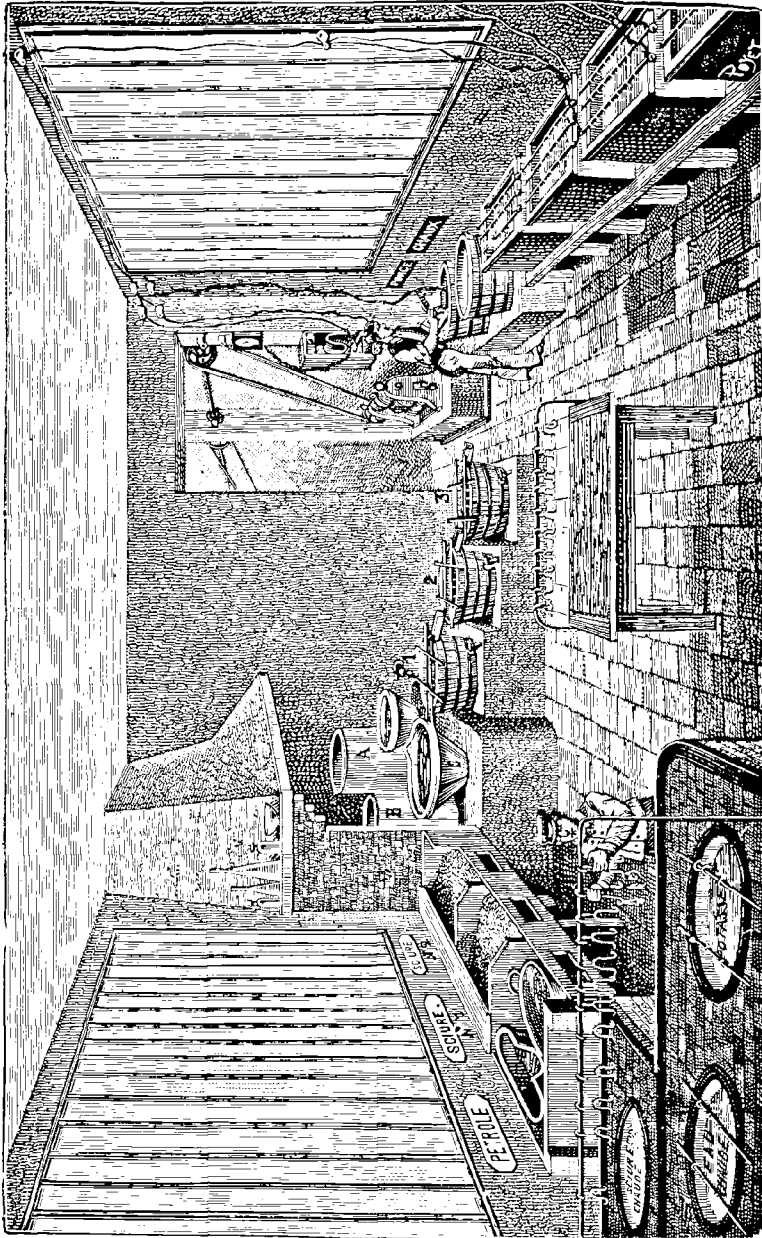


Fig. 5. — Atelier de M. Pérille.

1° Brosser les pièces au pétrole, à l'essence de térébenthine ou à la benzine, puis essuyer dans la sciure des plates-formes de gauche 1 et 2 ;

2° Accrocher les pièces séparément et les plonger dans un bain de potasse d'Amérique en ébullition, pendant 15 minutes environ, puis bien rincer au baquet n° 3 ;

3° Brosser légèrement les pièces sur toutes leurs faces dans de la chaux vive liquide, puis bien rincer aux baquets 3 et 2 ;

4° Brosser légèrement les pièces avec de la pierre ponce en poudre presque liquide, puis rincer aux baquets 3, 2 et 1 et secouer pour égoutter, en tenant toujours les pièces par les crochets ;

5° Tremper vivement au bain de blanc, de manière que la pièce ne séjourne dans ce bain qu'une ou deux secondes ; puis, rincer aux baquets 2 et 1 et bien secouer.

M. Pérille prépare les pièces de cuivre comme celles de fonte et d'acier, avec les petites variantes suivantes :

1° Ne laisser les pièces dans la potasse que quelques minutes ;

2° Ne pas poncer les pièces susceptibles d'être dépolies ou rayées par la pierre ponce ou par la brosse à poncer ;

3° Dans le cas où les pièces sont à peine polies, les passer rapidement dans l'acide nitrique pur et de là les tremper au bain de blanc. On obtient, par l'acide, un décapage mat que le bain de blanc fait briller.

Pour les pièces de fonte à l'état brut, n'ayant reçu aucun poli, M. Pérille conseille quelques opérations particulières qui lui ont donné des résultats fort satisfaisants. En voici le résumé :

1° Plonger les pièces dans un bain de décapage ordinaire pour blanchir la fonte et passer à l'eau ;

2° Présenter les pièces à une brosse en fer circulaire montée sur deux pointes et animée d'un mouvement rapide (environ douze cents tours par minute), et employer de la ponce liquide au contact pour bien nettoyer la pièce. Rincer, comme il est indiqué, après chaque manipulation ;

3° Passer les pièces dans un bain de cuivre au trempé, afin de les mettre immédiatement à l'abri de l'influence atmosphérique ; sécher ensuite, en passant à l'eau chaude et à la sciure chaude.

Cette dernière opération n'est pas d'une absolue nécessité; cependant nous la conseillons, parce qu'elle coûte peu, qu'elle est rapidement faite et qu'elle empêche l'oxydation de se produire sur les pièces qui viennent d'être décapées et nettoyées.

Méthode indiquée par M. Elmore. — M. Elmore insiste sur un polissage préalable, aussi parfait que possible, et il conseille l'emploi de poulies garnies de cuir de buffle avec de la chaux de Sheffield, de l'huile et du tripoli pour commencer l'opération. Pour enlever les traces de la lime ou des bosses, il recommande l'usage du sable de Trent ou du sable de verrier. Quand la surface a été adoucie au moyen de disques tournants ainsi couverts de sable, la pièce est brossée, puis passée à la chaux vive finement pulvérisée. Les objets en laiton, en cuivre et en métal anglais sont achevés par une brosse circulaire composée d'un grand nombre de rondelles de calicot serrées par des disques de cuir et retenues par des vis. Les objets en acier sont adoucis au moyen de roues en émeri d'abord, puis par l'emploi du sable saupoudré sur des disques de cuir.

Avant la mise au bain, M. Elmore commence par mettre les pièces de cuivre ou de laiton dans un bain chaud de potasse, puis il les rince, les porte dans le bain de cyanure, les rince de nouveau et les dépose dans la cuve de nettoyage. Le nettoyage doit être fait avec le plus grand soin; il est important que la main qui tient la pièce soit souvent plongée dans la pierre ponce en poudre. Le brossage avec l'eau et la pierre ponce doit être fait aussi vivement que possible, mais en prenant soin de ne laisser aucun point non touché, afin d'éviter toute solution de continuité dans le dépôt métallique.

Aussitôt nettoyée, la pièce doit être rincée pour enlever la pierre ponce, plongée dans le bain de cyanure, rincée de nouveau et portée enfin à la cuve de nickel.

M. Elmore recommande de ne pas laisser trop longtemps dans le bain de potasse les objets en métal anglais ou en potée d'étain, parce que ce bain est un dissolvant énergique de l'étain; ni de suspendre des objets en laiton sur la même tringle que des objets de métal anglais dans ledit bain de potasse, car la solution alcaline peut se charger d'étain et en déposer sur le laiton.

Les pièces de fonte doivent être rincées à l'eau froide à leur sortie du bain de potasse, placées ensuite dans le bain de décapage d'acide sulfurique étendu, pendant un temps variant de vingt minutes à une heure, puis rincées de nouveau, nettoyées au sable et à l'eau avec une brosse très dure, plongées dans le bain d'acide chlorhydrique et rincées.

Bien que la fonte, le fer et l'acier puissent être nickelés directement, il y a avantage, d'après M. Elmore, à les revêtir préalablement d'une mince couche de cuivre, parce que le nickel adhère mieux au cuivre qu'au fer, et que les défauts de nettoyage sont plus faciles à reconnaître, sur une surface cuivrée, que sur une surface nue de fonte ou de fer.

La composition des bains connue, le mode de préparation des pièces élucidé, il convient de rechercher les meilleures conditions à remplir dans l'opération électrolytique proprement dite, et d'examiner successivement les qualités que doivent posséder les anodes, les cuves, le courant électrique, etc.

Nature des anodes. — Quand un manufacturier installe chez lui les appareils nécessaires pour nickeler certaines pièces de sa fabrication, ce qui revient à considérer le travail du nickelage comme tout à fait secondaire par rapport à sa principale industrie, il n'a pas à rechercher l'économie de force motrice, de consommation d'acides et de la main-d'œuvre nécessaire à l'entretien de ses bains. Son seul but doit être d'avoir toujours un dépôt solide et régulier. L'économie qu'il retirerait d'une étude minutieuse de toutes les opérations du nickelage serait en réalité très faible, eu égard au prix total de l'objet ; elle compliquerait, d'autre part, son installation électrique, et finalement il n'y trouverait aucun avantage. Mais il n'en est pas de même du nickelleur à façon, qui n'a d'autre industrie que de déposer du métal sur des pièces fabriquées et vendues ailleurs et qui a des moyens d'action et un personnel apte à tirer parti de tous les progrès que la science ou la pratique suggère.

Pour celui-là, il n'est pas de petites économies dans les opérations qui se renouvellent et s'effectuent en grand : la force motrice économisée est représentée par du charbon non consommé, la

réduction de la main-d'œuvre, par un personnel moins nombreux, etc., etc. C'est surtout en vue de ce dernier consommateur que nous allons examiner la question des anodes¹, en conseillant au premier l'emploi exclusif d'anodes en nickel.

On peut utiliser, dans le nickelage, des anodes solubles ou des anodes insolubles.

Les anodes solubles doivent être en nickel chimiquement pur, en barres laminées de préférence aux plaques fondues, parce que le laminage a pour effet d'uniformiser la porosité du métal et de régulariser sa dissolution dans le bain.

Les barres laminées sont un peu moins conductrices de l'électricité, mais leur surface est toujours suffisante pour que cette petite infériorité n'ait aucune influence sensible sur la consommation du courant.

M. Pérille emploie des anodes perforées, comme le représente la figure 6, et il en obtient les avantages suivants :

Ces anodes facilitent la marche du bain et ne se désagrègent pas. Elles s'usent régulièrement et permettent d'atteindre une plus grande épaisseur de dépôt. Enfin leur usage procure une économie assez considérable sur la dépense de nickel.

M. Pérille, qui met au bain de nickel 2 000 pièces, en moyenne par jour, nous a présenté une série d'anodes ayant travaillé de 60 à 120 jours, et nous avons reconnu que seules, parmi ces anodes, les pièces perforées étaient encore en parfait état. Toutes les autres présentaient des surfaces rugueuses, irrégulières, brisées par endroits, et très inégales d'épaisseur.

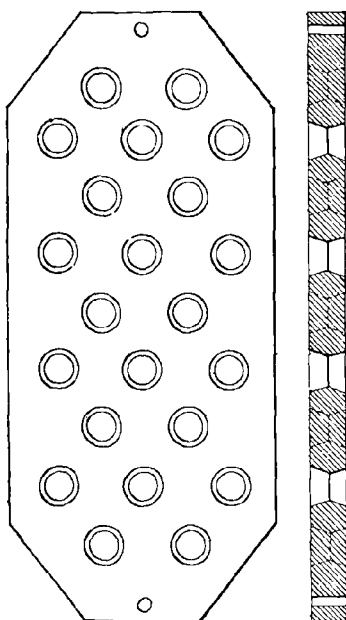


Fig. 6. — Anodes Pérille.

¹ Voir sur le même sujet l'ouvrage de M. Pfanhauser, Vienne, 1883.

Les anodes insolubles peuvent être en platine ou en charbon. En platine, elles durent toujours, mais leur prix d'achat est excessif ; en charbon, elles coûtent bon marché, mais elles se désagrègent assez vite, ce qui apporte certains troubles dans les bains et nécessite leur remplacement de temps à autre.

Voilà, en traits généraux, les qualités *constitutionnelles* des anodes en nickel, en platine et en charbon ; il reste à rechercher comment elles se comportent chimiquement et quelle est leur influence sur le courant électrique et le bain de nickel.

Il est clair, tout d'abord, que le nickelage s'opérera sur toutes les pièces déposées dans le bain avec des anodes en nickel ou avec des anodes insolubles ; mais, dans le premier cas, au fur et à mesure que le métal viendra recouvrir les pièces à revêtir, les anodes se combineront avec la solution électrolytique pour lui restituer le nickel qu'elle abandonnera, tandis que, dans le second cas, le bain s'appauvrira successivement en métal, puisque le nickel qui sera transporté par l'électrolyse sur les pièces ne sera pas remplacé. On voit tout de suite que l'énergie électrique qui, avec les anodes solubles, n'avait qu'à compenser l'action calorifique provenant du passage du courant dans les résistances de toute nature comprises dans le circuit, aura en outre, avec les anodes insolubles, à équilibrer le travail de décomposition de l'électrolyte. Cette dépense supplémentaire d'énergie électrique peut s'évaluer par le calcul, lorsqu'on connaît la chaleur de formation de l'électrolyte, ou par l'expérience, en fonctionnant tantôt avec des anodes solubles, tantôt avec des anodes insolubles et en conservant identiques, dans les deux cas, toutes les autres conditions de l'opération.

Mais l'influence de la nature des anodes se fait principalement sentir dans la constance des bains. Si l'on emploie exclusivement des plaques de nickel, la pratique a démontré que la solution devient de plus en plus alcaline. Ce fait est facile à constater à l'aide du papier de tournesol : le bain neutre ou sensiblement neutre au début colorera, au bout de peu de temps, le papier rouge en bleu, et cette coloration, qui s'accusera de plus en plus, témoigne d'un excès d'alcali. Si l'on n'y remédie pas, la solution se trouble et il se forme un précipité jaune insoluble d'oxydure

de nickel. Rien n'est d'ailleurs plus simple que de rétablir l'équilibre dans le bain en y versant un peu d'acide citrique, tout en agitant la solution et en l'éprouvant avec le papier de tournesol.

En somme, les anodes en nickel exigent moins d'énergie mécanique et sont d'un emploi facile.

En se servant d'anodes en platine ou en charbon, le nickel déposé est totalement emprunté au bain ; la solution s'appauvrit métalliquement et devient de plus en plus acide. Il se produit donc un effet contraire à celui qui résultait d'anodes solubles ; dans le dernier cas, le dépôt sera toujours bien blanc, mais il ne sera pas très adhérent et il deviendra impossible d'obtenir une couche épaisse de nickel.

Le remède à cet état de choses n'est pas difficile à trouver ; il suffit d'introduire dans le bain du carbonate d'oxydure de nickel pour que sa neutralité reparaisse ¹.

Il résulte de ce qui précède que, pour opérer tout à fait rationnellement et ne pas avoir à chaque instant le souci de neutraliser ses bains, le mieux serait d'avoir dans la même cuve une partie des anodes solubles et une partie des anodes insolubles.

Avec un assez grand nombre d'anodes, il est facile de les disposer de telle sorte que les couches acides de la solution se mélangent intimement avec les couches alcalines, par simple contact ; avec peu d'anodes, au contraire, il sera utile d'agiter de temps en temps la solution afin d'obtenir un bain régulier dans toutes ses parties. Il suffit donc de connaître la proportion exacte des deux espèces d'anodes pour supprimer les opérations de neutralisation ; le mieux est de déterminer cette proportion par des expériences directes, en commençant par établir deux fois plus d'anodes insolubles que d'anodes solubles, car c'est à peu près ce qui convient

¹ M. Pfanhäuser indique la préparation suivante pour le carbonate d'oxydure de nickel. On introduit le carbonate de nickel dans un mortier, on l'humecte d'un peu d'eau, et on l'amène à l'état de pâte qu'une addition successive d'eau réduit en coulis fluide. C'est ce coulis qu'on porte dans le bain acide en provoquant une continuelle agitation. Il faut noter que le bain en dissout exactement la quantité nécessaire pour se neutraliser. L'excès du carbonate reste intact au fond du bain où l'on peut le recueillir par décantation ou siphonnage, afin de s'en servir pour une autre neutralisation.

pour obtenir l'équilibre entre les deux perturbations que nous avons signalées.

Il ne reste donc plus qu'à choisir entre le platine et le charbon pour constituer les anodes insolubles. Le platine est excellent, mais comme nous l'avons déjà dit, son prix est si élevé que beaucoup d'industriels hésitent à en faire l'acquisition. A notre avis, un niqueleur de profession ne doit pas s'arrêter à la considération de prix ; ses frais de premier établissement intelligemment faits doivent lui éviter des frais d'entretien et des pertes de temps ; le platine a l'avantage de conserver toujours son poids et sa valeur et, en résumé, une série d'anodes en platine ne constitue pas une dépense excessive eu égard au prix de revient de l'ensemble d'une installation de nickelage.

L'emploi d'anodes en charbon présente l'inconvénient d'un entretien assez minutieux : les lames sont, à la longue, rongées par le courant ; elles s'affaiblissent, se délitent, et finalement tombent en poussière. Cette poussière trouble le bain et, en se déposant sur les objets à recouvrir, elle occasionne des taches et des rugosités de surfaces très désagréables.

Cependant les progrès récents que viennent d'accomplir des fabricants de charbons artificiels font espérer d'avoir bientôt des anodes en charbon inattaquables par le courant. Dès que le fait aura été bien constaté, l'emploi de platine comme anode insoluble n'aura plus sa raison d'être.

Les anodes solubles en nickel deviennent naturellement de plus en plus minces ; il ne faut pas attendre pour les remplacer qu'elles soient réduites en fragments impalpables ; on courrait le risque d'arrêter une opération en plein fonctionnement, ce qui est toujours nuisible au revêtement.

Remarques. — Pour suspendre les anodes dans le bain, il faut les attacher avec des fils de nickel de 2 millimètres environ de diamètre terminés en forme de crochets ; si l'on se servait de fils de cuivre, il faudrait avoir soin de ne pas introduire complètement les anodes dans le liquide, sans cela la partie de l'attache qui plongerait dans le bain serait dissoute en même temps que l'anode.

Les cuves doivent avoir une hauteur telle que les objets à nickeler, entièrement plongés, n'atteignent au maximum qu'aux deux tiers de la profondeur.

En principe, on ne doit jamais introduire les objets dans le bain sans faire passer en même temps le courant électrique, car autrement la surface des objets serait légèrement attaquée par le bain, et il se produirait une oxydation qui empêcherait la réunion intime du revêtement et du métal sous-jacent.

Il est bien connu que le bain de nickel, avec anodes solubles et pièces en fer, par exemple, développe un courant secondaire qui marche en sens inverse et qui diminue la force du courant principal ; il peut même arriver que l'action de ce dernier soit contrebalancée, détruite et renversée par la polarisation, ce qui interrompt le dépôt du nickel ou le détruit ; il est donc utile d'avoir à sa disposition une force électromotrice suffisante et de veiller à ce que l'opération marche constamment dans le même sens.

Pour cela, il faut toujours mettre un galvanomètre dans le circuit ; c'est la seule manière de savoir ce qui se passe réellement dans un bain. Avec cet instrument on évitera non seulement le désagrément d'un renversement de courant, mais encore l'irrégularité dans l'épaisseur du dépôt. Au début, on observera la position de l'aiguille lorsque tout fonctionnera bien, et l'on réglera le courant de telle sorte que cette position ne soit pas sensiblement modifiée pendant toute l'opération.

Les anodes et les pièces à nickeler ne doivent pas être trop rapprochées dans le bain. La distance à observer varie avec les profils des pièces : lorsque les surfaces sont à peu près plates, 10 centimètres d'écart suffisent ; lorsqu'il s'agit de pièces ayant des cavités profondes et des reliefs relativement grands, il faut laisser 15, 20 et même 30 centimètres entre l'anode et l'objet à nickeler.

Surface des anodes. — Certains praticiens recommandent pour les anodes la même surface que les pièces à revêtir, d'autres insistent pour l'emploi d'anodes beaucoup plus grandes. Ces derniers ont raison surtout lorsqu'il s'agit d'une petite installation où le nombre et la surface des pièces à nickeler sont très irréguliers.

liers. Contrairement aux solutions d'or et d'argent, les solutions de nickel ne dissolvent pas facilement les anodes, et si l'on n'emploie pas une très large surface d'anodes, le dépôt se localise et sa couleur est terne.

Si l'on doit agir sur de grands objets sphériques ou cylindriques, il est convenable de disposer une série d'anodes reliées entre elles autour des surfaces à nickeler afin que le dépôt soit homogène sur toutes les parties où il s'opère. Quand on fait usage de piles pour produire le courant électrique, il faut, autant que possible, que la surface totale des objets suspendus dans le bain soit approximativement égale à la surface du zinc des éléments employés.

M. Sprague indique comme maximum 85 décimètres carrés de surface d'anode pour 100 litres de solution de nickel. M. Pérille ne dépasse pas, en pratique, 40 décimètres carrés d'anodes pour le même volume de bain.

Conduite de l'opération. — Avant de nous occuper de la conduite de l'opération électrolytique, nous ferons une dernière recommandation aux praticiens. Dès que les pièces ont été plongées dans le bain de potasse, il ne faut plus les toucher avec la main. Un crochet disposé *ad hoc* et les fils de cuivre qui entourent les pièces permettent de les retourner, de les déplacer, de les suspendre, etc. Ce n'est qu'après la sortie du bain, alors qu'elles ont été passées à la sciure chaude, que l'on pourra les toucher impunément. En opérant autrement, il sera matériellement impossible d'obtenir des pièces sans tache, car la main la plus propre laisse toujours une légère tache grasseuse.

Les pièces sont suspendues dans le bain au moyen du fil de cuivre qui les entourait lors de leur nettoyage, les anodes sont également mises en place, et comme nous l'avons déjà dit, le courant passe au même moment. Pour avoir de bons contacts¹, on

¹. Nous considérons comme essentielle l'obtention de bons contacts depuis les piles ou les machines, jusqu'aux pièces plongées dans le bain. Le circuit ne doit avoir aucune résistance anormale ; lorsque certaines parties des conducteurs ne font pas corps ensemble, il est nécessaire de tenir les contacts en parfait état de propreté, et de bien s'assurer qu'il n'y a aucune trace d'oxyde ou de poussière entre les barres, les triangles et les crochets de suspension. Cette précaution est trop souvent négligée c'est la cause de beaucoup d'insuccès.

dispose parallèlement, sur les parois des cuves, quatre barres de cuivre, deux sur lesquelles viennent s'appuyer toutes les tringles qui portent les pièces à nickeler qui sont reliées au pôle négatif de ladite source d'électricité (fig. 7).

M. Watt recommande d'augmenter autant que possible les fils de suspension lorsqu'on doit recouvrir les pièces de plomb, d'étain et même de fonte de fer. Le même auteur conseille de nettoyer

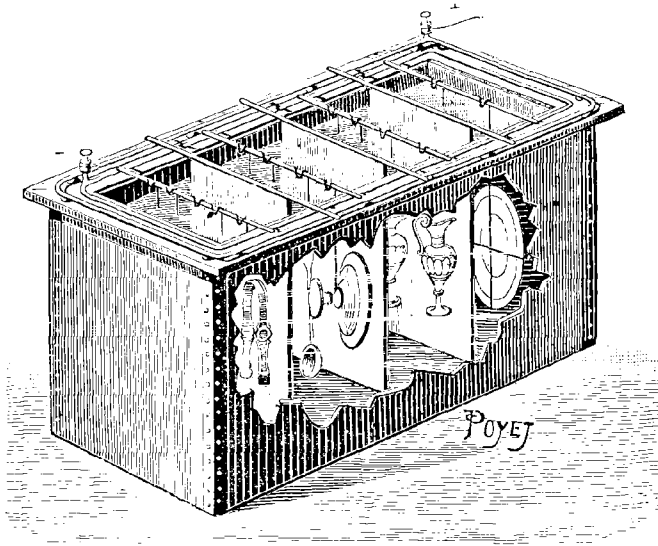


Fig. 7. — Dispositions des anodes et des cathodes.

ces fils après chaque opération en se basant sur les considérations suivantes :

Après que les fils de suspension ont été employés une ou deux fois (surtout lorsqu'on a déposé une forte couche sur l'objet suspendu), le nickel cristallin, déposé sur la surface non préparée du fil, rendra celui-ci très fragile, le métal déposé formant autour du fil une enveloppe tubulaire, qu'on peut casser très facilement. Des fils qui ont été employés ainsi plusieurs fois cessent de convenir pour cet usage, puisqu'ils deviennent de plus en plus cassants et de moins en moins malléables. Pour les rendre aptes à un nouveau service, il suffit de les débarrasser du nickel qui les recouvre et de les recuire ; on arrive à enlever le nickel en trem-

pant les fils dans une solution composée de deux parties d'acide nitrique, une partie d'acide sulfurique, et quatre parties d'eau.

Plusieurs auteurs conseillent d'envoyer un courant énergique au début pour mieux faire adhérer le nickel sur les objets à recouvrir ; cette action vigoureuse doit cesser dès que la surface est complètement blanchie. Le débit électrique est alors ralenti et se continue jusqu'à ce qu'on voie à peine quelques bulles isolées de gaz remonter à la surface du bain.

Il faut laisser les objets cinq, dix, vingt, trente minutes et, au besoin, plusieurs heures dans le bain suivant l'épaisseur du dépôt que l'on veut obtenir. Pendant l'opération, on observera attentivement si le nickelage prend bien partout, si certaines places ne sont pas noirâtres ou rugueuses. Dans ce dernier cas, il faudra sortir immédiatement la pièce du bain et frotter les parties défectueuses avec de la poudre à polir ou avec des gratte-bosses à fil d'acier sur le tour ; puis ralentir le courant pour éviter que pareil fait ne se renouvelle.

Une excellente précaution est de remuer fréquemment tous les objets placés dans le bain. M. Pfanhauser voudrait que l'opérateur ne restât pas une minute en repos et qu'il fit de telle sorte que son bain fût également en agitation continuelle. C'est peut-être pousser un peu loin la recommandation ; cependant, il est facile de comprendre que la couche de liquide qui enveloppe l'objet s'affaiblit en métal et qu'elle doit être souvent remplacée par une couche fraîchement saturée. Dans une grande exploitation le mieux est de donner un mouvement continu au liquide à l'aide d'un appareil automatique.

Il arrive quelquefois qu'on doit nickeler une pièce ayant des dimensions exceptionnelles par rapport aux objets de production courante ; si les anodes sont plus petites que la pièce en question et si l'on ne peut pas s'en procurer de plus grandes, ou si cette pièce est particulièrement bosselée, il faudra maintenir une distance assez grande (30 centimètres au moins) entre elle et les anodes et surveiller l'opération avec un soin minutieux.

Si, malgré ces précautions, le nickelage ne s'effectuait pas dans le fond d'une cavité, par exemple, on introduirait une lame de

nickel ou simplement de charbon en communication avec le pôle positif, dans l'intérieur de cette cavité.

Lorsqu'on traite une grande quantité d'objets à la fois, il faut veiller à ce que ces objets ne se recouvrent pas l'un l'autre dans le bain et à ce qu'ils soient répartis régulièrement entre les anodes.

En raison de la faible conductibilité des solutions de nickel comparée à celle des bains d'or et d'argent, il est nécessaire de placer les anodes de chaque côté de l'objet, sinon le dépôt ne serait que partiel. Pour la même raison, le nickel contourne mal les arêtes ; il se dépose assez facilement sur les surfaces plates, ou sur les parties à saillie, mais il se fixe plus difficilement sur les concavités, les fissures intérieures, les angles rentrants. Cette résistance au dépôt est plus manifeste dans le nickelage des pièces de fonte, où se rencontrent une foule de trous provenant des noyaux rapportés au moulage. Le seul moyen de donner une belle apparence à ces pièces, c'est de les recouvrir préalablement d'une couche métallique extraite d'un bain ayant un meilleur pouvoir conducteur que les solutions de nickel : une couche de cuivre, par exemple.

Bien qu'il soit souvent avantageux d'avoir une couche épaisse de nickel, de bons praticiens ne peuvent l'obtenir sans altérer le dépôt qui se fissure et s'exfolie en larges écailles, lorsqu'il atteint une épaisseur déterminée. Cette détérioration se produit lorsqu'on donne le dernier coup aux objets avant de les livrer, et il faut alors recommencer tout le travail ; quelquefois même on voit le nickel s'exfolier, sans qu'on y touche et sans qu'on puisse y remédier.

Il est juste d'ajouter qu'un dépôt d'une épaisseur modérée dure plusieurs années, même sur des objets d'un usage fréquent, grâce à la dureté tout à fait exceptionnelle du nickel ¹.

¹ Nous trouvons dans le *Formulaire* de M. Hospitalier, l'indication suivante pour l'obtention du nickelage à épaisseur :

Composition du bain :

Sulfate de nickel pur	1 kg.
Tartrate d'ammoniaque neutre	0 kg. 725
Acide tannique à l'éther	0 kg. 005
Eau	20 litres.

Le tartrate neutre d'ammoniaque s'obtient par saturation d'une dissolution d'acide tartrique à l'aide de l'ammoniaque ; le sulfate de nickel doit être aussi neutralisé. Dans

Il n'est cependant pas impossible d'obtenir une forte épaisseur de dépôt. Quand le bain est exactement composé, les anodes bien placées et le courant réglé convenablement, on peut déposer sans grande difficulté 2 grammes de nickel par décimètre carré, ce qui correspond à une couche d'environ un quarantième de millimètre. C'est peu, eu égard aux objets massifs d'un usage journalier; c'est bien suffisant, lorsqu'on compare ces revêtements aux dépôts d'argent, si appréciés cependant dans tous les pays. La moyenne des dépôts d'argent, chez les meilleurs orfèvres, ne dépasse pas 3 grammes par décimètre carré de surface, et, comme la densité de l'argent dépasse celle du nickel, on peut conclure de là qu'il est injuste de reprocher au nickelage son peu d'épaisseur.

La vérité est que rien n'empêche, au moyen d'opérations successives de polissage et de remise au bain, d'obtenir le nickel en couches aussi épaisses qu'on le veut; la dureté exceptionnelle du métal rend seule inutile cette suite de manipulations.

Au point de vue commercial, on peut distinguer trois sortes de produits : 1° les objets polis au brillant miroitant; 2° les objets bruts; 3° les articles de fantaisie à bon marché.

Les objets polis sont laissés sous l'action du bain avec un courant convenablement réglé, jusqu'au moment où le dépôt devient gris bleuâtre, légèrement mat; on le retire alors pour le rincer à l'eau froide, puis à l'eau bouillante, et finalement le sécher dans la sciure de bois.

Pour reconnaître si le dépôt est suffisamment solide, on n'a qu'à frotter vivement et énergiquement un angle de la pièce nickelée sur un morceau de bois blanc bien raboté, et cela jusqu'à ce que l'objet soit très chaud. Si le nickelage résiste à cette friction sans être attaqué, on peut le considérer comme excellent.

Les objets métalliques bruts, non polis, sont également laissés dans le bain jusqu'à ce qu'ils présentent un aspect mat gris

ces conditions, on fait dissoudre le tout dans 3 ou 4 litres d'eau et on fait bouillir pendant un quart d'heure environ; on ajoute ensuite le complément d'eau pour faire 20 litres, on filtre ou on décante. Ce bain se régénère indéfiniment, par addition des mêmes produits dans les mêmes proportions.

Le dépôt obtenu est très blanc, doux, homogène, et, quoique pouvant donner une très forte épaisseur, il ne produit pas de rugosités à la surface, et ne s'écaille pas, si les pièces ont été bien décapées.

bleuâtre. On s'assure de la ténacité du dépôt en grattant une partie peu en vue, avec une brosse en fil d'acier à main, ou mieux sur un tour à gratte-bosses. Pour améliorer un précipité rugueux provenant du passage d'un courant trop énergique, on peut recourir à un polissage superficiel et remettre ensuite la pièce dans le bain.

Pour les petits objets à bon marché, on les enfle les uns à la suite des autres sur un fil de cuivre, et, pour les isoler, on les sépare par de grosses perles de verre. Pendant l'opération, qui ne

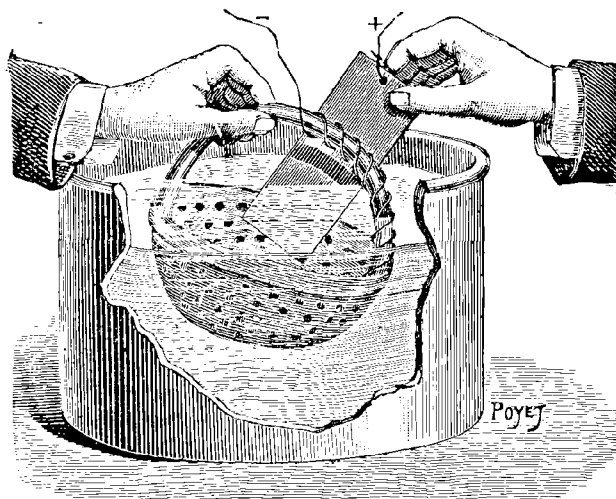


Fig. 8. — Nickelage des petites pièces.

dure que quelques minutes, on ne cesse d'agiter ces chapelets de bibelots. Lorsque les articles ont des dimensions extrêmement réduites, comme les boutons, les dés à coudre, les vis, les rivets, etc., on les place dans une passoire en grès au fond de laquelle on dispose, en spirale, un fil mince de laiton mis en communication avec le pôle négatif de la source électrique. On étale ces petits objets sur le fond de la passoire de manière qu'ils ne forment pas une couche trop épaisse, et l'on agite continuellement sous l'action du courant pour que les objets changent de position et de place. Si le bain est peu conducteur, on peut tenir la passoire dans la main gauche et l'anode reliée au pôle positif dans la main droite (fig. 8), en ayant soin de ne pas laisser toucher les pièces par

l'anode. Cette opération réussit très bien dans un bain chaud, où elle s'effectue plus vite qu'à froid, ce qui est surtout avantageux lorsqu'on a les deux mains occupées.

On peut, pour cette spécialité, nickeler sans l'aide d'un courant extérieur, en employant un bain un peu acide et en plaçant les objets à revêtir au contact de spirales en zinc. Il suffit alors de faire bouillir quelque temps le bain en agitant les pièces avec un bâton de zinc.

La durée de l'immersion varie suivant l'épaisseur qu'on veut obtenir : pour des objets courants peu susceptibles de se détériorer par le frottement, un quart d'heure suffit ; pour des objets de quincaillerie d'un maniement fréquent, il faut une demi-heure environ ; enfin, pour des pièces soignées, une immersion d'une heure nous paraît un maximum, lorsqu'on emploie une machine Gramme. Avec des piles, il faut laisser les pièces au bain deux heures pour une couche moyenne et cinq heures pour une couche épaisse.

Force électromotrice du courant. — Lorsqu'on nickelait exclusivement avec la pile, les galvanoplastes, habitués aux faibles résistances de bains, couplaient toujours les éléments en série, et ils ne pouvaient obtenir la véritable couleur du métal. Le dépôt était d'un jaune pâle au lieu d'avoir, comme aujourd'hui, la blancheur de l'argent. L'expérience montre qu'une bonne machine dynamo employée au nickelage doit avoir une force électromotrice pouvant varier de 4 à 8 volts.

M. Sprague, qu'il faut surtout consulter lorsqu'il s'agit d'intensité électrique et de force électromotrice, conseille de commencer par 3 volts et de terminer par 4 volt environ. Les considérations qu'il fait valoir sont utiles à reproduire ici : « La difficulté du nickelage réside non pas dans le choix de la solution, mais dans la direction de l'opération, car le nickel diffère des autres métaux en ceci : que le dépôt est toujours accompagné d'un dégagement considérable de gaz hydrogène, constituant naturellement une déperdition de force ; le but à poursuivre est d'obtenir le moins de gaz et le plus de nickel possible. Une autre conséquence est que le dépôt est apte à contenir les gaz et par conséquent apte à

devenir poreux ou écailleux, auquel cas le revêtement tend, dès qu'il a atteint une épaisseur modérée, à se fendre et à se séparer en pellicules brillantes. Afin de prévenir ce désagrément, la solution doit être concentrée et la puissance de la batterie soigneusement proportionnée au travail qui s'accomplit. Pour la première attaque, il faut une puissante batterie, telle que trois éléments Bunsen en série ; mais aussitôt qu'un revêtement général est obtenu, l'économie et la qualité du travail demandent une grande réduction dans la force électromotrice du courant. Un seul élément Smée, par exemple, proportionné à l'intensité nécessaire, peut convenir. »

M. Sprague ajoute la réflexion suivante que nous enregistrons sans commentaire, bien qu'elle se rapporte surtout au nickelage au moyen de piles : « La surface du nickel déposé, si elle est bonne, présente une apparence très particulière ; elle n'est pas brillante — un dépôt brillant tendrait ordinairement à s'écailer — mais sa couleur est d'un jaune sombre. Après avoir retiré l'objet, et l'avoir lavé, on l'amène à l'état brillant par les procédés usuels du polissage. »

Traitement au sortir du bain. — Au sortir du bain, les pièces doivent être trempées dans un baquet d'eau froide pour les débarrasser de toute trace de sulfate, puis dans un baquet d'eau chaude pour en élever la température, et enfin dans un récipient contenant de la sciure chaude. Si, parmi les pièces, il se trouve des charnières ou des organes quelconques d'appareils à friction, il faut profiter de leur température assez élevée à la sortie de la sciure pour glisser une goutte d'huile entre les parties frottantes.

Dans le cas où le dépôt paraîtrait un peu jaunâtre après le séchage et qu'on chercherait à lui donner une belle nuance blanche, il faudrait le polir avec de la chaux en poudre ou du rouge d'Angleterre.

Le séchage à l'étuve est à recommander pour les articles creux ou fondus, et tout particulièrement lorsqu'ils sont en fer, en fonte ou en acier. On empêche souvent la rouille d'attaquer des pièces de cette nature en les faisant bouillir dans un bain d'huile.

Les pièces nickelées sont susceptibles d'un très beau poli ; mais, comme nous l'avons déjà fait remarquer, le métal est

tellement dur que le polissage est difficile à obtenir avec les procédés ordinaires. Le nettoyage final doit se faire au tour avec des brosses animées d'une grande vitesse. On se sert d'abord d'une brosse circulaire garnie de soies de cochon, et l'on frotte énergiquement avec de la bouillie de craie ; puis on prend des disques de feutre et de la chaux finement écrasée ou du rouge dur ; on termine par un disque de laine, qui donne un éclat miroitant.

Les parties creuses sont fouillées au moyen d'une petite toupie rotative, garnie de drap et enduite de poudre à polir. Les objets polis sont lavés à grande eau pour retirer les traces de poudre et de laine, puis séchés dans la sciure de bois chaude.

Ce travail de polissage est souvent négligé par les nickelleurs ; il coûte peu cependant et donne à la pièce un éclat qui en augmente la valeur. Pour les petits objets nickelés en bloc, le polissage s'obtient dans un sac de toile long et solide ou dans un tambour rotatif avec de la sciure. On peut encore laver et brosser énergiquement les articles nickelés avec de l'eau de savon chaude, à laquelle on ajoute un peu d'ammoniaque.

Il se présente des circonstances où les pièces sont boursoufflées, exfoliées ou écaillées, malgré les plus grandes précautions prises en vue d'obtenir un bon résultat. Cela arrive par exemple, lorsque le galvanomètre est dérangé et qu'on envoie un courant trop fort et trop prolongé dans le bain. Si, en suivant les prescriptions précédentes, on ne parvient pas à améliorer le dépôt, il faut l'enlever et recommencer toute la série des opérations ; c'est ce que nous appelons le *renickelage*.

Renickelage. — Le renickelage n'est jamais une opération agréable pour le nickelleur ; mais, comme il constitue une partie nécessaire et souvent considérable de son travail, il est utile de lui indiquer la meilleure marche à suivre.

MM. Watt et Elmore ont tout particulièrement traité cette question, et leur procédé nous paraît bon à conseiller ; le voici :

Pour nickeler à nouveau des pièces détériorées, la première opération consiste à enlever par les acides le dépôt ancien. C'est de nécessité absolue, parce que le métal n'adhère pas solidement sur la couche primitive. Une immersion de quelques instants

dans la solution suivante enlève généralement toute trace de nickel :

Acide sulfurique	4 litres.
Acide nitrique	500 grammes.
Eau	500 —
Nitrate de potasse	50 —

Les acides doivent être placés dans un vase en grès sous une cheminée douée d'un bon tirage ; on ajoute l'eau et le nitrate de potasse peu à peu. Les pièces à décaper sont attachées au moyen d'un fil de cuivre et plongées d'abord dans l'eau bouillante, puis vivement dans les acides pendant une demi-minute. On les retire et l'on regarde si le métal sous-jacent commence à paraître, et l'on continue prudemment l'opération, jusqu'à ce que tout le nickel ait été enlevé. Chaque fois qu'on retire les pièces du bain de décapage, il faut les plonger dans l'eau froide ; un grand vase rempli d'eau devra être placé à portée de l'opérateur.

Cette première opération terminée, les pièces doivent être bien rincées dans l'eau chaude, séchées et polies avec grand soin et remises au bain de nickel. Pour les pièces de cuivre ou de laiton, si le décapage a été convenablement fait, le métal sous-jacent ne doit montrer que de faibles traces d'attaque par la solution acide. C'est pour éviter cette attaque qu'on introduit de l'acide sulfurique dans la solution et qu'on n'emploie que la quantité d'acide nitrique strictement nécessaire pour agir sur le nickel.

Pour dénicker, M. Dronier emploie la formule suivante :

Plonger les pièces dans une liqueur oxydante composée de bichromate de potasse, acide sulfurique et eau, dans les proportions employées ordinairement pour les piles (40 litres d'eau, 1 kilogramme d'acide sulfurique et 0 k.,500 g. bichromate de potasse) ; les sortir plus ou moins vivement, suivant l'épaisseur du dépôt, laver, puis repolir si besoin est.

Le nickel peut également être enlevé des objets par le courant électrique en employant ces objets comme anodes. Il faut, dans ce cas, se servir d'un bain spécial, car la solution pourrait se souiller par l'attaque du métal sous-jacent et ne saurait plus convenir ensuite pour un bon nickelage.

Durée des bains. — Le bain de nickelage peut être conservé pendant plusieurs années sans qu'il s'altère. La seule précaution à prendre, lorsque le bain n'est pas en activité, est de le couvrir d'un couvercle bien ajusté, afin d'empêcher les poussières de le salir. En été, pour parer aux effets de l'évaporation, on remet de l'eau distillée en proportion voulue avant de se servir du bain.

Si des cristaux verts se déposent sur les parois de la cuve ou sur les anodes, c'est une preuve que la solution est trop concentrée et qu'il faut y ajouter de l'eau. On facilite la dissolution des cristaux en les mettant à part dans un vase d'eau bouillante qu'on verse ensuite dans le bain.

Pour retirer tout le nickel des solutions anciennes, il suffit d'enlever toutes les anodes en nickel et de travailler avec des anodes en charbon ou en platine, en ayant soin, pour empêcher le bain de devenir trop acide, d'y ajouter de temps en temps de la bouillie de craie et de remuer fréquemment. Si le nickel de la dissolution n'est plus assez pur pour servir de revêtement on remplace les objets ordinaires par des lames de charbon sur lesquelles le métal se dépose très bien, puis on plonge lesdites lames de charbon dans l'acide azotique qui dissout le métal. On fait ensuite bouillir cette solution jusqu'à complète siccité dans une capsule en porcelaine.

M. Urquhart indique le procédé suivant pour l'extraction du nickel des vieux bains :

« Je profite, dit-il, de la propriété curieuse du sulfate d'ammoniaque de précipiter les sulfates doubles de nickel et d'ammoniaque de leur solution. Je prépare, en conséquence, une solution saturée de sulfate d'ammoniaque dans de l'eau chaude, et je l'ajoute à la vieille solution en remuant sans cesse. On n'observe d'abord aucun résultat ; mais, au bout de quelques minutes, un dépôt de sulfate double commence à tomber. Le sel précipité est d'une pureté parfaite et peut être employé directement pour faire une solution fraîche. On doit continuer l'opération jusqu'à ce que le liquide soit incolore. »

Quand la solution ancienne de nickel n'a plus la couleur émeraude ou bleu verdâtre qui la caractérise, qu'elle est, au contraire, sale, brunâtre ou incolore, on fera bien de ne plus s'en servir.

Si les pièces en traitement deviennent jaunes, c'est que la solution est trop alcaline et qu'elle demande, par conséquent, à être neutralisée avec un acide faible, comme nous l'avons indiqué précédemment.

Contre le jaunissement du nickelage, M. Pfanhauser recommande un procédé qui nous paraît bon, surtout lorsqu'on opère à forte tension. Voici ce procédé :

Dès qu'on a retiré les objets du bain, il faut les porter, sans les rincer, dans un second bain spécialement préparé à cet effet. Ce bain supplémentaire sera acidulé à l'acide chlorhydrique chimiquement pur, ou avec de l'acide nitrique. Les pièces n'y séjourneront que quelques secondes. Le courant, au lieu d'être direct, sera renversé, c'est-à-dire que les anodes seront en communication avec le pôle négatif et les pièces avec le pôle positif de la pile ou de la dynamo. Grâce à cette opération, les sels basiques qui donnent la nuance jaunâtre seront dissous et le dépôt deviendra blanc.

Purification des bains. — Le *Journal des Applications électriques* indique les procédés suivants pour débarrasser les bains de nickel des corps étrangers qui altèrent la qualité des dépôts.

Il arrive que, par suite des impuretés des produits employés, principalement des anodes, et même parfois par le fait des pièces nickelées, les bains ne donnent plus un dépôt blanc. Il est nécessaire, dans ce cas, de précipiter les sels qui ternissent l'éclat du métal déposé; ce sont habituellement du cuivre ou du fer. Pour le premier, on verse dans le bain, en agitant fortement, une petite quantité de *sulfure de sodium* en dissolution. On laisse reposer une nuit et ensuite on tire à clair le liquide, en ayant soin de ne pas enlever la partie noire qui se trouve au fond de la cuve. On sort cette dernière à son tour et on la jette; on lave la cuve et on remet la partie claire du bain, en ayant soin de le ramener au point voulu d'acidité, par la solution d'acide citrique ou tartrique. Le sulfure de sodium à ajouter doit être en proportion du cuivre qui gêne la marche du bain et qu'il s'agit de précipiter; mis en excès, il précipiterait en même temps du nickel, ce qui appauvrirait le bain.

On débarrasse le bain du fer, en ajoutant, dans les mêmes conditions, une dissolution de chlorure de chaux qui peroxyde le fer d'abord; on met ensuite un peu de craie, et après une nuit de repos absolu, on décante et on acidule comme ci-dessus, si besoin est.

Cuves. — Les cuves de nickelage doivent avoir une capacité supérieure de 10 p. 100 à celle réellement nécessaire au travail qu'on exige d'elles. Ces cuves sont généralement faites en sapin

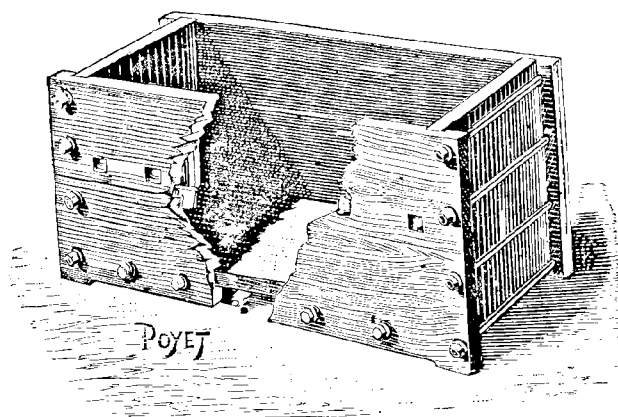


Fig. 9. — Cuve pour nickelage.

ou en pichepin de 6 à 7 centimètres d'épaisseur, bien assemblées, comme l'indique la figure 9.

Certaines cuves n'ont aucun revêtement intérieur; d'autres sont garnies de feuilles de plomb réunies entre elles par une soudure autogène; d'autres sont garnies de gutta-percha.

M. Sprague conseille d'appliquer à la surface intérieure des cuves un enduit composé de 4 parties de résine et une partie de gutta-percha avec une petite quantité d'huile bouillie.

Le docteur Fontaine Atgier applique, au pinceau, sur les cuves de bois, la composition suivante :

Gutta-percha.	1 partie, en poids.
Paraffine.	1 — —

Le mélange est fondu sur un feu doux.

Pour obtenir le poli nécessaire après le badigeonnage, on passe un fer chaud sur les joints et les intersections de surfaces.

M. Berthoud¹ garnit ses cuves avec un enduit composé de 150 parties de poix de Bourgogne, 25 parties de gutta-percha et 75 parties de pierre ponce pilée.

Pour les bains de petites dimensions, on peut employer des cuves en grès, en verre ou en porcelaine; elles sont un peu coûteuses et fragiles, mais elles sont étanches et faciles à conserver en bon état de propreté.

Les cuves en fonte émaillée ou en fer émaillé sont également en usage dans plusieurs usines; elles conviennent si les solutions sont neutres ou légèrement alcalines et si l'on a soin de bien les isoler des électrodes et de ne pas fermer le circuit sur elles.

M. Brandely, dans son *Manuel de galvanoplastie*, indique le moyen suivant pour rendre étanches les cuves en bois :

Faire dissoudre du caoutchouc et de la gutta-percha dans le sulfure de carbone, réduire la dissolution en bouillie claire et l'étendre sur les parois de la cuve à l'aide d'un large pinceau plat. Les angles doivent recevoir une épaisseur d'un centimètre de cette matière, afin de bien boucher toutes les fissures provenant d'un assemblage souvent négligé.

A notre avis, tous ces enduits constituent des remèdes dont il vaut mieux se passer en faisant convenablement le travail de premier établissement. La meilleure cuve est celle qui est confectionnée en sapin épais bien assemblé, puis garnie de plomb et revêtue intérieurement d'un doublage en bois mince fixé avec des traverses, sans clou ni boulon d'aucune sorte. Pour les petits bains seulement, nous conseillons les vases de grès, mais en recommandant de bien les choisir, sans la moindre fissure.

Nickelage du zinc. — Le zinc se dissolvant avec facilité dans les solutions employées pour le nickelage, il faut prendre certaines précautions pour empêcher que les bains ne reçoivent des pièces ou des fragments de zinc, sans cela, les objets suspendus

¹ *Formulaire de l'électricien*, par E. Hospitalier.

en face des anodes se recouvrent de stries, deviennent noirs, et il est matériellement impossible de les améliorer.

Dès qu'une solution contient du zinc, même en petite quantité, il faut la jeter et en préparer une autre ; les manipulations nécessaires pour enlever le zinc seraient plus coûteuses qu'un bain neuf.

On comprend, par ce qui précède, combien il faut prendre de précautions pour nickeler des articles en zinc. Avant tout, ils doivent être solidement cuivrés et ne présenter nulle part la plus petite surface nue, sans cela l'opération est manquée et le bain perdu. Préparés ainsi, les objets se recouvrent de nickel sans difficulté et sans inconvénient pour la dissolution. Quand le prix n'est pas un obstacle, il est préférable de polir les pièces avant de les cuivrer, parce que le polissage avec l'acier ou la sanguine ferme les pores du zinc, permet au cuivre de mieux le recouvrir et préserve les pièces de taches qu'il est difficile d'éviter sans cette précaution.

Il est également nécessaire de veiller à la fonte des pièces de zinc destinées à être nickelées : le grain doit être aussi pur et aussi serré que possible, les cavités anormales et les trous de coulée doivent être fermés bien hermétiquement, la surface doit être homogène dans toute son étendue, et un examen minutieux de toutes les pièces doit précéder leur mise au bain.

C'est surtout lorsqu'il s'agit des articles en zinc qu'il faut recommander de ne jamais suspendre les pièces dans le bain sans faire passer le courant ; le mieux est de les attacher au conducteur avant l'immersion et de fermer le circuit par cette immersion même. Pour commencer, le courant devra être énergique, on l'affaiblira d'une façon convenable après le premier blanchiment. Le mieux serait d'avoir deux bains de nickel, l'un de début, traversé par un fort courant, avec de grandes surfaces d'anodes, l'autre d'achèvement, traversé par un courant faible ; les deux bains seraient, bien entendu, aussi neutres que possible pour éviter l'attaque du zinc.

Le couple formé par l'anode en nickel et les pièces de zinc étant assez énergique, il sera utile de veiller à ce que le courant ne se renverse pas, en ayant l'œil sur l'aiguille du galvanomètre.

L'usage du brise-courant est une véritable nécessité dans ces délicates applications.

Il est plus facile de nickeler des feuilles de zinc laminé que du zinc fondu, ainsi que nous aurons l'occasion de l'indiquer en détail, lorsque nous décrirons l'atelier de MM. Neumann, Schwartz et Weill ; disons seulement, dès maintenant, que le bain de cuivre généralement employé contient un excès de cyanure de potassium (300 grammes au lieu de 200).

Procédé Meidinger. — M. Meidinger condamne l'emploi du bain de cyanure comme étant un violent poison, dont il faut, autant que possible, proscrire l'usage, et il préconise le nickelage du zinc par voie d'amalgamation.

L'amalgamation rend le zinc très cassant, il est donc utile de le laisser très peu de temps dans une dissolution de mercure. Si l'on verse sur une feuille de zinc, parfaitement dérochée au préalable avec de l'acide, une couche de mercure, elle devient tellement cassante qu'on ne peut même pas la plier.

Le mercure employé pour le nickelage n'a qu'une faible influence sur la force du zinc, si celui-ci est épais ; mais dans le cas contraire, son action est très marquée : c'est ce qui fait du nickelage du zinc une opération très délicate. Il n'y a que des expériences directes qui peuvent fixer l'industriel sur le temps pendant lequel il faut laisser le zinc en contact de la solution mercurielle. Le nickel déposé sur le zinc amalgamé est plus résistant et plus beau que celui déposé sur le zinc cuivré. M. Meidinger a observé que les différentes sortes de maillechort prenaient mal le nickel et qu'on obtenait un meilleur résultat en les amalgamant préalablement.

Procédé à l'acide chlorhydrique. — Pour déposer sur le zinc une couche adhérente de nickel, le journal *Chemische Centralblatt* conseille d'opérer comme suit :

Le zinc est nettoyé dans l'acide chlorhydrique étendu et ensuite il est bien lavé. On le plonge alors dans le bain de nickel pendant quelques instants ; on le retire, on le rince et on le gratte de manière à enlever tout le nickel qui n'adhère pas solidement. On recommence ces opérations jusqu'à ce qu'il se soit formé une mince

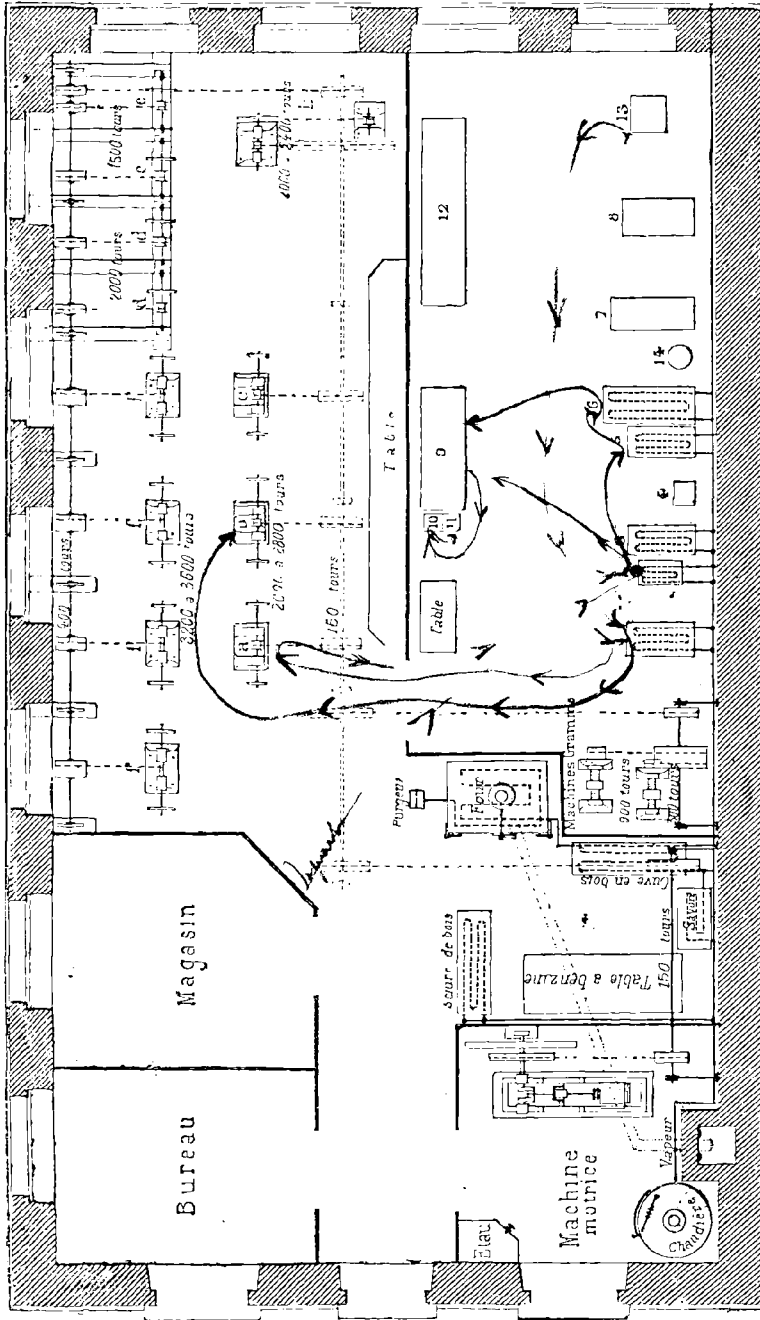


Fig. 10. — Atelier de MM. Neumann, Schwartz et Weill.

couche de nickel qui peut ensuite être portée à l'épaisseur voulue. Une fois le zinc uniformément couvert, on peut augmenter la force du courant sans crainte de voir le dépôt s'écailler.

Atelier de MM. Neumann, Schwartz et Weill, à Fribourg. — Nous représentons, figure 10, un des ateliers de nickelage les plus complets que nous connaissons, et dont nous allons donner une rapide description.

L'unique salle de l'usine a la forme d'un rectangle de 15 mètres de longueur sur 12 mètres de largeur. Elle est divisée en deux parties par une cloison qui sépare le service des bains du service de la préparation et de l'achèvement des pièces.

Les outils *a b c* portent à chaque extrémité de leur arbre une

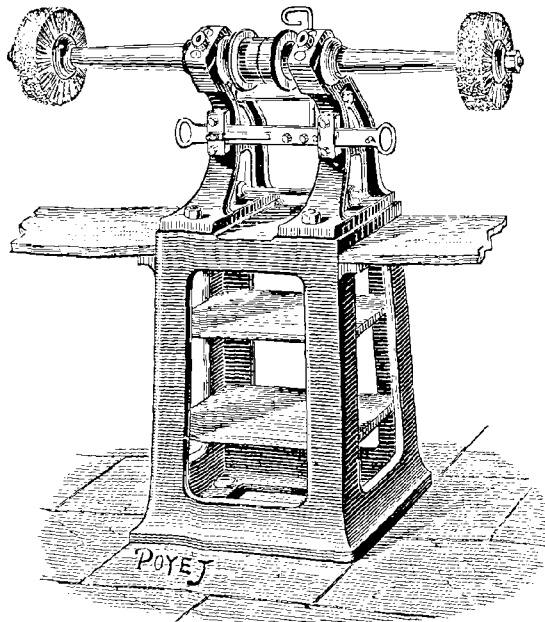


Fig. 11. — Tour pour polissage.

brosse destinée à polir les pièces avant et après le nickelage. Ces brosses sont faites au moyen de morceaux de toile collés les uns sur les autres et tournent à 2 000 tours par minute. Les outils *d* (fig. 11) portent sur leur arbre monté en pointe, aux deux extrémités, des brosses en crin tournant également à 2 000 tours et servant à polir les pièces portant des sculptures peu saillantes.

Les outils *e* portent un plateau en grisard sur la circonférence duquel on colle un cuir. Ce plateau tourne à 1500 tours par minute; il sert au polissage des pièces planes. Les outils *f* ont les extrémités de l'arbre terminées en *queue de cochon* pour recevoir des brosses, des petits disques et en général tous les polissoirs

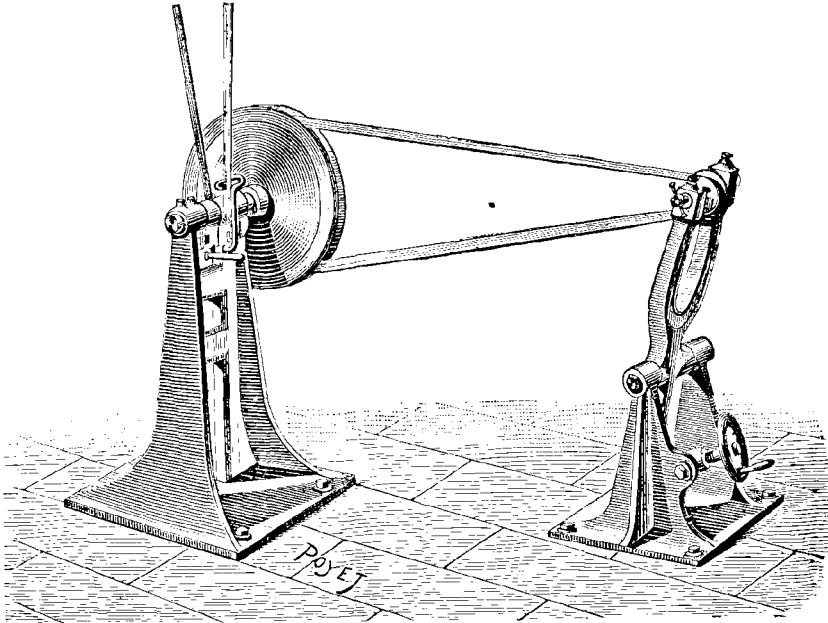


Fig. 12. — Machine spéciale à polir.

de petit diamètre nécessités pour la préparation des pièces les plus fouillées. L'arbre tourne à 3200 tours par minute.

L'outil *h* (fig. 12) qui se nomme communément *machine spéciale à polir*, consiste en une courroie sans fin, chargée d'émeri et pouvant être tendue à volonté. La table à benzine *i* est une table recouverte en zinc, à rebords, pour permettre de recueillir la benzine, qui peut être renversée pendant le travail.

Le four *g*, construit entièrement en tôle de fer (fig. 13) sert à sécher les pièces nickelées pour les débarrasser de la benzine qui reste encore sur elles malgré leur passage à la sciure chaude. Ce

four est chauffé par un serpentín en fer de 50 millimètres de dia-

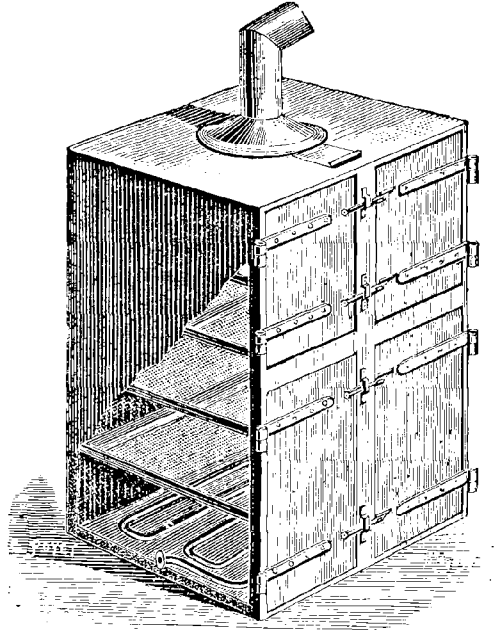


Fig. 13. — Four à sécher les pièces nickelées.

mètre. L'atelier de nickelage proprement dit renferme quatorze cuves, avoir :

N°	Volume
1 Caisse en bois pour sciure de bois chauffée.	250 litres.
2 Bain de potasse en fonte ordinaire.	100 —
3 Bain de cuivre jaune en fonte émaillée.	100 —
4 Bain d'expérience	20 —
5 Bain de cuivre rouge.	480 —
6 Caisse à eau chaude	500 —
7 Bain de nickel en grès	300 —
8 Bain de nickel en grès	200 —
9 Caisse à eau froide en bois	1000 —
10 Caisse de décapage en grès	100 —
11 Caisse de décapage, bain de blanc, en grès.	100 —
12 Bain de nickel en bois	2000 —
13 Bain de nickel en grès	150 —
14 Bain d'expérience en fonte émaillée	60 —

La caisse de sciure 1 et les bains 2, 3, 5 et 6 sont chauffés à la température de 70 degrés centigrades par des tuyaux de vapeur.

Parmi les travaux exécutés dans cette usine, nous nous bornerons à signaler le nickelage du zinc en feuilles, dont voici une rapide description :

Nickelage des feuilles de zinc. — Les opérations à effectuer sont au nombre de six; savoir : 1° décapage des feuilles brutes; 2° polissage; 3° dégraissage; 4° cuivrage; 5° nickelage; 6° polissage final.

1° *Décapage.* Les feuilles coupées à la dimension voulue et mises en tas sont placées sur une planchette spéciale et percées, dans les angles et près du bord, de deux trous pour loger les crochets de suspension.

L'ouvrier introduit un crochet en S dans chaque trou et porte la feuille dans le bain de potasse n° 2 en lui imprimant un mouvement de va-et-vient pendant quelques secondes. Il la retire et la plonge dans le bac d'eau n° 9 à deux ou trois reprises pour la débarrasser de l'alcali. De là, il la porte dans le bain de décapage n° 10 où il la laisse pendant une minute, puis il la passe rapidement dans le bain n° 11 et la laisse égoutter au-dessus du bac à eau n° 9. La feuille est ensuite frottée au moyen d'une brosse et de blanc d'Espagne, trempée dans l'eau froide, puis déposée dans la caisse à sciure n° 4 (le bain n° 10 est composé d'acide sulfurique étendu d'eau; le bain n° 11 est composé d'acide sulfurique, d'acide nitrique et d'une petite quantité de sel marin).

2° *Polissage.* Après avoir été séchée dans la sciure de bois, la feuille de zinc est placée sur une planchette de même grandeur, où elle est maintenue par deux clous de tapissier. Puis elle est présentée à l'action des brosses *a* chargées de safran.

Quand la pièce est bien claire, exempte de rayures ou de piqûres contenant des traces d'oxyde, elle est dégraissée.

3° *Dégraissage.* Quoique très brillante, la feuille de zinc possède sur la surface polie une certaine quantité d'huile qu'il faut absolument faire disparaître. A cet effet, on la frotte avec un chiffon enduit de benzine, puis on la passe à la sciure de bois, et on la plonge dans le bain n° 2 en lui imprimant un mouvement de va-et-vient. La feuille est ensuite brossée au blanc d'Espagne et lavée à grande eau. Ces dernières opérations doivent être faites avec précaution sans que la main touche la surface à nickeler.

4° *Cuivrage.* Soulevée par ses crochets, la feuille est mise dans

le bain de cuivrage n° 5 pendant vingt à trente secondes, puis retirée et plongée successivement dans la cuve d'eau chaude n° 6 et dans la cuve d'eau froide n° 9.

5° *Nickelage*. De cette dernière cuve, la feuille passe enfin dans le bain de nickel n° 13. L'anode en nickel est très rapprochée de la feuille, et le dépôt doit s'effectuer en cinq minutes. La feuille est alors sortie du bain et séchée à la sciure.

6° *Polissage final*. La feuille nickelée est posée sur une planchette et soumise à l'action des brosses *b* ou *c*. Dès que le poli est suffisant, on passe à la sciure froide, puis à la benzine et finalement à la sciure chaude.

Pour que les feuilles ne présentent aucune rayure, il est utile de les frotter avec des tampons de drap imbibés de *chaux de Vienne* délayée dans de l'huile de bonne qualité.

Les feuilles sont terminées, on les empile alors de façon que les faces brutes se touchent, et en séparant les faces nickelées par une feuille de papier fin analogue au papier de soie.

Procédés Henry pour le zinc nickelé. — Nous avons vu à l'Exposition de 1889 une belle collection de feuilles de zinc nickelé et d'objets manufacturés avec ce zinc, provenant de la fabrique française de Th. Henry et C^{ie}.

Ce zinc nickelé nous a paru plus beau, plus malléable et plus solide que celui de l'usine de Fribourg. Le nickel était bien déposé, en couche assez épaisse et les plus grandes feuilles ne renfermaient aucune piqûre, aucune tache, aucun défaut. Nous avons alors cherché par quel procédé de fabrication on était arrivé à ce résultat, et le directeur de la maison, M. Nibodant, a bien voulu nous donner quelques renseignements sur ce point.

Les qualités du *zinc nickelé français* résultent surtout des soins tout particuliers pris pour que les feuilles restent absolument *propres* pendant la série des opérations qu'elles subissent. Les bains de nickel et de cuivre sont toujours de composition identique et leur température est invariable.

Le bain préalable de cuivre contient de l'acétate de cuivre, du carbonate et du bisulfite de soude et du cyanure de potassium. Le bain de nickel est préparé d'après les formules d'Isaac Adams

au sulfate double de nickel et d'ammoniaque. Le point le plus important de la fabrique de MM. Th. Henry et C^{ie}, c'est le polissage des feuilles après leur revêtement de nickel. De grandes machines, analogues aux raboteuses des mécaniciens, reçoivent les feuilles et les polissent énergiquement au moyen de fortes brosses animées d'un double mouvement de va-et-vient, et de rotation rapide. Lorsque les feuilles de zinc quittent ces machines, elles ont subi une sorte de nouveau laminage ; les molécules du nickel fraîchement déposé sont comprimées et le poli est tel qu'on peut se servir d'une feuille comme d'un véritable miroir.

M. Nibodant nous a montré un très grand nombre d'objets fabriqués avec les feuilles de zinc nickelé ; des boîtes, des enveloppes d'instruments, des cadres, des menus objets de l'article de Paris, des jetons, des médailles, etc. Ces objets se faisaient autrefois en laiton ; mais ils sont aussi solides en zinc nickelé, brillent plus et coûtent moitié prix.

Les hauts cours du cuivre en 1888 avaient singulièrement développé cette nouvelle industrie. Depuis, elle a encore progressé, mais dans de moins grandes proportions, le prix du cuivre étant revenu à un taux normal.

Nickelage des rouleaux d'impression. — On emploie en Angleterre des rouleaux d'impression sur lesquels on a déposé une couche de métal, laquelle évite le *fardage*, tout en conservant plus longtemps que les rouleaux ordinaires les finesses de la gravure. Ces rouleaux sont gravés comme d'habitude, et peuvent être nickelés soit au sortir de la gravure, soit après avoir été déjà imprimés, mais dans les deux cas, un nettoyage parfait est de rigueur. Ce nettoyage est effectué avec de la térébenthine, des acides étendus et de la potasse chaude. La surface est ensuite lavée avec du cyanure de potassium à 10° ; et, vu le danger que présente ce produit, on prend de grandes précautions pour sa manipulation. Il est essentiel, pendant ces opérations, d'empêcher que quelques parties de métal viennent à sécher, car le nickel ne prendrait pas à ces endroits. Après un bon lavage à l'eau froide, on place le rouleau dans un bain composé de 680 litres d'eau dans lesquels on a fait dissoudre 57 kilogrammes de sulfate double de

nickel et d'ammoniaque et 2 kilogrammes de sel de cuisine.

Le bain marque de 5 à 8° Baumé.

Les anodes sont formées de plaques de nickel laminées, suspendues à égale distance du rouleau à nickeler.

Les bains neufs fonctionnent mal ; il est bon de les faire traverser pendant quelque temps par le courant avant d'introduire le rouleau.

Il faut éviter : 1° que le bain soit alcalin, car le dépôt serait noir ; 2° qu'il soit trop acide, le dépôt manquerait de solidité. Un bon bain doit rougir légèrement le papier de tournesol.

Le régime doit être de 100 ampères par mètre carré de surface à nickeler, ce qui correspond à 30 ampères pour les rouleaux ordinaires.

Pendant toute l'opération, le rouleau est mis en mouvement et une brosse passe sur la surface pour la maintenir propre et enlever les bulles d'hydrogène qui se déposent sur le métal. L'emploi de cette brosse est la véritable caractéristique du procédé, car il procure non seulement de beaux dépôts, mais il donne à ces dépôts une ténacité et une adhérence exceptionnelles.

Le nickelage est terminé après deux heures d'une marche non interrompue.

Deux hommes peuvent nickeler cinq rouleaux par jour.

CHAPITRE VI

ARGENTURE

Argenture industrielle. — L'argenture industrielle, inventée en 1840 par Richard Elkington, est restée longtemps monopolisée par un très petit nombre de manufacturiers à la tête desquels il convient de citer MM. Elkington en Angleterre et MM. Christoffe et C^{ie}, en France.

Depuis vingt ans, la plupart des brevets primitifs sont tombés dans le domaine public, et le nombre des fabricants s'est naturellement accru ; cependant, la grande valeur du métal et, par suite, le capital important à immobiliser ont beaucoup restreint le champ de la concurrence. C'est ainsi qu'à Paris il n'existe pas plus de dix usines où l'on fait de l'argenture réellement commerciale ; les petites installations ne réussissent pas ; elles ont trop de frais généraux eu égard, à leur chiffre d'affaires, ce qui les empêche de lutter avec avantage contre les maisons outillées en grand.

L'industrie du nickelage est, au contraire, très fractionnée, non seulement entre les mains des nickeurs de profession, mais encore dans une foule d'ateliers de construction, où elle rend de multiples services sans exiger de grandes dépenses d'établissement.

Cela ne prouve pas que le nickelage ait atteint aujourd'hui un développement commercial comparable à celui de l'argenture, loin de là ; si les manufactures où l'on traite l'argent sont rares, elles ont presque toutes une importance considérable, tandis que les établissements de nickelage sont généralement installés pour opérer sur de très faibles quantités de métal à la fois.

« Une seule usine d'argenterie à Paris, disait M. Bouilhet au Congrès des électriciens, celle de MM. Christoffe et C^{ie}, dépose annuellement plus de 6 000 kilogrammes d'argent, et, depuis 1842, date de sa fondation, elle n'a pas mis en œuvre moins de 169 000 kilogrammes d'argent déposés sur un nombre incalculable d'objets, à l'épaisseur convenable et suffisante pour assurer à chacun d'eux une durée appropriée à l'usage auquel ils sont destinés.

« L'épaisseur moyenne adoptée pour ces dépôts est celle qui correspond à 3 grammes par décimètre carré ou 300 grammes par mètre carré de surface. Vous voyez donc que la surface couverte d'argent par cette seule maison n'est pas moins de 563 000 mètres carrés, plus de 56 hectares.

« Je ne vous donne là que le travail d'une usine ; des documents certains, que nous avons eu l'occasion de recueillir dans ces derniers temps, nous font fixer à 25 tonnes par an la quantité d'argent employée, à Paris seulement, en dépôts galvaniques.

« Nous n'avons pas de relevés analogues qui nous permettent d'indiquer aussi exactement ce que les autres pays consomment d'argent en dépôts, mais en nous reportant à leurs forces productrices qui sont parfaitement connues et en les comparant à la nôtre, il n'est pas téméraire de penser que, en Europe et en Amérique, la quantité d'argent déposée annuellement par l'électrolyse peut être évaluée à 125 000 kilogrammes, ce qui représente plus de 25 millions de francs. »

Composition des bains d'argent. — Les auteurs que nous avons consultés à ce sujet ne sont pas bien d'accord sur la meilleure composition d'un bain d'argent. Watt recommande une solution d'azotate d'argent, ou une solution formée par un dépôt électrolytique d'argent dans du cyanure de potassium ; Roseleur, un mélange dilué de cyanure de potassium et de cyanure d'argent ; Urquhart, du chlorure d'argent avec du chlorure de sodium ; Japing, du chlorure d'argent dissous dans du cyanure de potassium ; Brandely un précipité d'azotate d'argent par le carbonate de potasse mélangé avec du ferrocyanure de potassium calciné, etc.

A notre avis, le ferrocyanure de potassium rend l'argent très prompt à se détacher, le chlorure d'argent dissous dans du chlo-

rure de sodium donne un dépôt crayeux ; toutes les solutions renfermant de l'oxyde, du carbonate ou du chlorure d'argent donnent des résultats irréguliers ; seule, la solution de cyanure d'argent dissous dans le cyanure de potassium nous paraît exempte d'inconvénients ; c'est donc elle seule que nous préconisons ¹.

Voici la formule indiquée par Roseleur :

Cyanure de potassium, première qualité . . .	500 grammes.
Cyanure d'argent provenant d'argent vierge. . .	250 —
Eau distillée	40 litres.

La préparation de ce bain se fait de la manière suivante : 1° On met dans une capsule de porcelaine de 1 litre de capacité :

Argent vierge en grenaille.	250 grammes.
Acide azotique pur à 40°	500 —

On place le tout sur un réchaud au charbon de bois ou au gaz, en supportant la capsule avec un trépied en fer pour éviter son contact immédiat avec le feu.

L'acide attaque et dissout promptement l'argent, et dégage d'abondantes vapeurs jaunes qu'il faut éviter de respirer.

Lorsque les vapeurs jaunes ont disparu, il ne reste dans la capsule qu'un liquide plus ou moins verdâtre, bleuâtre ou incolore, suivant les quantités de cuivre que renferme l'argent du commerce.

A cet instant, on active le feu pour évaporer l'excès d'acide qui s'en va sous forme de vapeurs blanches. La matière se dessèche et se boursoufle. Un feu plus actif la fond comme de la cire. On retire du feu, et, en tenant la capsule avec un linge, on étend le liquide sur toutes les parois, où il ne tarde pas à se figer. On a ainsi l'azotate d'argent fondu.

Lorsque le tout est parfaitement refroidi, il suffit de retourner la capsule sur une feuille de papier et de donner sur les bords un léger coup sec pour que l'azotate d'argent se détache.

2° On fait dissoudre l'azotate d'argent dans dix à quinze fois son poids d'eau distillée, et, dans cette solution, on verse de l'acide

¹ Les combinaisons du cyanogène ont été employées pour la première fois à l'argenterie par le chirurgien John Wright, qui vendit son invention à la célèbre maison Elkington de Birmingham.

cyanhydrique, qui y produit immédiatement un abondant précipité blanc de cyanure d'argent. On reconnaît qu'on a employé assez d'acide cyanhydrique, lorsqu'en versant, à nouveau, quelques gouttes de cet acide dans le liquide clair qui surnage sur le cyanure d'argent, il ne se forme plus ni trouble, ni précipité.

On verse alors le tout sur un carré à filtrer en calicot ; le cyanure d'argent reste sur le filtre, pendant que l'eau, l'acide azotique et l'acide cyanhydrique qu'on pourrait avoir employé en excès passent au travers. On lave ensuite à deux ou trois eaux le précipité resté dans le filtre.

3° On verse le cyanure d'argent, ainsi préparé, dans le vase qui doit contenir le bain, et on le délaye dans 10 litres d'eau. On ajoute enfin le cyanure de potassium, qui, tout en se dissolvant lui-même, dissout en même temps le cyanure d'argent. On obtient ainsi le cyanure double de potassium et d'argent, qui constitue, comme nous l'avons dit, le meilleur bain d'argenture.

La préparation de ce bain a l'inconvénient d'exiger l'emploi d'acide cyanhydrique. Les amateurs ou les industriels qui ne travaillent qu'avec de petits bains souvent renouvelés éviteront cet inconvénient en substituant l'azotate d'argent au cyanure d'argent et en augmentant un peu la quantité de cyanure de potassium. On peut, par exemple, faire dissoudre 15 grammes d'azotate d'argent pur dans un litre d'eau, ajouter 25 grammes de cyanure de potassium et filtrer après dissolution complète. Le bain ne renferme plus que 10 grammes d'argent par litre, mais cela est bien suffisant dans les petites opérations intermittentes.

Concentration du bain. — Le bain industriel doit contenir 25 grammes d'argent par litre ; c'est là un degré de concentration convenable. Les solutions plus concentrées donnent un dépôt plus rapide que les solutions faibles, mais elles exigent plus de soins. Le cyanure libre doit être égal à peu près à la moitié du poids de l'argent dissous ; avec une quantité moindre, le bain est mauvais conducteur ; avec une quantité plus grande, la solution dissout l'argent de l'anode et même celui déjà déposé sur les cathodes. Les alliages stannifères demandent beaucoup plus de cyanure de potassium libre qu'il n'en faut pour le cuivre, le laiton ou le maillechort.

Lorsque les anodes se recouvrent d'un revêtement grisâtre, cela prouve que la solution est trop pauvre en cyanure.

La solution étant naturellement plus concentrée au fond qu'à la surface du bain, les objets à argenter reçoivent plus de dépôt en bas qu'en haut; il est alors nécessaire, pour supprimer cet inconvénient, d'agiter les objets pendant toute la durée de l'opération. Cette agitation est obtenue mécaniquement dans toutes les usines bien ordonnées; elle est utile non seulement lorsqu'il s'agit d'argenter, mais encore dans toutes les autres opérations galvaniques.

Anodes. — Les anodes doivent être en argent pur; il ne faut pas les attacher avec des fils de cuivre, qui seraient dissous dans le bain, mais avec des fils de fer ou des bandes de plomb; ces dernières sont ensuite reliées à des conducteurs de cuivre argentés allant à la source d'électricité. Les anodes doivent plonger entièrement dans le bain, sinon elles seraient rapidement rongées à la surface du bain, et l'extrémité inférieure s'en détacherait. Si les anodes sont en argent ordinaire commun, elles deviennent rouges, par suite de la formation de cyanure de cuivre qui altère la pureté du dépôt. La surface des anodes doit être approximativement égale à la surface totale des pièces à argenter; la distance entre les anodes et les pièces à argenter doit être de 10 centimètres au moins.

Densité du courant. — L'intensité du courant employé dans l'argenterie doit être autant que possible d'un ampère par 2 décimètres carrés, ce qui correspond à 50 ampères par mètre carré des surfaces soumises à l'action du bain. Une densité plus grande occasionne des piqûres, et le dépôt est grenu lorsqu'on diminue la surface à argenter sans changer l'intensité du courant.

Le dépôt d'argent opéré par un ampère, en une heure, étant de 4,05 grammes, il en résulte que le dépôt par heure et par décimètre carré est d'environ 2 grammes lorsque le courant a l'intensité normale que nous venons d'indiquer.

Dynamos. — Les dynamos employées dans l'industrie de l'argenterie et, en général, dans toutes les opérations électrochimiques

sont établies de manière à fournir une intensité en relation avec la quantité de métal à déposer en un temps donné, sous une diffé-

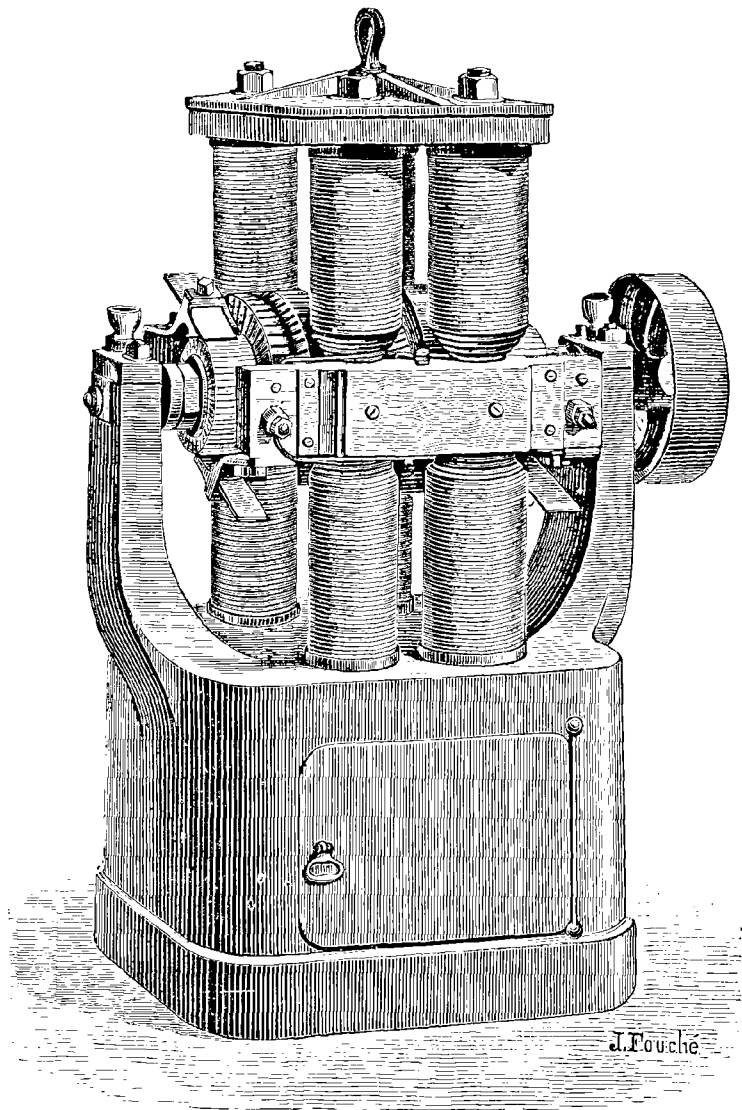


Fig. 14. — Dynamos Gramme employées par la maison Christoffe (type 1872).

rence de potentiel assez grande pour vaincre toutes les résistances du circuit. Le plus souvent cette différence de potentiel est très faible quand on travaille sur un seul bain ; mais, dans les appli-

cations récentes elle est assez élevée, car il est très économique d'agir, en même temps, sur plusieurs bains couplés en tension.

La maison Christoffe se sert de dynamos construites par M. Gramme en 1871 et en 1872. Ces dynamos peuvent débiter 300 ampères sous 6 volts à leur vitesse normale. La première avait ses électros disposés horizontalement et ses pièces polaires dissymétriques; les autres sont du type vertical (fig. 14) à double bobine : une servant à exciter les électros et l'autre à produire le courant utilisé dans le bain. Les pièces polaires de ces dernières machines, comme dans tous les autres types de M. Gramme, sont symétriques.

Préparation des objets. — La préparation des objets à argenter est, en général, moins compliquée que dans le nickelage, parce que le dépôt d'argent s'effectue généralement sur des pièces déjà ouvrées avec soin, tandis que le dépôt de nickel s'opère le plus souvent sur des pièces brutes de moulage ou de laminage. Mais les opérations sont basées sur les mêmes principes; elles consistent, pour le cuivre, le laiton et autres alliages semblables, dans le dégraissage, le dérochage, le décapage et l'amalgamation.

1° *Dégraissage.* Les objets sont placés pendant quelque temps dans une solution bouillante de 10 litres d'eau et de 1 kilogramme de potasse ou de soude caustique, puis lavés à l'eau chaude, puis à l'eau tiède pure;

2° *Dérochage.* La déroche s'opère dans un bain de 10 litres d'eau acidulée au dixième à l'acide sulfurique; elle doit être suivie d'un vigoureux rinçage;

3° *Décapage.* L'objet est d'abord passé dans un bain préparatoire composé ainsi :

Acide azotique à 36°	10 kilogrammes.
Chlorure de sodium	200 grammes
Noir de fumée.	200 —

puis rincé vivement à grande eau et plongé dans le bain suivant, préparé de la veille et complètement refroidi :

Acide azotique à 36°	6 kilogrammes.
Acide sulfurique à 66°	8 —
Chlorure de sodium.	400 grammes.

Les pièces ne doivent que passer rapidement dans ce bain et être rincées à nouveau dans plusieurs eaux pures.

4° *Amalgamation*. La dernière préparation consiste à plonger les pièces décapées, pendant quelques secondes, dans une liqueur amalgamante composée de 10 litres d'eau et de 100 grammes de bioxyde de mercure; on agite, et l'on ajoute autant d'acide sulfurique pur, exempt d'arsenic, qu'il en faut pour dissoudre le bioxyde de mercure. Le mélange doit avoir une limpidité égale à celle de l'eau. On lave encore une fois à l'eau pure, et l'on porte la pièce dans le bain d'argent.

Conduite de l'opération. — On commence le dépôt avec un courant dont la force électromotrice n'excède pas 2 à 3 volts et l'intensité 50 ampères par mètre carré; après un quart d'heure de séjour dans le bain, on les retire et l'on s'assure que tous les objets se recouvrent bien régulièrement d'argent et qu'il ne se produit aucune tache ni aucun autre défaut; on les brosse alors avec du tartre; on les rince, on les plonge dans une solution chaude de cyanure de potassium; on les rince de nouveau à l'eau pure, et on les suspend soit dans le premier bain, soit dans un deuxième bain d'argent, où on les laisse séjourner jusqu'à ce que le dépôt ait acquis son épaisseur réglementaire. Pour les services de table (cuillers et fourchettes), le poids d'argent déposé atteint de 80 à 100 grammes par douzaine de couverts dans les maisons de premier ordre.

Le dépôt dure trois ou quatre heures avec la machine dynamo et huit à douze heures avec la pile.

Avant de retirer les objets argentés du bain, il est nécessaire d'interrompre d'abord le courant, sans cela ces objets se coloreraient légèrement en jaune. Cette coloration provient de ce que la lumière décompose le sous-cyanure d'argent; en laissant les pièces dans le bain, sans courant, le cyanure de potassium dissout le sous-cyanure d'argent et la lumière n'a plus d'effet pernicieux sur le dépôt électrolytique.

Au point de vue commercial, il est indispensable de pouvoir mesurer exactement, pendant le dépôt, la quantité d'argent précipitée et de régler l'opération de telle sorte que cette quantité soit

toujours la même pour une fabrication donnée. Les objets étant pesés avant et après leur argenture, il est facile de connaître le poids du dépôt et son épaisseur à la fin de l'opération; mais pour mesurer le poids en marche il est nécessaire d'employer la balance de Roseleur ou mieux un galvanomètre enregistreur. La balance Roseleur est à bras de levier égaux. L'un de ses plateaux est remplacé par une tige à laquelle on accroche les objets à argenter. Lorsque ces objets sont plongés dans le bain, on place dans le plateau opposé une tare susceptible d'assurer l'horizontalité du fléau et on y ajoute un poids égal à celui de l'argent qu'on veut déposer. Le bras du fléau qui porte les poids est en contact avec une tige métallique en communication avec le pôle négatif du générateur d'électricité. (Le courant va de cette tige dans le fléau, traverse le bain et retourne au générateur par l'anode soluble.)

Au moment où le poids du dépôt atteint le maximum cherché, le fléau s'incline du côté des objets argentés et la tige métallique n'est plus en contact avec le fléau. Le courant est interrompu et l'opération est terminée.

L'usage du galvanomètre est plus simple encore, puisque l'instrument n'a aucune fonction active à réaliser, mais il exige une certaine attention de la part de l'ouvrier. Il est vrai qu'un coulombmètre automatique, indiquant le nombre total d'ampères du courant, par suite le poids exact du métal déposé, et interrompant le courant lorsque ce poids atteint son maximum, est très facile à combiner. Il nous paraît même hors de doute que les grands établissements d'argenture possèdent tous des instruments de cette nature, agissant non pas dans le bain comme la balance argyrométrique de Roseleur, ce qui est souvent incommode; mais extérieurement, à une distance quelconque du bain.

Polissage des pièces. — Après leur revêtement, les objets doivent être plongés dans une eau contenant du cyanure de potassium libre, puis rincés dans l'eau bouillante et séchés dans de la sciure de bois (sciure de buis ou d'acajou et non de sapin). Le grattage des parties qui doivent briller se fait soit à la main, soit sur le tour, au moyen de brosses à poil dur et de brique pulvérisée. La surface

est ensuite polie au tripoli et au rouge, puis brunie avec des outils spéciaux en acier ou en agate et de l'eau de savon.

Observations. — Bien qu'un bain d'argent soit amélioré par la présence d'une proportion modérée de matière organique, il faut éviter cependant que celle-ci soit introduite trop soudainement ou par trop grandes quantités à la fois.

Ainsi, lorsqu'on met dans le bain des chandeliers, qui sont généralement remplis à l'intérieur d'un mélange de résine ou de poix, sans les avoir préalablement vidés, le cyanure dissoudra une forte proportion des substances organiques et la conductibilité du bain sera diminuée dans une certaine mesure ; le dépôt s'opérera irrégulièrement et présentera des taches.

Mais lorsqu'un vieux bain s'est, petit à petit, chargé d'un peu de matière organique, les dépôts qu'il donne sont plus beaux, plus brillants et plus adhérents que ceux obtenus par un bain neuf. On fera bien d'ajouter aux dissolutions récemment préparées une certaine quantité d'anciens bains.

Pour vieillir artificiellement un bain neuf, on peut encore le faire bouillir pendant quelques heures, ou, plus simplement, y ajouter un ou deux millièmes d'ammoniaque liquide.

Argent oxydé ou vieil argent. — On obtient la couleur connue sous le nom d'*argent oxydé* :

1° En brossant la pièce argentée avec un pinceau de poil de chameau trempé dans une dissolution de chlorure de platine, dans l'éther sulfurique, l'alcool ou l'eau froide ;

2° En appliquant de la même manière une dissolution de

Sulfate de cuivre.	2 parties en poids.	
Nitrate de potasse	1	} (dissoudre dans l'acide acétique).
Chlorhydrate d'ammoniaque	2	

3° Le sulfhydrate d'ammoniaque, concentré ou étendu, donne une teinte plus ou moins foncée ;

4° Les vapeurs de soufre donnent une couleur bleu d'acier. Il faut protéger par un enduit les parties qui ne doivent pas être attaquées ;

5° L'acide azotique seul produit l'oxydation superficielle de l'argent.

Désargenture. — Lorsque le dépôt est grenu, irrégulier ou incomplet, il est indispensable de l'enlever avant de recommencer l'opération. Il est également nécessaire de désargenter les objets usés avant de procéder à leur réargenture.

Pour désargenter le cuivre ou ses alliages, on prépare un liquide appelé *dédrogué*, qui a la propriété de dissoudre l'argent sans attaquer le métal sous-jacent. Le dédrogué est composé de :

Acide sulfurique concentré	10 litres.
Acide azotique à 40°	1 —

Les objets à désargenter, attachés à des fils de cuivre, sont suspendus verticalement dans le liquide, les uns à côté des autres, jusqu'à ce que leur revêtement soit enlevé. Le sel d'argent tombe au fond du vase à mesure qu'il se produit. On active l'opération en ajoutant peu à peu de petites quantités d'acide azotique.

On peut désargenter très rapidement en faisant chauffer de l'acide sulfurique concentré dans une capsule de porcelaine et en y projetant, par pincée, de l'azotate de potasse finement pulvérisé dès que l'acide atteint la température de 150 degrés. Il suffit de plonger les objets dans ce liquide pendant quelques instants pour en enlever l'argent.

On décape ensuite les objets avant de procéder à leur réargenture.

Pour désargenter le fer, la fonte, le zinc et le plomb, il faut plonger les objets dans un bain de cyanure et les mettre en communication avec le pôle positif d'un générateur d'électricité.

Solutions altérées. — L'accumulation graduelle des sels de potasse, résultant de l'action de l'air sur le cyanure de potassium libre altère assez rapidement les solutions d'argent ; elles ne déposent plus le métal avec sa belle couleur ou avec la solidité du début ; il devient alors nécessaire de retirer l'argent du bain et de refaire une nouvelle solution.

Deux procédés sont en usage pour cette opération :

ÉLECTROLYSE.

8

Le premier consiste à ajouter de l'acide jusqu'à précipitation complète du métal et à fondre le précipité après séchage ; il offre l'inconvénient des émanations extrêmement dangereuses d'acide cyanhydrique. Le second a pour base l'évaporation jusqu'à siccité de la solution, la fusion jusqu'à réduction du métal et l'élimination du cyanure de potassium par lavage.

M. Sprague recommande un troisième procédé, qui nous paraît supérieur aux deux précédents, et qu'il décrit ainsi :

« Placez la dissolution dans un grand flacon pourvu d'un tube à entonnoir de sûreté et d'un tube de dégagement relié par un conduit en caoutchouc à un large tube en verre, dont l'extrémité plonge de 13 millimètres dans une solution de nitrate d'argent placée dans un autre récipient. Ajoutez ensuite graduellement, et jusqu'à ce qu'il se produise un nouveau précipité, de l'acide sulfurique par le tube à entonnoir de sûreté, en laissant l'effervescence se calmer et en secouant le flacon. Puis, au moyen d'un bain de sable, chauffez le flacon et maintenez la solution bouillante aussi longtemps qu'un précipité se forme dans l'autre récipient. Ce précipité est du cyanure d'argent pur, et l'on n'a besoin que de le dissoudre dans du cyanure de potassium pour reconstituer une solution nouvelle.

« Le précipité dans le flacon est aussi du cyanure d'argent, mais non pur, qu'on peut réduire par du zinc et de l'acide chlorhydrique. Ce procédé sauve le cyanure de potassium qu'il faudrait remplacer pour précipiter l'argent. »

La *dédroque* provenant de l'opération de désargenture renferme de l'azotate d'argent précipité au fond du vase. Pour en retirer l'argent, il faut étendre le liquide d'une assez grande quantité d'eau fortement salée et agiter. L'azotate se transforme en chlorure d'argent insoluble. Après quelques heures de repos, on décante le liquide, on lave le précipité dans l'eau à plusieurs reprises, puis on le mélange à la moitié de son poids de charbon et quatre fois son poids de carbonate de soude cristallisé. On fait une pâte homogène, qu'on sèche sur une plaque de tôle et qu'on introduit ensuite, par petites portions, dans un creuset fortement chauffé. Après complète fusion, on laisse refroidir sans agitation et on recueille, au fond du creuset, un culot d'argent pur.

En faisant fondre ce culot et en projetant d'une certaine hauteur le métal liquide en un mince filet d'eau froide, on obtient de l'argent en grenaille.

Argenture du fer. — Procédés Sartou. — Pour revêtir les objets en fer ou en métal Bessemer d'une couche d'argent, on commence par chauffer ces objets avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis on les plonge dans une solution d'azotate de bioxyde de mercure, en les reliant au pôle négatif d'un générateur d'électricité, tandis que le pôle positif dudit générateur est relié à une électrode en platine ou en charbon. Les pièces de fer se recouvrent rapidement d'une couche de mercure. On les retire alors de la solution, on les lave et on les porte dans un bain d'azotate d'argent ordinaire.

Le bain de mercure est composé de 400 grammes d'azotate pour 400 litres d'eau ; il est bon d'y ajouter du cyanure de potassium en quantité suffisante pour redissoudre l'azotate de bioxyde de mercure.

Si les pièces ne sont pas recouvertes partout d'une couche blanche de mercure, c'est que l'opération première a été mal faite. Il faut la recommencer complètement avant de faire usage du bain d'argent ; sans cette précaution, le travail final serait irrégulier et s'altérerait très rapidement.

On peut économiser l'argent, pour des pièces de peu de valeur, en déposant d'abord une couche d'étain. On se sert, pour cela, d'un bain formé de 1 partie de crème de tartre dissoute dans 8 parties d'eau bouillante, avec une ou plusieurs anodes en étain reliées au pôle positif d'une source d'électricité dont le pôle négatif communique avec une lame de cuivre bien décapée. Lorsque l'étain se dépose bien régulièrement sur cette lame, on l'enlève et on la remplace par les pièces en fer. On procède ensuite à l'argenture par-dessus la couche d'étain.

Procédé d'argenture Zinin au moyen de sels d'iode ¹. — Le bain de cyanure presque universellement employé dans les ateliers

¹(*Année Electrique* de M. Ph. Delahaye, 1886.) Nous n'avons pas expérimenté les bains recommandés par M. Zinin, cependant nous publions *in extenso* sa méthode et nous souhaitons qu'elle ait un grand succès, car les bains au cyanure sont, en effet, terriblement dangereux.

d'argenture présente des inconvénients en raison surtout de ses propriétés vénéneuses qui sont dangereuses non seulement lorsqu'il pénètre dans l'estomac, mais encore lorsqu'il parvient, par un moyen quelconque, dans les vaisseaux sanguins. Le contact d'une coupure avec une goutte de solution, contenant 10 p. 100 de cyanure, suffit pour occasionner un empoisonnement très rapide et malheureusement on ne connaît aucun contrepoison efficace.

De plus, sous l'influence du courant électrique, le bain de cyanure forme sur la cathode un précipité de cyanure d'argent basique, difficilement soluble, et qu'il faut enlever de temps en temps pour ne pas entraver le dépôt de l'argent : il est donc nécessaire de retirer l'objet toutes les deux ou trois minutes et de le nettoyer avec une brosse trempée dans une solution de tartre.

Ces propriétés nuisibles du bain de cyanure ont depuis longtemps attiré l'attention des chimistes, mais jusqu'à présent on n'avait pas réussi à le remplacer par une combinaison moins dangereuse. Ni le sulfite double d'argent et de sodium, ni l'hyposulfite des mêmes métaux n'ont répondu aux espérances conçues. Cela provient de ce que ces combinaisons ont la propriété de précipiter l'argent au contact direct du cuivre, l'équivalent de ce métal ajouté à la dissolution par l'objet à argenter étant remplacé par un équivalent d'argent. De plus, il n'y a jamais adhérence solide entre la couche d'argent et le cuivre ; celui-ci passe dans la dissolution et la décompose peu à peu.

Enfin l'hyposulfite de sodium et d'argent est très instable ; abandonné à lui-même, soit à la lumière, soit dans l'obscurité, il se recouvre rapidement d'une couche noire de sulfure d'argent. Il y a quelques années, M. Zinin a essayé de remplacer le bain de cyanure par du tartrate d'argent et d'ammonium ; les résultats ont été meilleurs qu'avec les deux sels mentionnés ci-dessus, surtout lorsqu'on prenait la précaution de fermer le courant de la pile en enfonçant la cathode. Dans ces conditions, on ne remarquait pas la moindre dissolution de la cathode dans le liquide et la couche d'argent adhérait suffisamment à la surface du cuivre. Cependant l'anode d'argent était insuffisamment soluble dans le bain et l'acide tartrique de la dissolution alcaline, en présence d'un excès

d'ammoniaque, produisait un précipité d'argent sous forme de poudre très fine.

Le bain suivant, proposé par M. Zinin, ne présente pas ces inconvénients. Il se compose d'une dissolution aqueuse d'iodure d'argent et de potassium, contenant un excès d'iodure de potassium. On prend 6,66 grammes d'azotate d'argent, on les dissout dans un litre d'eau et on y ajoute 500 grammes d'iodure de potassium. Il se forme de l'azotate de potasse qui reste dans la dissolution et l'iodure jaune d'argent se dissout peu à peu dans l'excès d'iodure de potassium. La petite quantité d'azotate de potasse qui se produit par suite de la réaction ne nuit en rien aux qualités du bain. Les objets de cuivre doivent être chauffés au rouge, de manière à les débarrasser de toute substance grasse, puis plongés dans un mélange de 100 parties d'acide azotique à 38° B., 1 partie de sel de cuisine et 1 partie de noir de fumée, et enfin soumis à l'action d'un mordant qui peut être formé de 75 parties d'acide azotique, 100 parties d'acide sulfurique à 66° B. et 1 partie de sel de cuisine, ou 1 partie de sulfate de zinc dissoute dans 10 parties d'eau, 1,2 de sel de cuisine, 200 d'acide sulfurique à 66° B. et 300 d'acide azotique à 39° B.

L'objet à argenter ne doit pas rester plus de 1 à 3 secondes dans les deux premiers bains et 5 à 20 minutes dans le troisième. Puis il doit être soigneusement lavé à l'eau et plongé dans le bain d'iodure ; on se sert comme anode d'une plaque d'argent pur ou d'alliage d'argent et de cuivre ; l'iode libre dégagé de l'iodure d'argent, sous l'influence du courant électrique, transforme le cuivre en iodure de cuivre, qui se dissout immédiatement. Il y a lieu de supposer que l'argent seul se déposera sur la cathode et que le cuivre restera dans la dissolution, au moins tant que la proportion de ce second métal dans le mélange ne dépassera pas celle de l'argent. Dès que le cuivre commence à se déposer en même temps que l'argent, il faut faire disparaître l'iodure de cuivre ; pour cela, on ajoute au bain une dissolution de potasse caustique, jusqu'à ce qu'il se forme un précipité blanc. L'hydrate de cuivre ainsi précipité peut être enlevé par filtration.

L'excédent de potasse caustique donne lieu, après l'élimination du cuivre du bain, à un précipité d'argent sous forme d'oxyde

brun. Des expériences répétées ont prouvé l'exactitude de ces réactions. Le courant utilisé pour la décomposition du bain d'iodure d'argent doit être très faible. Il ne doit pas y avoir de dégagement d'iode libre à l'anode, ce qui prouverait qu'il s'est déposé sur la cathode plus d'argent que l'anode n'en a fourni pendant le même temps.

Un seul élément Meidinger, dont le zinc plonge dans une dissolution de sulfate de magnésie et le cuivre dans une dissolution saturée de sulfate de cuivre contenant encore des cristaux de ce sel, donne un courant trop énergique pour le bain d'iodure. Pour l'affaiblir, il faut employer de l'eau pure avec le zinc et une solution très faible de sulfate de cuivre avec le cuivre.

L'iode devenu libre ne nuit pas au bain, pourvu qu'on y verse goutte à goutte une dissolution de potasse jusqu'à ce que le bain devienne entièrement incolore, l'iode libre se transformant en iodure de potassium et en iodate de potasse difficilement soluble dans l'eau.

Au bout de dix à trente minutes on peut considérer l'objet comme fortement argenté. Le métal est d'un blanc mat ; pour le rendre brillant, il suffit de le frotter avec une brosse dure et de la poudre à polir ; l'adhérence avec la surface de l'objet est si complète qu'on peut même employer le brunissoir. Bien que l'on n'ait à redouter aucun précipité d'iodure d'argent, il est bon, avant de rincer l'objet argenté à l'eau froide, de le faire passer dans une dissolution de 1 partie d'iodure de potassium pour 4 parties d'eau. Cette dissolution peut être ultérieurement employée à la préparation du bain d'iodure d'argent. Pour que la quantité d'argent du bain ne varie pas pendant l'opération, il faut que la surface de l'anode soit au moins égale à celle de l'objet à argenter, il est même bon qu'elle soit plus grande.

Les praticiens savent combien il est difficile d'obtenir des reproductions en argent lorsqu'on se sert du bain de cyanure ; ces inconvénients disparaissent lorsqu'on fait usage d'un bain d'iodure et on y arrive tout aussi facilement que pour les cuivrages galvanoplastiques. Le moule en cuivre où l'argent doit se déposer est préalablement plongé dans un bain d'iodure ayant la composition indiquée ; dès que la couche d'argent a une certaine épaisseur, on

le met dans un second bain ayant la même quantité d'iodure de potassium, mais saturé d'iodure d'argent, puis on laisse le temps faire son œuvre. Il ne faut pas accélérer le dépôt du métal en augmentant le nombre des éléments, tout au plus peut-on en accroître la surface en les montant en quantité.

Lorsque la couche d'argent est suffisamment forte, on dissout le moule en cuivre au moyen de chlorure de fer. Il est préférable de renforcer la quantité d'électricité plutôt que d'en augmenter la tension; en effet, une grande quantité d'électricité à faible tension amène une décomposition chimique rapide, nuisant à l'opération mais on peut y remédier en affaiblissant le courant; par contre, un courant ayant une forte tension influe sur la composition chimique du bain et occasionne un dépôt d'argent sur la cathode, trop fort relativement à la quantité d'argent décomposée en même temps à l'anode, et il se produit de l'iode libre dans le bain. Il est bien plus difficile de régler le bain que d'empêcher une action trop rapide du courant électrique, car il faut chaque fois procéder à une analyse quantitative pour déterminer la richesse du bain en argent. Lorsque le courant est trop fort, l'argent se dépose sous forme de gros grains, notamment au bas du moule, et présente même une certaine tendance à adhérer sur les corps non conducteurs, tels que le vernis à l'asphalte destiné à protéger les parties du moule qui ne doivent pas être argentées; il est vrai qu'à ces endroits on peut l'enlever facilement avec un pinceau mou.

Le bain d'iodure est plus cher que celui de cyanure, en raison du prix élevé de l'iodure de potassium et de la concentration de la dissolution; mais cet inconvénient est largement compensé par la faculté d'obtenir une couche d'argent d'une épaisseur quelconque tout aussi adhérente, par la facilité de la manipulation et par l'économie du temps nécessaire pour produire un dépôt d'une épaisseur donnée.

Argenture par simple immersion. — Il existe plusieurs bains qui permettent de déposer l'argent sans le secours du courant galvanique; nous n'en décrivons qu'un, car cela ne rentre pas dans notre sujet et nous choisirons celui de Roseleur comme étant le plus efficace.

Le bain préconisé par Roseleur se compose de bisulfite de soude auquel on ajoute un sel d'argent quelconque, mais préféralement de l'azotate d'argent, jusqu'à ce qu'il commence à le dissoudre difficilement.

Pour le préparer, on remplit aux trois quarts un vase de grès avec le bisulfite liquide, et l'on y verse, peu à peu, en agitant constamment avec une baguette de verre, une solution moyennement concentrée d'azotate d'argent dans l'eau distillée. Au contact des deux liquides, il se forme de gros caillots blancs de sulfite d'argent que, par l'agitation, le bisulfite de soude fait disparaître en les transformant en sulfite de soude et d'argent. On ajoute de la solution argentine tant que les caillots disparaissent facilement et l'on s'arrête quand le précipité ne se dissout presque plus. En cet état, le bain est prêt à fonctionner et permet d'obtenir depuis le simple blanchiment jusqu'à une argentine mate très solide.

A mesure que le bain s'appauvrit d'argent, on y ajoute de nouvelles quantités d'azotate d'argent, et lorsqu'il arrive que la quantité de bisulfite n'a plus la force de dissoudre l'azotate d'argent, il suffit d'en remettre dans le bain pour qu'il reprenne sa marche habituelle.

Pâte à argenter. — Voici, pour compléter nos renseignements sur l'argenter, une formule que nous empruntons au journal *la Nature* :

Nitrate d'argent.	12 parties
Sel marin	50 —
Crème de tartre	30 —

Broyer ces trois substances très finement à sec dans un mortier, puis triturer avec un peu d'eau pour former une pâte bien homogène, conserver cette pâte à l'abri de la lumière.

Pour argenter, on frotte l'objet en cuivre ou en laiton préalablement décapé, avec la pâte jusqu'à ce que l'on juge la couche d'argent suffisamment épaisse, puis on lave et on essuie fortement avec une peau de chamois.

CHAPITRE VII

DORURE

Dorure industrielle. — Le prix très élevé de l'or a eu pour conséquence naturelle d'en restreindre considérablement l'usage dans les applications industrielles. La maison Christofle, pour ne citer qu'un exemple, qui dépose par voie électrolytique environ 4 000 kilogrammes d'argent par an, dépose à peine 25 kilogrammes d'or dans le même temps. Les dépôts d'or servent principalement en bijouterie, en orfèvrerie, dans la fabrication des zincs d'art et dans le revêtement des fils de passementerie. Cette dernière industrie est même devenue très florissante à Lyon depuis quelques années.

L'or est extrêmement divisible, ce qui permet de l'étendre en couches d'une très faible épaisseur. Pour recouvrir un kilogramme de fil, mesurant 16 kilomètres de longueur, il suffit généralement d'un gramme d'or.

Composition des bains. — M. Watt indique cinq formules de bains d'or usitées aux Etats-Unis; ces formules diffèrent peu entre elles; en voici deux :

Solution 1. Dissoudre dans un vase florentin 2,33 grammes d'or fin dans l'eau régale (2 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide nitrique). Verser la dissolution dans une capsule de porcelaine et évaporer l'acide. Il reste une masse rougeâtre de chlorure d'or. Dissoudre à froid ce chlorure dans 30 grammes d'eau distillée. Ajouter une solution concentrée de cyanure de potassium

en agitant avec une baguette de verre, jusqu'à ce qu'on ait précipité l'or. Décanter, laver le précipité, et ajouter du cyanure de potassium pour redissoudre le précipité. Evaporer au bain de sable la dissolution de cyanure d'or jusqu'à siccité ; dissoudre de nouveau le résidu dans l'eau froide et filtrer. Pour l'emploi ajouter de l'eau distillée bouillante pour faire 1,10 litre environ, et un peu de cyanure si le bain fonctionne trop lentement ; mais ne pas employer trop de cyanure, parce qu'il attaquerait l'anode et donnerait au dépôt une mauvaise couleur.

Solution 2. Dissoudre comme précédemment 2,33 grammes d'or fin et évaporer. Redissoudre dans 30 grammes d'eau distillée et précipiter l'or par l'ammoniaque, en évitant l'excès. Décanter et laver le précipité. Dissoudre le précipité par le cyanure de potassium, évaporer à siccité et dissoudre encore à froid dans l'eau distillée. Filtrer et ajouter de l'eau distillée pour faire 1,10 litre environ.

Ajouter au besoin un peu de cyanure.

M. Roseleur conseille deux bains : l'un pour dorer à chaud les menus objets, l'autre pour dorer à froid les grandes pièces.

1° DORURE A FROID

Eau distillée	40 litres.
Cyanure de potassium pur.	200 grammes.
Or vierge.	100 —

On chauffe dans un ballon les 100 grammes d'or avec 250 grammes d'acide chlorhydrique pur et 125 grammes d'acide azotique également pur. Petit à petit, l'or se dissout. On continue à chauffer pour chasser l'excès d'acides jusqu'à ce que le liquide prenne la consistance d'un sirop rouge foncé. On le retire alors du feu et il se forme une masse cristalline de chlorure d'or.

L'or vierge transformé ainsi en chlorure est dissous dans deux litres d'eau, le cyanure dans huit litres d'eau. On mélange les deux solutions qui se décolorent, et l'on fait bouillir pendant une demi-heure. On entretient la richesse du bain en ajoutant parties égales de cyanure de potassium pur et de chlorure d'or, quelques grammes à la fois ; si le bain est trop riche en or, le dépôt est noirâtre ou

rouge foncé; s'il y a trop de cyanure, la dorure est lente et le dépôt gris.

2^o DORURE A CHAUD

Eau distillée	40 litres.
Phosphate de soude cristallisé.	600 grammes.
Bisulfite de soude.	100 —
Cyanure de potassium pur	10 litres.
Or vierge transformé en chlorure.	10 —

Dissoudre à chaud le phosphate de soude dans 8 litres d'eau, laisser refroidir le chlorure d'or dans un litre d'eau, mélanger peu à peu la seconde solution à la première : dissoudre le cyanure et le bisulfite dans un litre d'eau et mélanger cette dernière solution aux deux autres. Ce bain peut être employé à une température variant de 50 à 80 degrés centigrades.

Pour dissoudre l'or dans l'eau régale, il faut de l'or pur et des acides chlorhydrique et azotique également purs.

La formule précédente convient à la dorure des objets en argent et en cuivre ; pour les objets de fer, de fonte et d'acier, le bain devra être modifié ainsi qu'il suit :

Eau distillée	10 litres.
Phosphate de soude	500 grammes.
Bisulfite de soude	125 —
Cyanure de potassium pur	5 —
Or vierge transformé en chlorure neutre	10 —

Ce bain se prépare de la manière indiquée plus haut ; il permet de dorer le fer et ses dérivés directement, sans revêtement de cuivre ou de nickel préalable, comme cela doit avoir lieu avec la formule riche en cyanure de potassium.

Le cuivre, le laiton et, en général, les alliages cupriques peuvent être dorés directement sans même avoir été amalgamés. L'argent massif et les pièces argentées se dorent directement ; cependant, le cuivrage précédant la dorure rend celle-ci plus solide et plus durable, surtout lorsqu'on dore à faible épaisseur. Les angles se blanchissent rapidement lorsqu'une couche de cuivre ne sert pas d'intermédiaire entre les deux métaux précieux.

Conduite de l'opération¹. — On opère à chaud ou à froid. La dorure à froid est plus commode pour les gros objets, tels que pendules, candélabres, mais elle a une couleur moins vive pour une même épaisseur, et elle est moins solide que la dorure à chaud. Aussi conseillerons-nous d'opérer toujours à chaud, à moins qu'on ne rencontre de trop grandes difficultés dans l'installation des bains sur fourneau, ou dans l'obtention d'une température intérieure suffisamment constante.

A froid, on peut se servir d'une cuve en grès, en faïence, ou simplement en bois recouvert de gutta-percha. Les objets à dorer sont suspendus à un châssis de laiton et l'anode est soutenue par des fils de platine. L'anode ne pouvant se dissoudre assez rapidement pour entretenir la richesse du bain, il faut fréquemment ajouter soit de l'oxyde d'or, soit du chlorure d'or, soit un peu de cyanure de potassium. Quand le circuit est ouvert, il faut retirer l'anode qui continuerait à se dissoudre sans cette précaution.

Le courant doit avoir une faible intensité et peu de force électromotrice : un ampère suffit pour 10 décimètres carrés d'objets à revêtir ; une chute de potentiel d'un demi-volt entre l'anode et la cathode, ce qui correspond à 4 volt environ aux bornes du générateur d'électricité, permet d'obtenir un bon dépôt d'or.

En principe, l'or doit être déposé lentement, car une marche rapide produit une coloration rouge désagréable, mais il ne faut pas cependant agir avec un courant par trop faible, car alors les parties qui font face à l'anode seraient seules découvertes.

Si, malgré les précautions prises, la coloration n'était pas convenable, il suffirait de tremper l'objet doré dans une dissolution d'azotate de bioxyde de mercure jusqu'à ce qu'il devienne blanc et de chauffer ensuite pour évaporer le mercure.

Pour opérer à chaud, on place le bain dans une capsule de porcelaine ou dans une marmite de fonte émaillée, puis on chauffe à une température comprise entre 50 et 80 degrés centigrades. On se sert d'une anode insoluble en platine et on suspend les objets à dorer au moyen d'un crochet qu'on tient ordinairement à la

¹ La conduite des opérations d'argenture et de dorure a été complétée, dans cette édition, par plusieurs enseignements intéressants empruntés à l'ouvrage de M. Emile Bouart sur la *Galvanoplastie*.

main et qu'on agite continuellement de manière à mettre sans cesse à jour de nouvelles surfaces.

Ainsi que nous le disions précédemment, l'or a des propriétés de revêtement très développées, de sorte qu'une très fine pellicule de ce métal donne une apparence et une protection supérieures à celles de n'importe quel autre métal ayant la même épaisseur. Les pièces sont dorées suffisamment après un séjour de quelques minutes dans le bain. Cette grande rapidité constitue même une difficulté en pratique ; il faut prendre de grandes précautions pour s'assurer du succès immédiat.

Si l'on éprouve quelques difficultés à produire le dépôt dans les creux, il faut bien nettoyer les pièces à nouveau, les gratter et ajouter un peu plus de cyanure, puis agiter doucement les anodes et employer un courant plus énergique jusqu'à ce que le dépôt se forme dans les creux. Pour les articles légers : broches, pendants d'oreilles, etc., il faut les passer au gratte-bosse aussi complètement que possible et les agiter dans le bain jusqu'à ce que le dépôt soit formé partout.

Si l'on a des pièces de cuivre et d'argent à dorer, il faut les dorer séparément et commencer par les pièces d'argent.

Rapidité du dépôt. — Dans un bain renfermant 1 gramme d'or par litre, on peut déposer environ 25 centigrammes par heure et par décimètre carré.

Épaisseur des dépôts¹. — L'or est le plus ductile et le plus malléable de tous les métaux ; on trouve chez les batteurs d'or des feuilles d'un *dix millième de millimètre* d'épaisseur, et un poids de 5 centigrammes d'or peut être tiré en un fil de 162 mètres 419 de longueur. Mais cela n'est rien encore en comparaison des infiniment petites couches, qu'on peut obtenir par les dépôts électrochimiques, tout en donnant aux métaux qui en sont revêtus la teinte jaune de l'or.

Ainsi dans un bain d'or, au trempé, composé de :

¹ *Journal des applications électriques.*

Or, réduit en perchlorure cristallisé	5 grammes.
Pyrophosphate de soude cristallisé	400 —
Acide cyanhydrique.	5 —
Dissous dans eau distillée.	5 litres.

On obtient facilement de 10 à 12 kilogrammes de dorure jaune, sur menue bijouterie bien décapée, plongée successivement et sans intervalle, pendant quelques secondes, dans ce bain.

Le principe sur lequel repose la dorure au trempé démontre que dans aucun cas, dans ces bains, la couche d'or ne peut s'élever à plus de 45 milligrammes par décimètre carré.

En effet, d'après la théorie chimique, pour deux équivalents d'or qui se déposent, il faut que deux équivalents de cuivre entrent constamment en dissolution, c'est-à-dire que, lorsqu'on plonge dans ces bains une lame de cuivre, métal plus oxydable que l'or, celui-ci est expulsé de la combinaison dans laquelle il entrait et se dépose sur le cuivre, tandis qu'il est remplacé dans la dissolution par de l'oxyde de cuivre, équivalent par équivalent ; de sorte que le bain est composé, après épuisement, d'un sel de phosphate et de protoxyde de cuivre, dans la même proportion, dont la teinte est verte.

On arrive cependant à donner une plus forte épaisseur au dépôt, en retirant les pièces du bain et en les passant rapidement, et en agitant, dans une légère solution d'azotate de bioxyde de mercure et en les reportant ensuite tout aussi vivement dans le bain d'or dont on maintient la température près du point d'ébullition. Dans ce cas, l'échange se fait entre le mercure et l'or ; cette opération peut être faite plusieurs fois, mais le fonctionnement du bain est moins bon.

Par le courant électrique, on peut donner des couches de dépôt de l'épaisseur que l'on veut, comme on peut aussi n'appliquer que des quantités infinitésimales. M. Outerbridge, directeur du laboratoire d'essai de la monnaie de Philadelphie, a cherché, par une série d'expériences, l'épaisseur qu'il suffit de donner à une pellicule d'or, pour produire une belle couleur, lorsque le métal est appliqué en recouvrement d'une surface. Voici les résultats auxquels il est arrivé :

Une feuille de cuivre laminé ayant 0,125^{m²} de surface, nettoyée

et polie, fut pesée avec précision. Puis, par voie galvanique, on y déposa une couche d'or qu'on sécha sans frotter et on fit une nouvelle pesée. Cette dernière indiqua une augmentation de poids de 0^{sr},0064, démontrant que 1 gramme d'or suffit par cette méthode, pour couvrir une surface de 2 mètres carrés. Avec la même quantité d'or battu, on ne peut recouvrir que les deux tiers d'un mètre carré.

L'épaisseur de la pellicule d'or, déposée par voie galvanique, était ainsi de 0,000025^{mm}, tandis que l'or battu ne peut pas se fabriquer sans conserver une épaisseur de 0,000065^{mm}.

Vue au microscope, la pellicule galvanique s'est montrée parfaitement continue avec un aspect d'or pur sur toute sa surface. Détachée au moyen de l'acide nitrique faible, qui dissout le cuivre, cette pellicule est très transparente, et, regardée au jour, elle avait la belle couleur verte caractéristique de l'or.

M. Outerbridge a réussi, par les mêmes procédés, à produire des pellicules d'or 10 584 fois plus minces qu'une feuille de papier d'impression ordinaire. A ce degré infiniment réduit d'épaisseur, il ne faut qu'un vingtième de gramme d'or, environ, pour recouvrir une feuille de cuivre ayant un mètre carré de surface. Ce qui correspond à une superficie totale de 2 hectares par kilogramme d'or.

Solutions altérées. — Les solutions d'or altérées par l'usage doivent être traitées comme les solutions d'argent, par addition d'acide ou évaporation jusqu'à siccité, mais le cyanure obtenu contenant probablement d'autres métaux doit être séché, mêlé à son poids de litharge et fondu.

Le résidu, après lavage, est placé dans un excès d'acide azotique qui dissoudra le plomb et laissera l'or pur.

Un bain neuf, préparé depuis peu de temps, ne donne quelquefois aucun résultat, bien que la solution n'ait subi aucune altération. Il faut, lorsque ce cas se présente, retirer les objets à dorer et prendre pour cathode un simple fil de cuivre recourbé en forme de bague et le plonger au fond du bain. (La bague doit être d'assez grand diamètre par rapport à la grandeur de la cuve.) On fait passer le courant en ne plongeant que légèrement l'anode ;

et, au bout d'une demi-heure environ, le fil est doré. On lui substitue alors quelques menus objets à dorer; et, petit à petit on augmente le nombre et la surface de ces objets. Le bain est bientôt apte à faire un bon service.

Coloration des objets dorés. — Pour donner une bonne apparence aux objets dorés, il faut préparer une pâte avec les éléments suivants :

Alun.	3 parties en poids.
Nitrate de potasse	6 — —
Sulfate de zinc.	3 — —
Sel ordinaire	3 — —

Plonger les objets dans cette pâte, ou mieux les brosser avec elle, puis les placer sur une plaque de fer chauffée sur un feu clair de charbon de bois jusqu'à ce qu'ils prennent une couleur presque noire. Les laver ensuite à l'eau froide.

Voici une autre formule pour le même but :

Sulfate de cuivre	3 grammes.
Vert-de-gris.	7 —
Chlorhydrate d'ammoniaque	6 —
Nitrate de potasse.	6 —
Acide acétique.	31 —

Pulvériser le sulfate, le chlorhydrate et le nitrate, ajouter le vert-de-gris et verser peu à peu l'acide acétique en remuant. Plonger l'objet dans cette préparation et le chauffer ensuite sur une feuille de cuivre jusqu'à l'obtention d'une coloration noire. Laisser refroidir, puis traiter par l'acide sulfurique concentré.

L'objet prend alors une belle couleur d'or.

Couleurs diverses des dépôts d'or. — En mélangeant convenablement des solutions de cuivre et d'or, ou bien encore des solutions d'argent et d'or, on obtient de l'or rouge, de l'or rose, de l'or vert, qui mettent à la disposition de l'électro-chimiste une véritable palette de décorateur.

Les dépôts d'or vert sont obtenus dans un bain d'or jaune fonctionnant bien et contenant de 5 à 6 grammes d'or par litre. On

fait passer un courant électrique pendant plusieurs heures en mettant au pôle positif une lame d'argent pur. Lorsque le métal qui se dépose au pôle négatif a pris la couleur verte que l'on veut obtenir, on arrête l'opération et l'on remplace l'anode en argent par une anode en or.

L'or rouge s'obtient de la même manière, en introduisant dans un bain d'ordinaire une anode en cuivre, qu'on remplace par une lame d'or aussitôt que l'effet est obtenu.

Incrustations d'or et d'argent. — MM. Christoffe et C^{ie} sont parvenus à obtenir au moyen de l'électricité de véritables damasquinures en incrustant de l'or et de l'argent dans le bronze, le fer et l'acier.

Voici une des méthodes qu'ils emploient :

Le dessin, qui sera plus tard en argent ou en or, est fait à la gouache sur la pièce à incruster. La gouache adhère facilement et permet à l'artiste de voir immédiatement l'effet qu'il veut obtenir. Cela fait, on épargne, au moyen d'un vernis qui ne doit être attaqué ni par les acides, ni par les alcalis, toute la partie de la pièce qui n'est pas couverte de blanc, et l'on met la pièce en anode dans un bain d'acide sulfurique très faible. Le sel de plomb dont est composée la gouache se dissout, et le métal est attaqué. Lorsqu'on juge suffisante la profondeur de l'alvéole ainsi obtenue, on rince la pièce et on la porte immédiatement dans un bain d'argent ou d'or galvanique, à très faible densité, marchant à froid. Le dépôt du métal précieux se produit et adhère parfaitement dans le creux qui se trouve décapé par l'action de l'eau-forte. Lorsque l'alvéole est plein, on arrête l'opération, on enlève le vernis, et l'on soumet la pièce à un polissage à la main qui fait disparaître l'excès du métal jusqu'à l'affleurement des surfaces.

Dorure non galvanique ¹. — La dorure obtenue sans électrolyse est encore beaucoup employée : le procédé au mercure donne même d'excellents résultats, mais il est malheureusement trop insalubre pour qu'on puisse le recommander.

¹ Emile Bouant. *Galvanoplastie*.

Dorure au mercure. — L'amalgame s'obtient en faisant dissoudre l'or à chaud dans du mercure, puis filtrant à travers une peau de chamois. On l'applique ensuite, par l'action du gratte-bossage, sur l'objet préalablement bien décapé. Cette opération nécessite un grand soin pour que les fonds et les reliefs reçoivent une couche égale d'amalgame d'or. Puis on chauffe l'objet sur une sole ou sur une plaque de fonte. La chaleur volatilise complètement le mercure, et détermine l'application d'une couche d'or, d'une couleur terreuse et jaune verdâtre, à laquelle on donne ensuite la nuance et le poli voulus par un traitement convenable.

La dorure au mercure est difficile, et demande une grande pratique pour donner des résultats satisfaisants.

La *dorure par immersion*, qui convient aux menus articles composant la bijouterie fausse, est plus aisée ; elle ne s'applique guère qu'au cuivre et à ses alliages. Elle n'est ni durable, ni belle. Pour la pratiquer, on emploie une partie de chlorure d'or et 7 parties de bicarbonate de potasse dans 130 parties d'eau, et l'on plonge dans ce mélange bouillant les métaux qu'on veut dorer, après les avoir dérochés, ravivés, plongés dans un bain d'azotate de mercure et enfin lavés à l'eau. La dorure cesse de se produire dès que le bain ne renferme plus de bicarbonate de potasse. L'immersion dure une demi-minute environ. La couche d'or ainsi fixée est fort mince ; on la met en couleur, en plongeant l'objet dans une dissolution aqueuse bouillante de 1 partie de sulfate de zinc, 2 parties de sulfate ferreux, 6 parties de nitre ; on le dessèche à un feu assez vif jusqu'à ce qu'il brunisse ; enfin on lave à l'eau pure. On peut ainsi dorer, avec 2 grammes d'or, 1 kilogramme de bijoux.

Le sesquichlorure d'or, en dissolution dans l'éther, constitue ce que les anciens chimistes appelaient l'*or potable*. On s'est servi de cette solution pour dorer le fer et l'acier. Pour cela on chauffait légèrement la pièce métallique à dorer, puis on étendait avec un pinceau, à sa surface, la solution éthérée. L'éther s'évaporerait et laissait une mince couche d'or qu'on fixait en la polissant avec le brunissoir ; cette dorure n'était pas très solide.

La *dorure au pouce* ou au *bouchon* est également très facile à obtenir et très légère. On dissout de l'or fin dans l'eau régale, on

trempe dans cette dissolution d'or un chiffon de linge, on des- sèche celui-ci et on le brûle. La cendre contient de l'or finement divisé et du charbon ; à l'aide d'un bouchon trempé dans de l'eau salée, on étend cette cendre sur la surface préalablement polie et décapée du cuivre, du laiton ou de l'argent à dorer. On polit au rouge d'Angleterre.

On se sert aussi de la formule suivante :

Chlorure d'or sec.	12 grammes.
Cyanure de potassium	80 —
Blanc d'Espagne pulvérisé.	100 —
Crème de tartre pulvérisée	5 —

On dissout le chlorure d'or dans 20 grammes d'eau distillée, le cyanure dans 80 grammes du même liquide ; on mélange les deux solutions, et l'on se sert de la liqueur ainsi produite pour humecter la crème de tartre et le blanc d'Espagne, et en former une bouillie épaisse avec laquelle on recouvre, au pinceau, l'objet à dorer ; au bout d'un instant, on nettoie avec une forte brosse, et l'opération est terminée.

CHAPITRE VIII

CUIVRAGE

Cuivrage intermédiaire. — Nous avons vu, par ce qui précède, qu'il est souvent utile et quelquefois indispensable de cuivrer les objets qu'on veut nickeler, argenter ou dorer ; nous ne reviendrons pas sur les opérations déjà décrites, mais nous formulons quelques conseils généraux sur le cuivrage intermédiaire. En principe, ce cuivrage doit être fait avec grand soin dans toutes les parties, afin que les métaux sous-jacents perdent totalement leur caractère spécial ; les objets polis ainsi que les menus articles traités en chapelet doivent être passés dans un bain chaud afin d'être revêtus rapidement d'une couche de cuivre. Nous conseillons de retirer les objets du bain dès qu'ils sont cuivrés partout, de les gratter pour s'assurer de l'adhérence du précipité, de nettoyer les parties boursoufflées et de les frotter avec du tartre, puis de laver les pièces et de les remettre au bain. Avant de recevoir la couche définitive d'or, d'argent ou de nickel, la pièce cuivrée ne doit pas être séchée, mais lavée à l'eau pure et portée au bain galvanique sans un long séjour dans l'eau et encore moins dans l'air. Rappelons enfin que, pour la dorure et l'argenture, le cuivrage doit être suivi d'une légère amalgamation, laquelle n'est pas utile dans le nickelage.

Cuivrage du zinc. — L'industrie du zinc d'art qui était florissante en France, il y a quelques années, traverse une crise très grave en ce moment. Les étrangers qui venaient s'approvisionner

à Paris, où ils étaient sûrs de rencontrer des œuvres de goût, traitées avec soin et vendues à des prix raisonnables, préférèrent aujourd'hui acheter des articles allemands, copiés sur nos modèles, assez médiocrement montés, mais d'un prix extrêmement réduit. Nos fabricants font de grands efforts pour sortir de cette crise, et il faut espérer qu'ils en atténueront les effets, s'ils ne parviennent pas à réagir complètement contre les tendances actuelles. La grande affaire est de continuer à produire bien, en baissant beaucoup les prix, mais à ne faire de camelote à aucun prix ; sans cela, notre réputation y périrait sans que la vente se relevât.

Une bonne solution pour les bains destinés au cuivrage du zinc est celle indiquée par M. Watt, de New-York.

Cette solution se prépare en dissolvant environ 230 grammes de sulfate de cuivre dans un litre d'eau chaude. On ajoute à la solution refroidie de l'ammoniaque (densité 0,880), graduellement en agitant bien jusqu'à ce que le précipité formé primitivement se dissolve dans un excès d'ammoniaque ; on verse alors une solution concentrée de cyanure de potassium jusqu'à disparition de la couleur bleue du sulfate ammoniacal de cuivre ; on laisse même un excès de cyanure, et l'on emploie le bain à la température de 50 à 55 degrés centigrades.

Avant d'être mises au bain, les pièces de zinc doivent être plongées dans le bain alcalin, puis décapées au moyen de :

Eau. 10 litres.
Acide sulfurique 450 grammes.

On les passe ensuite au sable.

Les formules de M. Roseleur diffèrent un peu de la précédente ; les voici :

	Grosses pièces.	Petites pièces.
Eau	25 litres	25 litres.
Bisulfite de soude.	300 grammes	100 grammes.
Cyanure de potassium.	300 —	700 —
Acétate de cuivre.	330 —	150 —
Ammoniaque.	200 —	150 —

M. Urquhart conseille pour le bain de cuivrage une solution de cyanure de cuivre et de cyanure de potassium.

ÉLECTROLYSE

« Pour préparer facilement le bain, dit-il, dissolvez 900 grammes de cyanure de potassium à 50 p. 100 dans 4,5 litres d'eau, ajoutez autant de cyanure de cuivre que le liquide peut en dissoudre ; puis, ajoutez du cyanure de potassium libre, environ 413 grammes. »

Lorsqu'on désire obtenir des dépôts épais, il est nécessaire d'appliquer d'abord une couche très mince dans une solution de cyanure, de retirer, laver et plonger immédiatement dans la solution de sulfate, l'objet, qui peut dès lors recevoir toute l'épaisseur qu'on désire.

Les formules américaine, française et anglaise que nous venons de donner sont bonnes toutes les trois et donnent des résultats satisfaisants ; nous croyons cependant que celle de M. Watt est un peu préférable, en ce sens qu'elle est plus économique et qu'elle donne un dépôt un peu plus rapide.

CUIVRAGE DE LA FONTE ET DU FER

Importance de l'industrie du cuivrage sur fonte. — L'industrie de la fonte artistique a fait des progrès considérables depuis un demi-siècle, surtout en France où l'on est parvenu à populariser les chefs-d'œuvre de la statuaire, et à augmenter, dans une large mesure, les moyens dont l'architecte dispose pour l'ornementation de nos modernes habitations.

La fonte se coule bien, les moulages s'obtiennent avec une délicatesse des formes, une précision des contours, une netteté des détails qui ne laissent absolument rien à désirer.

Malheureusement, l'oxydation vient rapidement détruire ces qualités précieuses, et il n'existe aucun remède réellement efficace contre cette détérioration.

Le plus connu des préservatifs qu'on ait imaginés jusqu'à ce jour est la peinture à l'huile ; mais si son application est simple et économique, il faut bien reconnaître qu'elle n'est guère artistique et qu'elle exige un entretien par trop assujettissant. Le cuivrage, au contraire, résiste mieux à l'action du temps conserve aux pièces l'apparence métallique que la peinture altère,

et, lorsqu'il est direct, n'enlève aucune des finesses artistiques de la pièce de fonte. Le cuivrage a le désavantage de coûter cher et d'exiger une installation assez compliquée et quelquefois nuisible à la santé des ouvriers.

Malgré ces inconvénients, le cuivrage de la fonte est, sans contredit, un des plus beaux problèmes qui aient excité l'imagination des inventeurs et un de ceux dont les solutions ont été les plus ingénieuses et les plus savantes. Les travaux de MM. Oudry, Weill et Gauduin, pour ne citer que les principaux inventeurs, sont là pour témoigner des efforts faits par l'esprit humain dans cette branche industrielle.

Le plus ancien procédé de cuivrage du fer, dû au baron Ruolz, consiste à décomposer le cyanure double de cuivre et de potassium par un fort courant électrique. Il donne d'assez bons résultats sur le fer très sain et sur l'acier, à la condition que les objets soient décapés d'une manière parfaite. Quant au fer ordinaire et surtout à la fonte qui contiennent toujours des pailles, des trous et des impuretés de toute nature, la couche de cuivre n'y est jamais continue, et la rouille ne tarde pas à apparaître aux points où le dépôt ne s'est pas effectué. Si l'on cherche à augmenter l'épaisseur du dépôt, en portant l'objet dans un bain acide de sulfate de cuivre, l'acide, pénétrant à travers la couche, attaque le métal sous-jacent et détruit toute adhérence. Ce procédé est d'ailleurs très cher, parce que les cyanures sont d'un prix élevé, qu'ils se détruisent à la longue et qu'ils exigent un fort courant pour être décomposés.

Procédés Oudry. — A la suite d'une série de tentatives longues et coûteuses, M. Oudry, désespérant d'arriver à déposer sur la fonte une couche de cuivre réunissant les qualités d'adhérence, de solidité et de durée, a imaginé un procédé mixte, consistant à enduire la fonte d'un vernis plombagine et à déposer le cuivre par-dessus.

Le vernis est composé de minium et de matières résineuses résistant bien à l'action de l'air ; la plombagine est là pour rendre la surface conductrice.

Le bain peut contenir une dissolution acide de sulfate de cuivre

sans craindre l'attaque de la fonte et sans avoir besoin de décaper celle-ci. (Généralement, on emploie simplement une dissolution saturée de sulfate de cuivre avec 10 p. 100 d'acide libre.)

Evidemment, une couche de cuivre ainsi déposée ne peut avoir d'autre solidité que celle qu'elle a par elle-même et les seuls éléments de cette solidité résident dans l'épaisseur et la ténacité du dépôt. Aussi M. Oudry était-il obligé de faire des dépôts ayant une épaisseur d'environ un demi-millimètre dans le travail courant et de 1 millimètre et plus dans le travail soigné. Si l'on ajoute à cette épaisseur celle d'une couche de plombagine et de trois couches d'enduit isolant, on comprend facilement qu'un pareil système de cuivrage n'est applicable que sur des objets de très grandes dimensions, car les finesses des détails d'une statuette, par exemple, seraient inévitablement empâtées par ces cinq couches, et l'on sacrifierait trop le côté artistique du sujet à sa conservation. Il n'est pas moins vrai que ce procédé est réellement industriel, et que c'est le premier qui ait été pratiquement appliqué sur une grande échelle. Tous les candélabres de la ville de Paris, les belles fontaines de la place de la Concorde et de la place Louvois et un nombre considérable de statues et de bas-reliefs ont été cuivrés à Auteuil, dans les ateliers de l'inventeur.

Depuis quelques années, M. Oudry fils a simplifié le procédé primitif en remplaçant les couches d'enduit isolant et la couche de plombagine par une immersion des objets en fonte dans une peinture épaisse formée d'huile chaude et de poudre de cuivre, en suspension dans le liquide. En sortant de ce bain, les objets sont séchés à l'étuve, puis brossés avec une brosse métallique et de la poussière de cuivre. Ils sont ensuite portés au bain de sulfate de cuivre ordinaire.

Ce procédé est un peu plus simple que le précédent, mais le résultat est sensiblement le même. La couche d'huile cuite sépare la fonte de la couche de cuivre galvanoplastique ; la poussière de cuivre ajoutée à l'huile ne sert qu'à la rendre conductrice de l'électricité, et il faut toujours une certaine épaisseur à la gaine de cuivre pour qu'elle puisse résister. Remarquons, en passant, que le moyen employé par M. Oudry père était insalubre, parce qu'il exigeait un enduit à base de minium ou de céruse, et que

celui de M. Oudry fils présente également quelques dangers pour la santé des ouvriers, à cause de la poussière de cuivre sèche qui s'introduit fatalement dans les pounions pendant le brossage. Il est vrai que ce dernier inconvénient peut, dit-on, se transformer en un avantage pendant les temps de choléra ; mais, bien qu'il soit de mode aujourd'hui de réhabiliter le cuivre, nous ne saurions considérer son emploi comme salubre. En poudre surtout, il est éminemment toxique, et il faut prendre certaines précautions pour éviter ses dangereux effets.

Pour tout dire, relativement au cuivrage de la fonte sur couche isolante, il faut ajouter que son prix est relativement élevé, puisque l'épaisseur du métal déposé est nécessairement grande, et que, malgré son épaisseur, il est sujet à des déformations au moindre choc. Beaucoup de pièces se déchirent aux angles vifs, et il faut employer certains artifices pour dissimuler les défauts. On se sert ordinairement d'un ciment composé de résine et de poudre de cuivre qu'on applique à chaud sur la partie endommagée. Presque toutes les pièces sont réparées par de semblables raccommodages, et ce n'est pas là le moindre inconvénient du procédé.

En principe, on peut admettre que ce genre de cuivrage procure des pièces dont le prix varie entre 1 franc et 1,50 franc le kilogramme.

Procédés Weill. — M. Weill obtient un cuivrage direct dans une liqueur alcaline. Cette liqueur consiste en sulfate de cuivre dissous dans un excès de tartrate de potasse ou de soude, alcalinisé par la soude caustique.

L'excès d'alcali a pour but : d'abord de tenir le cuivre en dissolution (car le tartrate de cuivre seul est insoluble dans l'eau) et d'empêcher ensuite la fonte d'être attaquée par l'acide, ce qui garantit l'adhérence du cuivre sur la fonte.

La propriété qu'ont les solutions alcalino-organiques de dissoudre l'oxyde de fer sans attaquer le fer lui-même est employée au décapage de la pièce. Le bain décape le fer en même temps qu'il le cuivre.

Les objets sont suspendus dans le bain par des fils de zinc.

Le courant est produit par la dissolution du zinc dans l'alcali :

la dépense d'électricité est donc très minime ; mais, précisément à cause de cette dissolution de zinc, après un certain temps, le bain contient plus de zinc que de cuivre, et il doit être renouvelé fréquemment. Le dépôt de cuivre, toujours très mince, a souvent un aspect pulvérulent et prend des teintes irisées, dues à une légère oxydation du cuivre.

M. Weill a perfectionné son procédé, et, dans une note récemment adressée à l'Académie des sciences, il résume ainsi les trois méthodes dont il se sert couramment :

Le premier moyen consiste à plonger les pièces dans le bain au contact des fils de zinc. Le cuivrage a lieu immédiatement et garantit ensuite le métal sous-jacent de l'attaque des acides. Selon l'alcalinité du bain et la destination des objets à cuivrer, il exige un temps variable de quelques minutes à quelques heures.

Le deuxième moyen qui a été mis en usage pour cuivrer les candélabres d'une grande ville consiste à placer des vases poreux dans la cuve contenant le bain alcalino-organique de cuivre et les objets à cuivrer à épaisseur moyenne. Ces vases poreux sont remplis d'une lessive de soude caustique, dans laquelle plongent des plaques de zinc mises en communication avec les pièces à cuivrer par un gros fil de cuivre. La lessive de soude sert continuellement, car, dès qu'elle est à peu près saturée d'oxyde de zinc, on la traite par du sulfure de sodium qui régénère la soude caustique, tout en précipitant du sulfure blanc de zinc, que l'on vend à de bons prix. Ce cuivrage n'exige que peu de temps.

Le troisième moyen consiste à cuivrer les divers objets à faible, moyenne ou très forte épaisseur, au moyen des mêmes bains et d'une machine dynamo-électrique.

Les bains n'exigent que l'addition d'une quantité déterminée d'oxyde de cuivre de temps en temps. Les bains à peu près épuisés en cuivre sont titrés ainsi : on introduit 10 centimètres cubes du bain dans un matras en verre blanc, puis on ajoute 30 à 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur ; on porte à l'ébullition, et l'on verse dans la solution jaune verdâtre jusqu'à décoloration complète du protochlorure d'étain titré. Le volume de chlorure d'étain employé à cet effet indique exactement la quan-

tité de cuivre renfermée dans le bain. On n'a plus qu'à y ajouter l'oxyde de cuivre hydraté qui lui manque.

M. Weill dépose tous les métaux, tels que nickel, cobalt, antimoine, étain, etc., sur fonte, fer et autres métaux. Il emploie à cet effet des bains alcalino-organiques, d'une composition analogue à celle de son bain de cuivrage, et l'exécution du procédé se fait exactement par l'un ou l'autre des trois moyens décrits pour le cuivrage.

On pourrait peut-être s'étonner du peu d'importance attaché par M. Weill au décapage des pièces à cuivrer. Des surfaces aussi irrégulières et aussi hétérogènes que le fer brut et la fonte ne se décapent pas comme les alliages de cuivre sur lesquels on argente, et le praticien sait qu'un dépôt n'est jamais bien adhérent ou bien résistant, si le décapage laisse à désirer. Malgré cette petite critique, nous croyons que ce système de cuivrage est un des meilleurs qui soit en usage.

Par des modifications de détails apportées à ses procédés électrochimiques, M. Weil est parvenu à revêtir instantanément, à la température ordinaire et au moyen d'un seul bain, tous les métaux usuels et leurs alliages, d'une mince couche adhérente de cuivre, présentant à volonté les couleurs les plus vives et les plus variées.

L'opérateur, en modifiant une action électrique produite sans pile séparée, obtient à volonté, sur la même pièce, des dépôts chatoyants de diverses couleurs d'une solidité remarquable, d'une grande variété et d'un très vif éclat.

Ces colorations, dues à la production d'oxydes de cuivre très divers et de composition non encore déterminée, peuvent s'appliquer sur tous les métaux, et leur épaisseur est si faible qu'elle n'altère en rien les contours des bijoux les plus délicats, auxquels elles donnent des colorations très curieuses et parfois assez heureuses. Certaines pierres, et surtout les perles, s'accoutument bien du voisinage de ces irisations.

Des ornements en fonte moulée ou en tôle estampée peuvent également, grâce à ces procédés, se revêtir de couleurs vives et très variées, et il est probable que l'on ne tardera pas à introduire ces nouveaux effets dans la décoration du mobilier.

Procédés Gauduin. — M. Gauduin a étudié trois procédés de cuivrage du fer et de la fonte; les deux premiers, étant basés sur la voie sèche, sortent de notre cadre; voici le troisième, tel que l'auteur l'a décrit :

« Beaucoup d'acides organiques, et principalement les acides organiques polybasiques, tartrique, oxalique, succinique, citrique, malique et autres jouissent de propriétés analogues, combinés aux oxydes de cuivre et aux oxydes alcalins à l'état de sels doubles acides, comme dans les bitartrates, les bioxalates, les quadroxalates, les bisuccinates, bicitrates, bimalates alcalins, combinés aux sels de cuivre correspondants et avec excès d'acide, quand ils n'attaquent pas trop fortement le fer, sont plus ou moins propres à donner un bon dépôt. Une température de 40 à 60° facilite le travail. L'emploi d'un courant électrique, fourni par une source d'électricité quelconque, est nécessaire quand on veut obtenir une forte épaisseur de cuivre. Il est inutile de décrire la manière d'employer ce courant, ainsi que le décapage préalable du fer ou de la fonte, ces opérations n'ayant rien de particulier à ce procédé.

« On peut aussi, au moyen de ces bains, déposer sur le fer, la fonte et l'acier des alliages de cuivre et d'étain, de cuivre et de zinc, de cuivre et d'aluminium (bronze, laiton, bronze d'aluminium). Il suffit de mêler aux bains de cuivre décrits plus haut un bain semblable d'étain, de zinc, d'aluminium en quantité inversement proportionnelle à la conductibilité électrique des deux bains, et d'opérer avec des anodes solubles en bronze, laiton, bronze d'aluminium. On peut aussi arriver aux mêmes résultats en faisant fonctionner pendant quelque temps un bain de cuivre avec une anode soluble en bronze, laiton, bronze d'aluminium, ou mieux d'étain, zinc, aluminium, en ayant soin de bien proportionner la tension du courant électrique à la surface à recouvrir. C'est là une condition essentielle à la réussite de l'opération, car un courant faible n'affecte que le sel de cuivre, tandis qu'un courant fort affecte de préférence les autres métaux. »

La Société du Val d'Osne, qui exploite les procédés Gauduin, fait usage d'une petite machine Gramme qui exige moins d'un cheval de force pour actionner les immenses bains installés

boulevard Voltaire, à Paris. C'est là que se sont faites les premières expériences de l'inventeur.

M. Gauduin employait d'abord la soude pour la formation de son sel double. Les oxalates de cuivre étant très peu solubles, la présence de la soude avait pour effet de dissoudre une plus grande quantité de cuivre et de rendre ainsi le bain plus conducteur. Mais, malgré tous ses efforts, il n'est pas parvenu à constituer un bain assez riche pour fonctionner à froid. La chaleur était indispensable, ce qui entraînait à des dépenses considérables en matériel et en combustible.

Quelques années plus tard, la composition du bain a été modifiée. La soude a été remplacée par l'ammoniaque, sur les conseils de M. Cadrat. L'ammoniaque étant un dissolvant énergique du cuivre, on a pu obtenir des bains très riches en cuivre, et, par conséquent, très conducteurs. Le chauffage a été supprimé. Une grande économie a été réalisée et, à partir de ce moment, l'opération a fonctionné d'une façon régulière et sans la moindre difficulté.

Avant de passer au bain, la pièce est soumise à un dégraissage par la potasse, à un fort décapage par l'acide sulfurique. Après un lavage à l'eau, elle est traitée dans le bain de cuivre.

Les anodes, étant en cuivre, entretiennent la richesse du bain à peu près constante et il suffit d'ajouter de temps en temps un peu de dissolution ammoniacale de cuivre. Le bain se charge peu à peu d'oxalate de fer par le décapage des pièces ; mais la présence de ce sel, au lieu de nuire au dépôt du cuivre, semble au contraire le favoriser et le rendre plus régulier. Le même bain peut donc servir presque indéfiniment.

Quand la pièce a reçu sur toute sa surface une couche assez épaisse de cuivre pour ne plus craindre l'acide sulfurique, on termine l'opération dans un bain de sulfate de cuivre formé tout simplement d'une dissolution saturée de sulfate avec environ 10 p. 100 d'acide sulfurique libre. Ce bain a l'avantage d'être plus économique que le premier et de donner un dépôt plus rapide, tout en exigeant un courant électrique encore plus faible.

On voit, par ce qui précède, que le problème du cuivrage de la fonte est parfaitement résolu par le bain d'oxalate ammoniacal de

cuivre. Il ne reste plus qu'à trouver le moyen d'empêcher les effets destructeurs qui doivent infailliblement se manifester lorsqu'on juxtapose du cuivre et du fer.

Depuis dix ans, la Société du Val d'Osne a livré au commerce les pièces de fonte les plus gigantesques qu'on ait jamais cuivrées. Il y avait à l'Exposition de 1878 deux taureaux de 3 mètres de long, pesant 1 600 kilogrammes chacun, qui ont été recouverts ainsi (d'une seule pièce) et qui étaient réellement des chefs-d'œuvre d'art industriel.

Procédé Walenn. — M. Walenn a fait récemment connaître à Londres la méthode suivante de cuivrage de la fonte et du fer :

La préparation des pièces de métal, fer ou fonte, avant la mise au bain, ne diffère pas de ce qui se pratique dans les autres ateliers. Un moulage en fonte, par exemple, est d'abord décapé dans l'acide sulfurique étendu, puis lavé à l'eau courante et ensuite plongé dans une solution bouillante de potasse caustique. La pièce toute chaude est mise au bain qui, par sa composition même, achève le décapage s'il y a lieu. On attend que l'équilibre de température se soit établi pour faire passer le courant électrique.

Le liquide employé pour produire le dépôt du cuivre est un mélange de cyanure de potassium et de tartrate neutre d'ammoniaque avec une quantité déterminée du métal en dissolution. Le cyanure de potassium maintient le métal dissous et l'abandonne facilement lorsque intervient l'influence du courant. Le tartrate neutre d'ammoniaque empêche la formation de précipités. Le bain, convenablement préparé, conserve une composition normale, sans donner de dégagements de vapeurs ni d'odeurs désagréables.

La méthode Walenn serait caractérisée par les avantages suivants : il ne se produit pas de gaz sur la pièce pendant le traitement ; le dépôt est obtenu avec une quantité relativement petite d'électricité de faible tension ; le même liquide est employé, quelle que soit l'épaisseur de la couche à déposer ; la durée de l'opération est relativement courte ; enfin le dépôt est d'une homogénéité parfaite en tous les points.

Ce procédé, étant nouveau, ne peut être apprécié dès aujourd'hui, car le principal mérite d'un bon dépôt de cuivre, c'est de résister

à l'action du temps. Tout ce que nous savons, c'est que M. Walenn vient de cuivrer les plongeurs de presses hydrauliques employées par la Compagnie des docks de la Tamise et que cette compagnie s'est déclarée très satisfaite.

Cuivrage des rouleaux d'impression. — De nombreux essais ont été faits pour substituer aux rouleaux d'impression de cuivre massif des rouleaux de fonte ou de fer recouverts d'une couche de cuivre galvanique; les uns ont eu un succès relatif, malgré la lenteur exagérée du dépôt, d'autres ont été abandonnés immédiatement, à cause de la mauvaise qualité du métal déposé; actuellement, à part les systèmes Wilde et Schlumberger, qui sont appliqués dans quelques usines, il n'existe aucun procédé de cuivrage de rouleaux qui puisse être conseillé.

Procédé Wilde. — Depuis longtemps, M. Wilde s'occupe de dépôts électrolytiques; ses machines jouissent d'une grande faveur dans le nord de l'Angleterre, et sa compétence en galvanoplastie est partout reconnue; son procédé de cuivrage est installé à Manchester, où il fonctionne régulièrement depuis plusieurs années; à tous égards, il mérite donc de fixer l'attention des praticiens.

La base du système consiste à donner au cylindre qu'on recouvre un mouvement rapide de rotation dans le bain de cuivrage, afin de mettre successivement en contact de la surface métallique de nouvelles couches de l'électrolyte, ce qui permet d'employer de forts courants électriques pour de petites surfaces de cathodes, sans que la qualité du cuivre déposé en souffre.

Il y a deux anodes en cuivre, cylindriques, placées de chaque côté de la cathode, sur un même diamètre et pouvant être tournées à la main de temps en temps. Avant de recevoir son revêtement, le rouleau en fer est chauffé à une température voisine de 80 degrés centigrades par immersion dans l'eau bouillante. Puis il est placé dans un bain de cyanure de cuivre où il reçoit une première couche, et, de là, dans un bain de sulfate de cuivre, où il reçoit une deuxième couche mince. Ces premières couches sont soumises à une pression considérable par l'action de laminoirs en acier trempé, laquelle pression a pour objet d'augmenter l'adhé-

rence du cuivre sur le fer, et de dévoiler les imperfections du dépôt, s'il en existe. Le rouleau cuivré, bien poli par ce laminage à froid, est remis dans le bain de sulfate de cuivre et soumis à une double action mécanique et électrique jusqu'à ce que le dépôt ait l'épaisseur voulue.

Procédé Schlumberger ⁴. — Le cylindre, après avoir été parfaitement nettoyé par les méthodes usuelles, est déposé pendant vingt-quatre heures dans un bain soumis à l'action du courant et contenant un mélange des deux liquides suivants :

PREMIER LIQUIDE

Eau	12 parties.
Cyanure de potassium	3 —

DEUXIÈME LIQUIDE

Eau	16 parties.
Carbonate de soude	4 —
Sulfate de soude.	2 —
Sulfate de cuivre.	1 —

Après vingt-quatre heures, le cylindre est retiré, lavé à grande eau, puis frotté avec de la pierre ponce pulvérisée et lavé de nouveau avec une solution aqueuse de sulfate de cuivre contenant $\frac{1}{300}$ en volume d'acide sulfurique. On maintient des morceaux de cuivre dans le bain pour empêcher le liquide de devenir trop acide. Cela fait, on plonge de nouveau le cylindre dans la première solution alcaline, puis dans un bain simple contenant un mélange des deux liquides composés ainsi :

PREMIER LIQUIDE

Eau	10 parties.
Cyanure de potassium	2 —
Ammoniaque aqueuse	3 —

DEUXIÈME LIQUIDE

Eau	16 parties.
Carbonate de soude	4 —
Sulfate de soude.	2 —
Acétate de cuivre cristallisé.	2 —

⁴ *Electro-métallurgie*, de Gore.

Dans ce bain définitif, le cylindre est entouré de vases poreux, contenant des lames de zinc et de l'acide sulfurique dilué.

La température est réglée à 20 degrés centigrades.

Le cylindre est retourné une fois par jour pour rendre le dépôt uniforme. En un mois, le dépôt atteint 1 millimètre d'épaisseur.

Cuivrage des fils télégraphiques. — L'industrie du cuivrage des fils d'acier servant aux lignes télégraphiques s'effectue en grand à New-York dans les ateliers de la *Postal Telegraph Company*.

Ces ateliers ont deux cents baigns de sulfate de cuivre et vingt-cinq grandes machines dynamo-électriques.

Le fil, préalablement placé sur de grandes bobines, passe lentement dans une série de baigns jusqu'à ce qu'il soit revêtu d'une épaisseur suffisante de cuivre. Chaque opération réclame soixante heures environ. On recouvre chaque jour 16 kilomètres de fil d'acier en employant 250 kilogrammes de cuivre.

Cuivrage des corps non métalliques. — Pour cuivrer les corps non métalliques, Hockin recommande de les plonger dans du collodion ioduré, puis de les immerger dans une solution de nitrate d'argent, et de les exposer à la lumière pendant quelques secondes, puis de précipiter l'argent à l'état métallique à l'aide d'un bain de protosulfate de fer acidulé à l'acide azotique et finalement de déposer le cuivre sur les objets au moyen d'une solution de sulfate de cuivre presque neutre.

DÉPÔTS D'ALLIAGES DE CUIVRE, DE ZINC ET D'ÉTAIN

1° *Bain de laitonisage.*

Cyanure de potassium	12 parties.
Carbonate de potassium	600 —
Sulfate de zinc	48 —
Chlorure de cuivre.	25 —
Nitrate d'ammoniaque.	305 —
Eau	5000 —

ÉLECTROLYSE.

10

Dissoudre le cyanure dans 120 parties d'eau ; dissoudre le carbonate de potassium, le sulfate de zinc et le chlorure de cuivre dans le reste de l'eau en portant la température à 60 degrés centigrades environ. Quand la dissolution est faite, ajouter le nitrate d'ammoniaque en agitant le mélange. Laisser reposer la liqueur pendant quelques jours et l'employer après décantation, lorsqu'il ne se forme plus de dépôt.

2° *Bain de bronzage.*

Cyanure de potassium	50 parties.
Carbonate de potassium	500 —
Chlorure d'étain.	12 —
Chlorure de cuivre.	15 —
Eau	5000 —

Ce bain est employé à une température qui ne dépasse pas 36 degrés centigrades.

Procédés Russell et Woolrich. — MM. Russell et Woolrich emploient pour le laitonisage le bain suivant :

Acétate de cuivre	3730 grammes.
— de zinc	373 —
— de potassium	3730 —

Dissoudre les substances ci-dessus dans 25 litres d'eau chaude et ajouter du cyanure jusqu'à la formation d'un précipité, qui se redissout dans un excès de réactif. Maintenir un excès de cyanure dans le bain. Employer soit une anode en laiton ; soit, en même temps, deux anodes, l'une en laiton, l'autre en cuivre.

Procédé Brunel. — M. Brunel prépare sa solution de la manière suivante :

Chlorure de cuivre.	373 grammes.
Carbonate de potassium	9325 —
Sulfate de zinc	746 —
Nitrate d'ammoniaque.	4660 —

Dissoudre le chlorure dans 2,25 litres d'eau, le carbonate de potassium dans 27 litres d'eau, le sulfate de zinc dans 2,25 litres

d'eau chaude. Mélanger ces dissolutions. Ajouter le nitrate d'ammoniaque et mélanger à nouveau très intimement. Ajouter de l'eau froide pour faire 50 litres.

Autre formule.

Carbonate de potassium	3730 grammes.
Cyanure de potassium	370 —
Sulfate de zinc.	466 —
Chlorure de cuivre.	310 —
Eau	56 litres.

Préparer séparément les diverses solutions. Ajouter au sulfate de zinc et au chlorure de cuivre une partie du carbonate de potassium dissous. Dissoudre les précipités formés en ajoutant de l'ammoniaque; introduire le reste du carbonate de potassium et le cyanure, et compléter avec de l'eau.

Bain de laitonisage employé par la maison Japy. — Pour 10 litres de liquide :

Acétate de cuivre.	100 grammes.
Sulfate de zinc pur	150 —
Carbonate de soude.	300 —
Bisulfite de soude.	250 —
Cyanure de potassium pur à 95 p. 100	315 —

Procédés Newton. — M. Newton a préparé plusieurs solutions pour l'obtention des dépôts d'alliages de cuivre, d'étain et de zinc.

Sa méthode est basée sur l'emploi de mélanges de chlorure de zinc avec des chlorures alcalins, potassium, sodium, ammonium; d'acétate de zinc, avec les acétates alcalins correspondants.

Pour le laitonisage, emploi de cuivre à même acide que les sels de zinc, acétates, par exemple.

Pour le bronzage, dissoudre le tartrate double de protoxyde d'étain et de potassium, avec ou sans addition de potasse caustique.

M. Newton dépose un alliage de zinc, d'étain et de cuivre, en employant un bain composé de : cyanure double de cuivre et de potassium; zincate de potasse et stannate de potasse; il forme ces derniers en fondant l'oxyde d'étain avec la potasse caustique ou par dissolution dans la potasse.

Pour le laitonisage, il emploie un bain composé de : oxyde de cuivre dissous dans le cyanure de potassium en excès; oxyde de zinc, un peu d'ammoniaque liquide est ajoutée, et l'on chauffe à 50 degrés centigrades environ. On complète avec de l'eau, de manière que le liquide renferme 2 de zinc pour 1 de cuivre.

Autres bains.

Cyanure de potassium.	373 grammes.
Carbonate d'ammoniaque	373 —
Cyanure de cuivre	62 —
Cyanure de zinc.	31 —

Dissoudre dans 4,50 litres d'eau. Porter la température à 65 degrés centigrades.

Cyanure de potassium.	} poids égaux.
Carbonate d'ammoniaque	

Dissoudre dans 4,5 litres d'eau. Attacher une large anode de laiton au fil positif de la batterie et employer une petite surface de cathode, une lame mince de laiton, par exemple. La température doit être de 65° environ. L'anode se dissout et fournit le métal nécessaire au bain.

CUIVRAGE DES OBUS

Comme exemple de cuivrage industriel, nous allons indiquer le procédé usité en Angleterre pour revêtir les obus en acier d'une chemise de cuivre.

Les projectiles sont préalablement lavés dans une dissolution chaude de potasse pour enlever toute trace de graisse, huile, ou toute autre substance adhérente à la surface. Ils sont ensuite frottés avec une brosse et de la pierre ponce en poudre et finalement lavés dans l'eau propre. Cela fait, ils sont prêts à être galvanisés. On commence par déposer sur l'acier une mince couche de nickel, car le cuivre prend assez mal sur l'acier quand l'électrolyte est du sulfate de cuivre.

Le bain de nickel est préparé dans une cuve de bois garnie de verre ou d'asphalte. Au-dessus de cette cuve sont placées deux barres

de cuivre qui communiquent l'une avec le pôle positif, l'autre

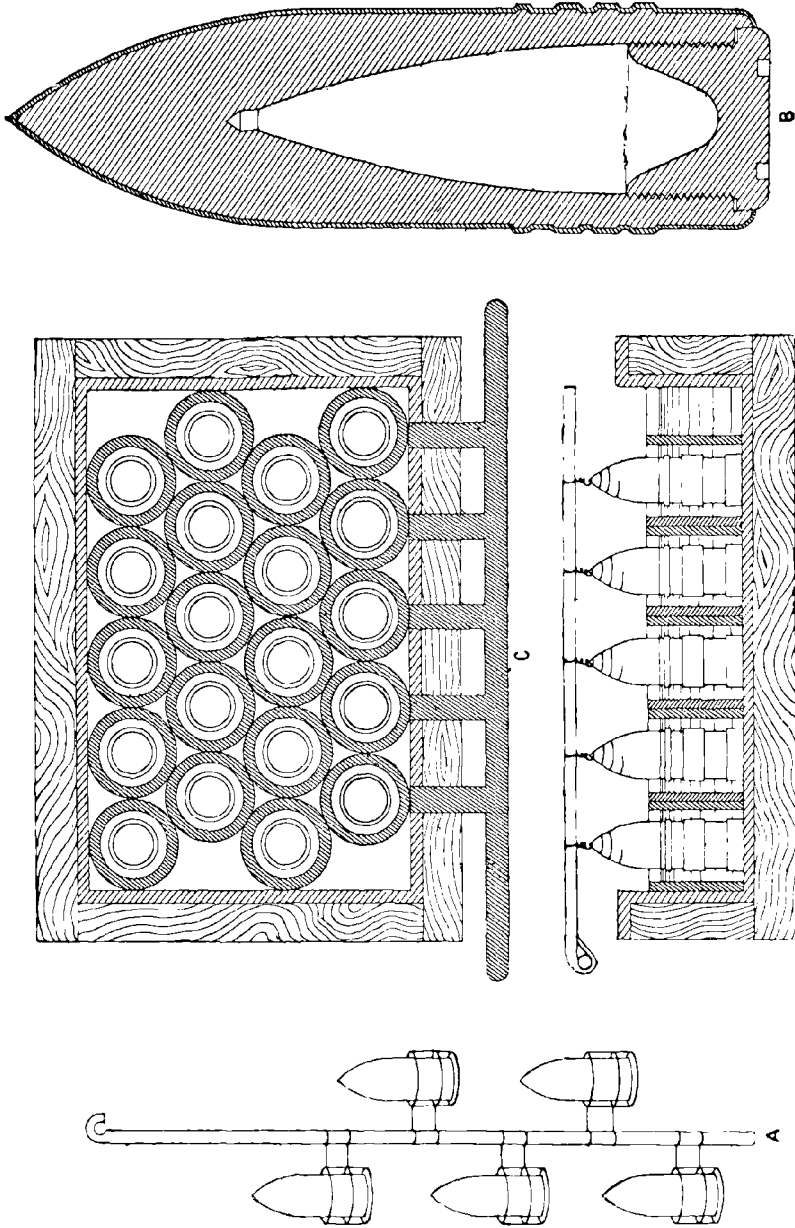


Fig. 15. — Cuivrage des obus.

avec le pôle négatif du générateur d'électricité. La première reçoit les anodes et la seconde les projectiles (fig. 15).

Les projectiles sont placés dans des petits paniers faits en fils de cuivre et ils sont fixés verticalement, cinq ensemble, sur une barre de cuivre (croquis A).

La solution est du sulfate de nickel étendu d'eau à saturation et rendu alcalin par l'addition d'un peu d'ammoniaque.

On immerge la barre dans le bain de nickel et on l'y laisse environ une heure. Puis on plonge la barre dans un premier bain de cuivre sans rien changer aux projectiles. Ce premier bain a pour objet de revêtir l'ensemble des pièces d'une enveloppe de cuivre. Il consiste, comme celui de nickel, en une large cuve en bois garnie de verre ou de plomb et munie de barres de cuivre pour attacher les électrodes. La solution se compose de 1 kilogramme de pur sulfate de cuivre et de 4 litres et demi d'eau; elle marque 17° à l'aréomètre Baumé. Il faut veiller à ce que la solution ne soit pas trop saturée, car il se formerait des cristaux sur les projectiles. On laisse les pièces environ dix heures dans le bain.

Cela fait, on dispose les projectiles dans un troisième bain pour former leur ceinture. Le croquis B montre, à une assez grande échelle, les divers bourrelets dont est formée cette ceinture.

Le troisième bain, très différent des autres, surtout au point de vue de la profondeur des cuves, est indiqué en coupe et en plan dans le croquis C. Chaque projectile est placé dans un tube de cuivre qui sert d'anode. Une cuve contient seize projectiles. Tous les tubes servant d'anodes se touchent et ils sont reliés au pôle positif de la dynamo au moyen de pièces de cuivre indiquées dans la vue en plan. Les obus sont garnis, à la partie supérieure, d'une sorte de petite spirale en fil de cuivre qui sert à les relier au pôle négatif de la dynamo.

Le bain contient la même solution que le précédent.

Pour ménager les parties moins épaisses et laisser, à un moment donné, les bourrelets seuls augmenter de diamètre, on met des ceintures en caoutchouc très pur sur ces parties.

Le temps d'immersion, dans ce troisième bain, varie suivant les épaisseurs qu'on veut obtenir et qu'on jauge fréquemment. En moyenne, la formation des bourrelets exige de trente à cinquante heures.

Une chose importante à observer est que, lorsqu'on change les projectiles du premier bain de cuivre au deuxième, il ne faut pas que les objets restent dans l'air plus longtemps que le temps strictement nécessaire pour effectuer l'opération. Si les projectiles se recouvrent de poussière, ou de matières grasses, ou s'ils s'oxydent trop, le travail est manqué.

Au lieu de se servir d'un bain de nickel, qui exige de grands soins, au début de l'opération, on peut faire usage d'un bain de cuivre alcalin. Ce bain se prépare ainsi : On fait dissoudre 1 kilogr., 400 de cyanure de potassium dans 4 litres et demi d'eau, puis on ajoute du cyanure de cuivre jusqu'à ce que la dissolution soit saturée ; on ajoute ensuite 115 grammes de cyanure de potassium.

Quand les électrodes deviennent sales et que des cristaux se forment sur les projectiles, il faut ajouter du cyanure de potassium. On dissout alors 1 kilogramme de cyanure de potassium dans 7 litres d'eau et on verse tout ou partie de ce liquide dans le bain.

Les projectiles doivent séjourner trois quarts d'heure dans ce bain et être ensuite plongés dans le bain de cuivre au sulfate qui forme la couche générale de cuivre à épaisseur voulue autour de l'obus.

CHAPITRE IX

DÉPÔTS MÉTALLIQUES DIVERS

Les métaux qui ont été déposés d'une manière pratique par l'électrolyse, le nickel, l'or, l'argent et le cuivre à part, sont le platine, le plomb, le zinc, le fer, l'étain, l'antimoine, l'aluminium, le cadmium, le cobalt et le mallechort.

DÉPÔT DE PLATINE

Procédé Roseleur. — C'est M. Roseleur qui, le premier, est parvenu à faire de bons dépôts de platine. Son brevet date de 1847.

Voici la formule qu'il indique comme permettant d'appliquer sur le cuivre ou ses alliages une quantité quelconque de platine.

Platine réduit en chlorure.	10 grammes.
Phosphate d'ammoniaque.	100 —
Phosphate de soude	500 —
Eau.	10 litres.

On introduit dans un matras de verre à long col 10 grammes de platine finement laminé ou mieux réduit en *mousse* ou *éponge*, avec 150 grammes d'acide chlorhydrique et 100 grammes d'acide azotique à 40°. On chauffe sur une tôle percée à son centre, pour que le fond du ballon reçoive seul l'impression de la chaleur. Il se dégage d'abondantes vapeurs *rutilantes* et le platine disparaît entièrement pour ne laisser qu'un liquide rouge qu'il faut continuer à chauffer jusqu'à ce qu'il devienne visqueux au point de s'attacher aux parois du ballon. Cette dernière partie de l'opéra-

tion peut se faire à la capsule de porcelaine, dont la forme évasée est plus propice à l'évaporation des liquides en excès. On retire du feu, et on laisse refroidir complètement; puis on fait dissoudre dans 500 grammes d'eau distillée et on filtre s'il en est besoin.

On fait dissoudre d'autre part, dans une pareille quantité d'eau distillée, 400 grammes de phosphate d'ammoniaque, et l'on mélange les deux dissolutions. Il se forme un abondant précipité de phosphate ammoniaco-platinique sur lequel surnage un liquide orangé qu'il ne faut pas séparer.

Dans cet état, on verse peu à peu, et en agitant, une solution préparée à l'avance de 500 grammes de phosphate de soude dans un litre d'eau pure.

On porte le mélange à l'ébullition, qu'on entretient, tout en remplaçant l'eau évaporée, jusqu'à ce que, par suite du dégagement d'ammoniaque, la liqueur, d'alkaline qu'elle était d'abord, devienne sensiblement acide au papier de tournesol. On remarque, dans cette réaction, que la liqueur, de jaune qu'elle était, devient tout à fait incolore, ce qui indique la formation du sel double de platine.

Le bain est alors propre à fonctionner sur le cuivre et ses alliages avec l'aide de la chaleur et d'un courant électrique assez puissant.

Procédé Wahl. — Le procédé que nous venons d'indiquer donne de bons résultats au commencement de l'opération; mais, au fur et à mesure de l'emploi du bain, la solution s'appauvrit et le dépôt devient moins bon. Plusieurs chimistes, notamment M. Bœttger, ont cherché à remédier à cet inconvénient sans y parvenir.

C'est alors que M. H. Wahl, de Philadelphie, étudia la question et parvint, après de nombreuses recherches, à obvier à ce défaut capital. L'une des principales difficultés à surmonter était d'obtenir un dépôt fin, dur et brillant, car généralement les réductions des sels de platine donnent une poudre grise noirâtre sans cohésion. Une autre, non moins importante, provenait de l'insolubilité des anodes constituées par des feuilles de métal. M. Wahl reconnut que le platine, dans un grand état de division,

peut se dissoudre dans de l'acide chlorhydrique dilué sous l'influence d'un courant électrique, mais le dépôt sur la cathode est noir et pulvérulent. Cette remarque, quoique fort intéressante, ne pouvait donc pas donner de solution pratique.

Enfin, après une suite d'essais infructueux, M. Wahl reconnut que l'hydrate de platine était facilement soluble dans les alcalis et les acides, et, par conséquent, permettait de maintenir constante la composition du bain par des additions successives.

Préparation des bains. — Pour les bains alcalins, la solution se compose de :

Hydrate de platine	42,48 grammes.
Potasse caustique	50,00 —
Eau distillée	100,00 --

Dissoudre la moitié de la potasse caustique dans 250 grammes d'eau, ajouter l'hydrate de platine en agitant avec une baguette de verre. Quand la solution est effectuée, dissoudre l'autre moitié de la potasse dans 250 grammes d'eau, puis mélanger les deux solutions. Pour activer la dissolution, la potasse peut être légèrement chauffée, mais ce n'est pas indispensable, vu la grande solubilité de l'hydrate de platine. Employer une force électromotrice de 2 volts pour décomposer le bain ; le dépôt sera brillant, dur et très fin. Pour obtenir un dépôt épais, il est bon d'ajouter quelques gouttes d'acide acétique. L'anode peut être en charbon ou en platine. Les objets d'acier, de nickel, de zinc, d'étain, de maillechort, doivent être recouverts au préalable d'un dépôt de cuivre produit par un bain de cyanure. La température du bain ne doit pas dépasser 40 degrés centigrades. Le dépôt de platine se fait très rapidement ; au bout de cinq minutes, le dépôt est suffisamment épais pour la plupart des applications.

Le bain à l'acide oxalique se prépare de la façon suivante : Dissoudre 6,24 grammes d'hydrate de platine dans 25 grammes d'acide oxalique et étendre la solution à 1 litre. L'acidité de la solution doit être entretenue par des additions d'acide oxalique. On peut ensuite déposer au fond du bain une certaine quantité d'hydrate de platine pour maintenir la richesse de la solution.

Les oxalates doubles sont moins solubles que les oxalates

simples : il faut donc employer une plus faible différence de potentiel. Les dépôts avec les oxalates sont plus durs que ceux provenant des bains de potasse.

Les bains à l'acide phosphorique doivent être préparés de la façon suivante :

Acide phosphorique sirupeux (D = 1,7).	50 grammes.
Hydrate de platine	12 à 15 —
Eau distillée	1000 —

L'acide doit être étendu d'un peu d'eau, et la dissolution de l'hydrate doit être faite à 400 degrés centigrades. Il faut avoir soin d'ajouter de l'eau au fur et à mesure de son évaporation. La dissolution faite, il faut amener le volume à 1 litre. Le bain peut être employé à chaud ou à froid avec un courant un peu plus énergique que pour les bains ci-dessus. Le dépôt est très dur et très adhérent.

Platinage par immersion. — Pour recouvrir de platine, à très faible épaisseur, les objets de laiton, de cuivre, de maillechort, et même d'acier, bien décapés, on peut faire usage de l'un des deux procédés suivants que nous empruntons au *Journal des applications électriques* :

1° On fait dissoudre du minerai de platine dans l'eau régale et on neutralise, avec un léger excès, par du carbonate de soude. On chauffe le bain à 80° environ et on y plonge les objets vivement ; si l'immersion se prolonge pendant plusieurs minutes, la couche de platine devient pulvérulente ;

2° On précipite 5 grammes de chlorure de platine par du chlorhydrate d'ammoniaque. On fait ensuite bouillir ce chloroplatinate d'ammoniaque ainsi obtenu dans 5 litres d'eau et on ajoute en même temps 40 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque. Les objets sont introduits dans le bain en ébullition et il se dépose promptement sur leur surface une petite couche de platine très adhérente.

DÉPOT DE PLOMB

Solution française. — Dissoudre 10 grammes de litharge (protoxyde de plomb) dans 100 grammes de potasse caustique pour 2 litres d'eau distillée. Employer une anode de plomb en ajoutant de la litharge de temps en temps.

Solution américaine. — Faire simplement dissoudre dans l'eau de l'acétate ou du nitrate de plomb. En employant une solution peu concentrée et un faible courant, le plomb se dépose facilement. Pour des expériences de laboratoire, on emploie un bain alcalin, qu'on prépare en précipitant le plomb de l'acétate ou du nitrate par la potasse, la soude ou l'ammoniaque, et en dissolvant le précipité dans le cyanure de potassium.

Chromoplastie ou anneaux colorés. — On obtient de belles colorations avec une pile ou une dynamo, sur des plaques d'acier poli, au moyen de préparations de sels de plomb. M. Roseleur indique le procédé suivant : « Après avoir laissé refroidir un bain de plombite de soude, on y plonge, attaché au pôle négatif, l'objet à colorer ; puis, saisissant l'anode (en platine), on la plonge graduellement dans la liqueur sans lui faire toucher l'objet. On voit immédiatement celui-ci se nuancer en diverses couleurs : en jaune d'abord, et chacune de ces couleurs se foncer et se changer complètement, selon qu'on immerge plus ou moins le fil de platine. On peut ainsi varier à l'infini ces jeux de lumière, qui ne sont dus qu'à des épaisseurs plus ou moins considérables d'acide plombique déposé. »

M. Watt procède de même, mais en employant de l'acétate de plomb au lieu de protoxyde.

Si un morceau de cuivre taillé en étoile est attaché à l'anode, les colorations affectent sur la plaque une disposition analogue. Si une feuille de carton est interposée entre le fil conducteur et la plaque, les colorations se développent en dehors de l'écran ainsi formé.

Les couleurs produites de cette manière ressemblent à celles du

prisme, mais comme elles n'adhèrent pas solidement au métal, celui-ci doit être lavé avec soin dans l'eau distillée bouillante, et, quand il est séché, on passe une couche de bon vernis blanc à l'alcool.

DÉPOT DE ZINC

On désigne généralement, sous le nom de galvanisation, un procédé pour déposer le zinc par simple immersion sur le fer préalablement bien décapé. Ce dépôt, qui n'a absolument rien de galvanique que son nom, protège assez longtemps le fer contre l'oxydation.

On a souvent essayé d'obtenir de bons dépôts par la pile, mais nous ne croyons pas qu'on soit jamais arrivé à une fabrication industrielle.

Voici un procédé déjà ancien décrit par M. Watt :

Dissoudre 7 kilogrammes de cyanure commercial de potassium dans 100 litres d'eau distillée. Verser dans la solution 2 kilogr. 500 d'ammoniaque concentrée (densité 0,880). Après avoir bien agité et mélangé, placer plusieurs vases poreux, tels que ceux des batteries Daniell, dans la solution, et verser dans chacun autant de solution concentrée de cyanure de potassium (environ 550 grammes pour 5 litres d'eau) qu'il en faut pour que le niveau soit le même que dans le vase extérieur. Placer dans les vases poreux les pièces de fer ou de cuivre reliées au pôle négatif d'une pile. Placer dans la dissolution de cyanure de potassium et d'ammoniaque des morceaux de zinc laminé de bonne qualité, décapés à l'acide chlorhydrique, et les mettre en relation avec le pôle positif de la pile. Faire passer le courant jusqu'à ce que la solution de cyanure et d'ammoniaque ait pris environ 2 kilogrammes de zinc, c'est-à-dire 10 grammes par litre. Enlever alors les zincs et les vases poreux, dissoudre 2 kilogrammes et demi de carbonate alcalin (potasse de préférence) dans une partie de la solution précédente et réunir le tout ensuite en agitant et mélangeant avec soin. Laisser reposer et décantier.

Employer le bain avec des électrodes en zinc laminé. Pour les

pièces à surfaces planes, mettre une feuille de zinc de chaque côté ; ainsi, pour les tôles de fer, disposer alternativement une feuille zinc, une feuille fer, une feuille zinc, et ainsi de suite.

DÉPÔT DE FER

Procédé Sprague. — Le fer a une très grande analogie chimique avec le nickel, et la plupart des remarques faites sur le nickelage s'appliquent aux dépôts de fer. Les solutions énumérées précédemment se correspondent ; le fer y prend seulement la place du nickel. A cause de la tendance des sels de fer à passer à un degré plus élevé d'oxydation, les solutions de fer s'altèrent rapidement. L'hydrogène dégagé dans l'électrolyse se rend à la cathode, et l'oxygène correspondant se combine avec l'anode de fer et tend à produire des sels basiques. Pour ces raisons, le chlorure double de fer et d'ammonium est beaucoup plus avantageux que le sulfate.

Le chlorure double de fer et d'ammonium se prépare en dissolvant du fil de fer non oxydé dans de l'acide chlorhydrique, en chauffant à la fin de l'opération, et en ayant du fer en excès pour prévenir la formation du perchlorure. On ajoute, pour 60 grammes de fer dissous, 53 grammes de chlorure d'ammonium à la solution. M. Sprague a trouvé que l'addition d'une proportion de glycérine à la solution en retarderait l'altération.

Une solution de fer altérée, soit par l'action de l'air, soit par la génération de sels basiques, peut être régénérée en ajoutant l'acide convenable, en chauffant jusqu'à ce que la liqueur devienne claire et en faisant traverser le bain par un courant électrique pour dissoudre une anode de fer.

Procédé Austin. — Le bain employé par M. le professeur Robert Austin est une solution de sulfate ferreux et de sulfate de magnésie, en proportions équivalentes, de poids spécifique égal à 1,533 et neutralisée par le carbonate de magnésie. Une anode de fer, ayant à peu près les mêmes dimensions que l'objet sur lequel doit se former le dépôt, est placée de manière à laisser entre les électrodes une distance de 4 centimètres. Le succès de l'opération

dépend de la densité du courant, laquelle ne doit pas dépasser 1,8 ampère par mètre carré de l'objet à recouvrir.

Le fer se dépose ainsi avec une extrême lenteur.

La difficulté de l'opération est de séparer le fer du cuivre lorsqu'on désire avoir des échantillons de fer chimiquement pur. Il faut, dans ce cas, recouvrir préalablement le cuivre d'une première couche de nickel, qu'on soumet quelque temps à l'action de l'air, et d'une seconde couche de même métal sur laquelle on dépose le fer.

M. Austin a pu obtenir de cette manière des échantillons de fer d'une remarquable pureté, ne renfermant que des traces de magnésium et un demi-cent millième de soufre. La densité est de 7,675 ; elle s'élève à 7,811 lorsque le métal est recuit.

Le dépôt de fer peut servir à d'importantes expériences scientifiques, en vue de l'examen des lois du magnétisme, mais il ne nous semble pas susceptible d'applications industrielles bien lucratives. Sa principale utilité semble être l'aciérage des clichés dont nous parlerons plus loin.

DÉPOTS D'ÉTAIN

Les dépôts galvaniques de l'étain sont peu en usage, car l'étamage par simple immersion ou par le contact avec un deuxième métal donne des résultats ordinairement plus économiques ; cependant il est des cas où l'électricité, produisant un dépôt plus adhérent et plus durable, doit être préférée.

Parmi les nombreux procédés d'étamage galvanique essayés, avec plus ou moins de succès, nous citerons ceux de MM. Roseleur, Fearn, Lobstein, Maistrass et Bergham, que nous allons analyser très sommairement.

Procédé Roseleur. — Le bain préconisé par M. Roseleur est ainsi composé :

Eau distillée.	50 litres.
Pyrophosphate de sodium.	300 grammes.
Protochlorure d'étain fondu.	50 —

On dispose l'eau dans une cuve entièrement doublée de feuilles ou anodes d'étain, on verse le pyrophosphate, et l'on agite jusqu'à ce qu'il soit dissous. Le protochlorure d'étain est introduit, sur un tamis en cuivre, au milieu du bain et l'on agite encore pour arriver à une entière dissolution. Le liquide devient alors clair et presque incolore.

Les anodes ne suffisent pas à entretenir le bain à saturation ; il faut, quand le dépôt se ralentit, ajouter par petites quantités du sel d'étain et du pyrophosphate de sodium.

Procédé Fearn. — Ce procédé, appliqué par la Compagnie électrostanneuse de Birmingham, comprend quatre bains différents, deux pour dépôts épais, deux pour faibles dépôts. Voici les deux qui donnent d'épais dépôts :

1° Une solution de chlorure stanneux, contenant 100 grammes d'étain par 5 litres, est d'abord préparée ; puis une solution de 15 kilogrammes de potasse caustique dans 100 litres d'eau, et enfin une troisième solution de 15 kilogrammes de pyrophosphate de sodium dans 30 litres d'eau.

On verse dans la solution d'étain la potasse liquide, en agitant continuellement avec une baguette de verre. On ajoute ensuite 15 kilogrammes de cyanure de potassium et les 45 kilogrammes de la solution de pyrophosphate de sodium, toujours en agitant le mélange.

2° On prépare séparément :

Une solution de 12 kilogrammes de tartrate de potassium dans 230 litres d'eau ;

Une solution de 34 kilogrammes de potasse caustique dans 230 litres d'eau ;

Une solution de 20 kilogrammes de chlorure d'étain (110 grammes d'étain par 5 litres).

Ces trois solutions sont mélangées comme précédemment avec une continuelle agitation.

Le courant électrique doit avoir de 3 à 4 volts de tension.

Les articles en fer et en fonte sont recouverts d'une couche de cuivre avant d'être étamés.

Procédé Lobstein. — Nous trouvons dans le traité de M. Napier les renseignements suivants relatifs au procédé de M. Lobstein qui a été exploité en Angleterre :

La pile est formée d'une cuve en plomb de 1^m,20 sur 0^m,60 et 2^m,25 de profondeur. Au fond se trouve placée une lame de cuivre de 1^m,35 sur 70 centimètres, surmontée d'une lame de zinc de 1^m,05 sur 67 centimètres. La solution excitatrice contient 4 kilogrammes d'acétate de plomb, 4 kilogrammes de sel commun et 1 kilogramme d'acide sulfurique dans autant d'eau qu'il en faut pour remplir la cuve jusqu'à ce que le cuivre et le zinc soient couverts.

Le bain d'étamage a 2^m,40 de long, 1^m,20 de large et 1^m,20 de profondeur. Il contient 2 270 litres d'eau dans laquelle on a dissous 40 kilogrammes de soude caustique, 1 kilogramme de cyanure de potassium et 700 grammes de sel d'étain. Les électrodes d'étain sont reliées au cuivre de la pile; les tôles de fer sur lesquelles s'opère le dépôt mesurent 15 mètres carrés.

Le résultat d'une opération poursuivie pendant quatre-vingt-seize heures a été :

Zinc dissous dans la pile	748 grammes.
Étain dissous des électrodes.	888 —
Étain déposé sur le fer	361 —

Comme on le voit, cette méthode n'est ni rapide, ni économique; nous la relatons surtout à cause de la grande publicité qu'elle a reçue, il y a quelques années.

Procédé P.-H. Bertrand. — M. Bertrand, dont les produits ont été très remarquables à l'Exposition de 1889, étame les objets en fonte par l'ingénieux procédé que voici :

Après décapage, les pièces de fonte sont placées soit dans un bain de chlorure double de fer et d'ammonium, soit dans toute autre solution ferreuse, où, par l'action du courant, elles se recouvrent d'une légère couche de fer. Puis ces pièces sont plongées dans un bain d'étamage galvanique contenant principalement des acides sulfophéniques et des chlorures d'étain.

L'étamage est brillant et adhérent, mais nous ne le croyons pas à l'abri de la rouille.

Procédé Birgham. — M. Birgham étame tous les métaux en dissolvant de l'étain marchand dans de l'acide chlorhydrique, en précipitant la solution au moyen d'une lessive de potasse, et en la mélangeant avec une deuxième solution de potasse caustique et de cyanure de potassium.

Bain Maistrasse. — Ce bain contient 1 000 litres de solution caustique, 100 grammes de chlorure d'étain et 300 grammes de cyanure de potassium. Après étamage, les pièces sont portées à la température de fusion de l'étain.

OBTENTION DE CRISTAUX D'ÉTAIN PAR L'ÉLECTROLYSE

La cristallisation de l'étain présente un phénomène remarquable lorsqu'on électrolyse une solution de chlorure stanneux. Les cristaux formés sur la cathode croissent si rapidement en longueur qu'ils s'étendent à travers toute la solution et atteignent l'anode en quelques minutes. Si la solution est concentrée, le courant énergique et la cathode petite, la masse des cristaux remplit rapidement toute la cuve en convergeant vers l'anode. Lorsqu'on éloigne l'anode, on remarque que les cristaux la suivent.

Pour produire de grands cristaux, on recouvre extérieurement une capsule de platine d'une couche de cire, laissant le fond à découvert ; on dispose cette capsule sur une lame de zinc amalgamée et contenue dans un récipient de porcelaine. La capsule est ensuite entièrement remplie d'une solution diluée, pas trop acide, de chlorure stanneux, tandis que le récipient extérieur est rempli d'eau acidulée au vingtième par l'acide chlorhydrique, jusqu'à la hauteur à laquelle les deux liquides viennent en contact. Le courant électrique engendré réduit le sel d'étain ; en peu de jours, les cristaux sont très développés. Ils doivent être lavés à grande eau et séchés promptement.

ÉTAMAGE DES FILS DE CUIVRE

Depuis quelques années, l'étamage des fils de cuivre devant servir aux canalisations électriques a pris une assez grande extension, surtout pour la fabrication des câbles isolés. Voici, parmi les divers moyens employés pour obtenir cet étamage, celui que nous avons trouvé le plus pratique.

Le bain contient du cyanure de potassium, du chlorure d'étain et de la potasse caustique :

On le prépare de la manière suivante :

Dans 250 litres d'eau distillée, ou d'eau de pluie filtrée, on fait dissoudre de la potasse caustique jusqu'à ce que la solution marque 3° Baumé. (Ce qui exige une quantité de potasse d'environ 3 kilogrammes.) On ajoute à cette dissolution 100 grammes de cyanure de potassium et 60 grammes de chlorure d'étain.

Les fils sont préalablement décapés dans une solution concentrée de tartrate de potasse. On les met en bottes dans une marmite de cuivre contenant cette solution et on fait bouillir quelques instants. On rince ensuite à plusieurs eaux et on élimine l'eau en agitant vivement les bottes. Pour effectuer cette opération on se sert de crochets de suspension et on a grand soin de ne pas toucher les fils avec les mains. La cuve qui contient la solution est en bois blanc.

L'anode est constituée au moyen d'un disque à rebord en étain, percé d'un trou en son milieu et posé au fond de la cuve.

Cette anode supporte une sorte de tambour à claire-voie en bois blanc, sur lequel se place la botte de fil décapée. Le tambour n'a d'autre but que d'empêcher la botte servant de cathode de toucher l'anode en étain (fig. 16).

On fait passer un courant de 4 à 5 ampères à travers le bain : la décomposition du chlorure d'étain s'opère et les fils s'étament. Au fur et à mesure que le dépôt s'opère, l'anode se dissout dans le bain et la solution conserve toujours la même teneur en étain.

Pour que l'étamage se répartisse uniformément sur toutes les spires de la botte et sur toute la surface des fils, un ouvrier

sépare les spires et agite la botte au moyen du crochet A qu'il promène autour de la cuve, de manière à dégager de la masse successivement toutes les parties de la botte.

L'opération électrolytique dure environ une demi-heure. Pour

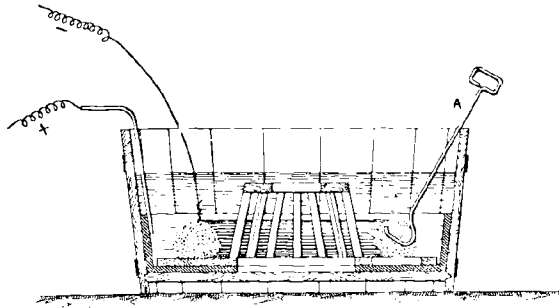


Fig. 16. — Étamage des fils de cuivre.

rendre les fils brillants, on les frotte avec des chiffons de laine.

Pour iriser les fils étamés, on procède ainsi qu'il suit :

On place la botte sur un tambour hexagonal en bois et on

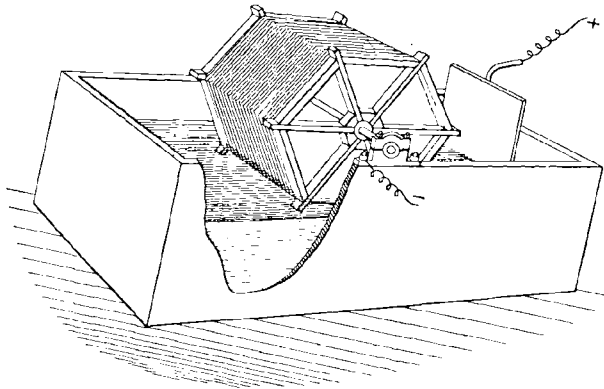


Fig. 17. — Irisation des fils étamés.

place l'axe de ce tambour dans deux paliers fixés sur les côtés d'une cuve rectangulaire (fig. 17).

Cette cuve contient une dissolution d'oxyde de plomb dans de la potasse en quantité suffisante pour immerger la portion des fils située sur la face inférieure du tambour. Une lame de cuivre pur, placée verticalement dans le bain, près du tambour, sert d'anode. L'axe du tambour, en communication avec le fil, sert de conduc-

teur pour la sortie du courant. On envoie un courant de 4 ou 5 ampères sous 4 volts de différence de potentiel et on fait tourner le tambour de manière à ce que chacune de ses faces reçoive successivement un léger dépôt de plomb. L'opération s'effectue en quelques minutes.

En sortant du bain, les fils sont trempés dans de l'eau claire ; puis brossés légèrement afin d'aviver les couleurs.

DÉPÔT DE PALLADIUM

Le palladium est un métal plus blanc que le platine, moitié moins dense et plus fusible. Comme il est inaltérable à l'air et aux émanations sulfhydriques, on l'emploie pour confectionner des instruments de précision et d'astronomie.

On commence également à en faire des dépôts par l'électrolyse. Le bain de palladiumage est ainsi composé :

Eau	1 000 grammes.
Chlorure de palladium	5 —
Phosphate de soude	100 —
Sel ammoniac	20 —
Borax	10 —

Le palladiumage se pratique comme le platinage.

M. Bulle donne les renseignements suivants sur la composition et l'emploi de différents bains de palladiumage.

On commence par préparer le chlorure de palladium en attaquant 5 grammes de ce métal par 12 grammes d'eau régale composée de 9 grammes d'acide chlorhydrique et de 3 grammes d'acide nitrique concentré. Lorsque l'attaque est terminée, on évapore à consistance de sirop, on étend avec 100 grammes d'eau, et l'on a ainsi une solution normale de chlorure de palladium.

1° Dépôt *direct* sur le fer et l'acier. On opère à la température de 60 à 80°. On précipite *exactement* une solution décimale de 5 grammes de chlorure palladeux par une quantité suffisante d'ammoniaque. Le précipité rose lavé une ou deux fois avec son volume d'eau alcoolisée est jeté dans une solution bouillante de 100 à 150 grammes par litre de phosphate d'ammoniaque. Après

une demi-heure d'ébullition, le précipité disparaît, la solution s'éclaircit et devient incolore : on la filtre.

2° Dépôt *direct* sur le cuivre et ses alliages, l'or, l'argent, le nickel.

Le dépôt est très blanc en opérant à la température de 70 à 80°. Le précipité rose ayant été obtenu et lavé, comme il est dit ci-dessus, est jeté dans une solution bouillante de 100 à 150 grammes par litre de tartrate d'ammoniaque. Après une demi-heure d'ébullition, le précipité disparaît, la solution devient limpide et incolore : on la filtre.

Si certaines pièces présentent des parties d'étain ou de plomb, il faut les cuivrer préalablement au bain de cyanure.

Les bains principaux doivent être maintenus *presque* neutres ou plutôt *très légèrement* acides; ce détail a, d'après M. Bulle, une grande importance.

. — D'autre part, M. Pilet recommande le bain suivant :

Chlorure de palladium	10 grammes.
Phosphate d'ammoniaque.	400 —
Phosphate de soude	500 —
Acide benzoïque	5 —
Eau	2 000 —

Le dépôt de palladium a pris dans ces derniers temps une importance assez considérable en horlogerie, où il remplace avantageusement le dépôt de nickel. D'après M. Pilet, 4 milligrammes de palladium suffisent pour recouvrir tout le mouvement d'une montre d'homme.

DÉPÔT D'ANTIMOINE

Le dépôt électrolytique d'antimoine a été tout particulièrement étudié par M. Gore, dont voici la manière de procéder :

L'antimoine peut être déposé par simple immersion ou à l'aide d'un courant électrique; dans ce dernier cas, il se présente, soit sans cohésion, d'une couleur gris ardoisé et d'une structure cristalline, soit avec l'éclat brillant de l'acier avec structure amorphe.

Pour obtenir le métal gris cristallin, on fait usage de la solution suivante :

Eau distillée.	350 grammes.
Tartre émétique	30 —
Acide tartrique	30 —
Acide chlorhydrique	45 —

Cette solution n'est pas bonne conductrice et doit être traversée par un courant d'environ 1 volt, de façon à déposer une couche d'environ 1 millimètre par semaine.

M. Gore signale un phénomène curieux qu'il a observé dans une de ses expériences de dépôt d'antimoine.

« Si, dit-il, à un moment quelconque de la formation du dépôt la pièce est retirée du bain, puis frappée doucement ou frottée avec une substance dure, une explosion se produit, accompagnée d'un léger nuage de vapeur blanche, parfois avec un éclat de lumière, et presque toujours avec une chaleur intense. Si l'antimoine déposé n'est pas homogène, l'explosion attaque le métal sous-jacent jusqu'à 3 millimètres de profondeur. De semblables phénomènes se produisent parfois pendant l'opération électrolytique, lorsque le dépôt vient frotter contre les parois du vase en verre qui contient la solution. »

Pour obtenir un dépôt éclatant, on peut employer une solution composée de :

Sulfate d'antimoine	500 grammes.
Carbonate de potassium	1 kilogramme.
Eau.	8 litres.

On fait bouillir et l'on soumet le bain chauffé à un courant électrique avec une anode d'antimoine.

Nous n'insistons pas sur les dépôts de ce métal, car ils sont peu employés dans l'industrie.

DÉPÔT D'ALUMINIUM

Parmi les divers procédés essayés pour recouvrir des objets d'aluminium nous citerons seulement celui de M. Urquhart et

celui de MM. Burghardt et Twining. Jusqu'à présent nous n'avons pas vu de bons dépôts de ce métal et nous ne comprenons même pas bien leur utilité pratique.

M. Urquhart obtient des dépôts blancs en se servant du sulfate d'aluminium concentré et acidulé avec un peu d'acide sulfurique. La température est de 63 degrés centigrades. La force électromotrice varie de 3 à 8 volts.

MM. Burghardt et Twining déposent également du bronze d'aluminium ou de l'aluminium pur par voie électrolytique. Leur procédé consiste à préparer convenablement une solution contenant des cyanures d'aluminium et de cuivre. A cet effet, ils dissolvent le cuivre dans un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique qu'ils font évaporer pour en dégager l'acide nitrique; ils obtiennent alors une solution de chlorure de cuivre légèrement acidulée.

Ils préparent ensuite de l'hydroxyde d'aluminium en ajoutant un excès d'ammoniaque liquide à une solution de sulfate d'alumine.

Le dépôt est lavé et mélangé avec la solution de chlorure de cuivre. Le mélange est porté à l'ébullition et ils y ajoutent une quantité suffisante d'acide chlorhydrique pour dissoudre complètement l'oxyde hydraté d'aluminium. L'acide chlorhydrique libre est dégagé par une nouvelle évaporation, et le mélange peut être considéré comme une solution de chlorure double de cuivre et d'aluminium. Ils ajoutent alors de la soude caustique dans la solution pour précipiter les oxydes de cuivre et d'aluminium hydratés (ce dernier oxyde se dissout si l'alcali est en excès). Ils ajoutent encore un liquide contenant le précipité du cyanure de potassium en excès, et le tout est porté à l'ébullition; ils ajoutent enfin une petite quantité de bichromate de potasse et font bouillir à nouveau.

Si cette solution doit donner un dépôt d'alliage brillant, il faut y ajouter une faible quantité d'acide cyanhydrique et au besoin aussi de l'acide chlorhydrique jusqu'à neutralisation du bain.

Ce bain est alors chauffé à une température voisine de l'ébullition, pendant que le dépôt électrolytique s'effectue. MM. Burghardt et Twining se servent pour cela d'une anode en platine.

Si on veut déposer l'aluminium seul, on retire le cuivre de la

solution de cyanure double en ajoutant en excès une solution d'hyposulfite de sodium ou de tout autre sel précipitant le cuivre.

Ce procédé est un peu compliqué et nous ignorons s'il donne de bons résultats. M. Sprague déclare qu'il n'est pas possible de déposer de l'aluminium, et quand on lit les brevets pris pour arriver à ce résultat et les notes communiquées aux publications scientifiques par d'éminents expérimentateurs, on est tenté de se ranger à cet avis. Quoi qu'il en soit, le dépôt d'aluminium n'est pas effectué industriellement; il n'a donc, pour nous, qui recherchons le côté pratique, qu'un intérêt tout à fait secondaire.

DÉPOT DE CADMIUM

Suivant Smee, il est difficile d'obtenir un dépôt de cadmium, ferme et cohérent à partir des solutions de sous-chlorure ou de sous-sulfate; mais ce métal peut être déposé aisément à partir d'une solution de sulfate ammoniacal, préparée en ajoutant une quantité suffisante d'ammoniaque aqueuse à une solution de sulfate de cadmium, afin de redissoudre le précipité formé.

Napier indique la méthode suivante :

On prépare facilement une solution de cadmium en dissolvant le métal dans de l'acide azotique faible et en le précipitant par du carbonate de soude, puis en lavant le précipité et en le dissolvant dans du cyanure de potassium. Cette solution doit être chauffée à 40 degrés centigrades et traversée par un courant de 4 à 6 volts. Le métal déposé est blanc et ressemble à de l'étain. Il est très mou et ne présente aucun avantage sérieux dans l'industrie.

DÉPOT DE COBALT

Une solution concentrée de chlorure de cobalt, dont l'excès d'acide est neutralisé par une addition de potasse caustique ou d'ammoniaque, dépose son métal en couche uniforme, lorsqu'elle

est traversée par un faible courant. Le métal ainsi déposé est d'un blanc brillant, dur et fragile, et peut être obtenu en cylindres, en barres et médailles, en disposant des moules galvanoplastiques pour le recevoir. Les baguettes de cobalt sont magnétiques.

Avec une anode de cobalt, il n'est pas nécessaire de changer la solution après chaque opération. Des lames de cobalt déposées électrolytiquement contiennent jusqu'à trente-cinq fois leur volume d'hydrogène.

Procédé P.-S. Thompson. — Le professeur P.-S. Thompson, au lieu d'employer un bain de chlorure de cobalt, préfère se servir d'une solution de sulfate ou de chlorure de cobalt, à laquelle il ajoute du sulfate ou du chlorure de magnésium¹.

On peut faire une autre solution en ajoutant une partie en poids du sulfate double de cobalt et d'ammonium à 10 parties d'eau pure et une demi-partie de sulfate de magnésium, une demi-partie de sulfate d'ammonium, un seizième d'acide citrique et un huitième de carbonate d'ammonium. Cette solution peut être employée à froid, mais si on la chauffe à 33° le dépôt est plus brillant et plus facile à obtenir.

M. Thompson s'est aussi servi d'une autre solution composée d'une demi-partie de cobalt dissoute dans 4 parties d'eau pure et d'un quart de sulfate de magnésium dissous dans 4 parties d'eau pure ; ces solutions sont mélangées ensemble et on y ajoute une partie d'eau pure. On peut encore y ajouter avec avantage une demi-partie de sulfate d'ammonium. (Par eau pure, il faut comprendre de l'eau bouillie et filtrée ou de l'eau distillée.)

Des anodes de cobalt sont préférables dans ce procédé comme dans le précédent, mais on peut se servir d'anodes en charbon, bien qu'ainsi on affaiblisse la solution de cobalt, ce qui nécessite le renouvellement du sel.

La densité du courant doit être comprise entre 10 et 40 ampères par mètre carré de surface ; cependant on peut, sans inconvénient, employer un courant un peu plus fort pendant les premières

¹ *La Lumière électrique.*

minutes du dépôt ; dès que la surface est recouverte, il est bon de diminuer la densité. Les pièces appelées à recevoir le dépôt doivent être nettoyées avec soin et préparées comme pour le nickelage. Elles peuvent recevoir un beau poli après le dépôt avec les mêmes brosses et les mêmes méthodes que celles en usage chez les nickeurs.

DÉPÔT D'IRIDIUM

M. Dudley est parvenu à déposer de l'iridium par le procédé que voici :

On fait dissoudre de l'hydrate d'iridium et de potassium dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique et on chauffe pour chasser l'excès d'acide. On dissout le résidu dans l'eau, on y ajoute du chlorure de sodium ou d'ammonium et une quantité suffisante d'acide sulfurique et d'eau, de manière à obtenir un bain composé de :

Iridium métallique	12 grammes.
Acide sulfurique	3 —
Eau	1 000 —

Les objets bien décapés sont plongés dans ce bain et soumis à l'influence d'un courant électrique ; si le dépôt noircit, c'est que le courant est trop fort. L'agitation des objets donne un meilleur dépôt et l'active. Pour avoir des dépôts épais, on retire les objets du bain, on les essuie promptement et on les remet aussitôt.

Ces dépôts conviennent pour les points de contact des conducteurs électriques, surtout pour ceux qui se trouvent sur les bornes des piles Bunsen, pour les couteaux de balances, pour les filières, les tire-lignes, les pointes des chalumeaux, les scies à caoutchouc, les instruments de précision, de chirurgie, de dentiste et pour l'outillage de toute industrie où l'oxydation et la corrosion sont à combattre.

DÉPÔT DE MAILLECHORT

Le maillechort ou *argent allemand* est un alliage de cuivre, de zinc et de nickel.

Pour préparer un bain convenable, il faut dissoudre du maillechort de bonne qualité dans de l'acide nitrique, et y ajouter une solution de cyanure de potassium, en remuant lentement, jusqu'à ce que tout le métal soit précipité. On verse alors le liquide épuisé, on lave le précipité, et l'on verse dedans une forte solution de cyanure de potassium; puis on étend le mélange avec le double de son volume d'eau.

On peut encore dissoudre 1 kilogramme de cyanure de potassium et une égale quantité de carbonate d'ammonium dans 10 litres d'eau, chauffer le mélange à 70° et y dissoudre le maillechort au moyen d'un courant électrique.

Si le dépôt était rouge, il faudrait ajouter au bain du carbonate d'ammonium, et, s'il était trop blanc, il serait nécessaire de mettre une nouvelle quantité de cyanure.

Tous les alliages de ce genre exigent des courants très intenses pour être décomposés efficacement.

DÉPÔTS MÉTALLIQUES SUR VERRE ET SUR PORCELAINES

M. Hausen emploie l'électrolyse pour opérer des dépôts métalliques sur verre et sur porcelaine.

La principale difficulté du procédé consiste à recouvrir le verre ou la porcelaine d'une couche conductrice du courant électrique, car cette couche placée entre le support et la couverture métallique, ne peut plus être enlevée. M. Hausen conseille, à cet effet, une dissolution de chlorure d'or ou de platine dans l'éther sulfurique, à laquelle on ajoute une quantité suffisante de soufre dissous dans une huile lourde pour que le tout, après avoir été chauffé doucement, ait une consistance qui permette d'en passer une couche avec un pinceau.

On chauffe alors modérément dans un moufle la pièce recouverte de cette couche, jusqu'à volatilisation complète du soufre et du chlore. L'or ou le platine sont alors adhérents à la surface, et l'on peut placer l'objet dans un bain galvanoplastique ordinaire.

Pour obtenir un dépôt de cuivre, on emploie un bain composé de deux parties de sulfate de cuivre pour trois parties d'eau distillée. Pour l'argenture, on fait dissoudre dans 300 parties d'eau, 17 parties de nitrate d'argent et 13 de cyanure de potassium. Pour la dorure, on fait dissoudre 7 parties d'or dans l'eau régale ; on précipite l'or au moyen de l'ammoniaque, et le précipité encore humide est introduit dans une solution chaude de 9 parties de cyanure de potassium et 90 parties d'eau. En employant un mélange de 10 parties du bain d'or et de 1 partie du bain d'argent, on obtient de l'or vert ; en remplaçant le bain d'argent par le bain de cuivre on a l'or rouge.

INOXYDATION DE LA FONTE ET DU FER

M. P.-II. Bertrand est parvenu à rendre les pièces de fer et de fonte inoxydables en opérant de la manière suivante :

Il commence par déposer électriquement, sur les objets à traiter, une couche d'un métal quelconque : cuivre, nickel, argent, etc., etc. Cette couche est assez mince pour que l'oxygène puisse attaquer le métal sous-jacent lorsqu'il est ensuite soumis à une température de 800 à 1000°.

L'oxygène pénètre en assez grande quantité pour former l'oxyde magnétique Fe^3O_4 ; mais pas suffisamment pour former le sesquioxyde Fe^2O_3 .

La formation de l'oxyde magnétique, dans ces conditions, est paraît-il presque indéfinie. On arrive facilement à obtenir des couches atteignant $1/4$ de millimètre d'épaisseur.

L'importance exceptionnelle du procédé imaginé par M. Bertrand n'échappera à personne ; déjà l'inventeur livre au commerce des casseroles en fonte inoxydable qu'il a nommée *fonte bleue*. Sa production atteint actuellement 300 à 400 casseroles par jour.

M. de Méritens a résolu le même problème en plaçant les

objets (principalement des canons de fusils, des fourreaux de sabres et des baïonnettes) dans un bain d'eau ordinaire porté à la température de 80° centigrades. Ce bain est traversé par un faible courant. Le récipient est en fer, il sert de cathode.

Après une heure d'action électrolytique, la couche d'oxyde magnétique, dont se recouvrent les pièces, est assez solide pour résister à la brosse métallique.

L'inventeur présentait à l'exposition de 1889 de très beaux spécimens de cette fabrication.

TROISIÈME PARTIE

GALVANOPLASTIE

CHAPITRE X

GALVANOPLASTIE EN RONDE BOSSE

Objet de la galvanoplastie. — La galvanoplastie a pour but la reproduction d'un objet déterminé au moyen d'un dépôt électrolytique de cuivre.

En 1837, Jacobi en Russie et Spencer en Angleterre trouvèrent, chacun de leur côté, le moyen d'obtenir des moules de médailles, puis des copies de médailles par la pile.

Jacobi ayant, quelques années plus tard, inventé l'*anode soluble*, qui maintient le bain de cuivre dans un état constant de saturation, est généralement considéré comme le créateur de la galvanoplastie.

Bocquillon, en France, et Murray, en Angleterre, obtinrent, les premiers, des reproductions au moyen de moules non métalliques et donnèrent à la nouvelle industrie un essor considérable.

Les opérations galvanoplastiques sont naturellement divisées en deux phases : les unes ont pour but de prendre l'empreinte fidèle de l'objet à reproduire ; les autres consistent à déposer dans cette empreinte le métal constituant la reproduction cherchée.

L'ensemble de ces opérations est d'ailleurs d'une grande simplicité et peut se résumer ainsi :

Confection d'un moule négatif en métal ou en matière plastique rendue conductrice de l'électricité.

Formation, sur ce moule, d'un dépôt de cuivre suffisamment épais, non adhérent, formant une épreuve positive du modèle.

Nous allons examiner successivement les procédés mis en œuvre par les bons fabricants pour atteindre ce résultat.

Diverses sortes de moules. — Le moulage se fait métalliquement avec ou sans intervention du courant électrique, au plâtre, à la cire, à la stéarine, à la gélatine, à la gutta-percha ramollie puis comprimée, et à la gutta-percha amenée à l'état de fusion.

Moulage métallique. — Pour obtenir un moule métallique, il suffit de placer l'objet dans un bain de sulfate de cuivre. On dispose dans le bain une ou plusieurs anodes solubles, puis on fait passer un courant électrique qui dépose sur l'objet une couche de cuivre non adhérente et assez épaisse.

Il est facile de comprendre que les moules en cuivre galvanoplastique ne peuvent servir que pour prendre des empreintes sur des objets de *dépouille* facile, et qu'on ne peut mettre dans le bain de sulfate que des corps non altérés par la dissolution. Si l'on veut reproduire des modèles en fonte, par exemple, il est nécessaire de les cuivrer préalablement pour les rendre inattaquables dans la liqueur acide. Il est également nécessaire de frotter les surfaces métalliques avec un tampon de coton imbibé d'essence de térébenthine, pour empêcher l'adhérence du dépôt contre les pièces elles-mêmes.

En employant un alliage aisément fusible, tel que le métal Darcet, on peut se passer du bain électrique. Avec un alliage pâteux contenant 8 parties de bismuth, 4 d'étain, 5 de plomb et 1 d'antimoine, on obtient une matière plastique d'une extrême finesse prenant facilement l'empreinte des médailles ou des ornements en relief et pouvant être mise au bain galvanique après avoir été simplement vernie au moyen d'une dissolution de cire à cacheter dans l'alcool.

Les moulages métalliques donnent d'excellents résultats, mais ils exigent l'emploi d'un outillage spécial assez coûteux. Ils sont aujourd'hui peu usités.

Moulage en plâtre. — Pour obtenir un bon moulage avec du plâtre, il faut tout d'abord choisir d'excellent plâtre de Paris et le gâcher avec précaution, de manière à obtenir une bouillie ni trop claire, ni trop épaisse. Cette opération s'effectue en mettant dans un vase de porcelaine une quantité d'eau suffisante et en projetant le plâtre, avec un tamis, aussi uniformément que possible, sur toute la surface de l'eau, jusqu'à ce qu'il surnage. A l'aide d'une spatule, on remue ensuite doucement le mélange, qui est bon à employer lorsque les bulles d'air ont totalement disparu.

L'objet à reproduire, préalablement enduit d'une couche d'huile d'olive pour faciliter le démoulage, reçoit alors une première couche de plâtre avec un petit pinceau en crin trempé dans le vase, et promené sur toute la surface, principalement dans les fonds, dans les lettres et dans toutes les cavités. Il est nécessaire de tamponner assez vivement afin de chasser toutes les bulles d'air qui nuiraient à la netteté du moule.

Cela fait, on ajoute la bouillie à épaisseur convenable et on laisse durcir pendant une demi-heure. Il ne reste plus qu'à détacher le moule et à le faire sécher en l'exposant au feu ou, plus simplement, à un courant d'air.

Le moulage en plâtre n'est pas employé en orfèvrerie ; il convient surtout pour les médailles, les bas-reliefs et pour la reproduction des objets en stuc, en marbre, en bois et en plâtre.

Moulage à la cire. — On prend de la cire ordinaire qu'on fait fondre lentement et qu'on verse très chaude sur l'objet à reproduire enduit préalablement d'une couche d'huile d'olive ou exposé pendant un instant à la vapeur d'eau. Pour faciliter l'opération et rendre les épreuves plus nettes, on fera bien de chauffer un peu l'objet avant de le recouvrir de cire.

Moulage à la stéarine. — Ce moulage, qui s'obtient en opérant comme avec la cire, a la propriété de se contracter en se refroidissant.

dissant, ce qui permet d'exécuter des réductions assez considérables de certains objets, au moyen de moulages et de reproductions successives.

Moulage à la gélatine. — Le moulage à la gélatine, d'après M. Vidal, est très convenable pour la reproduction de pièces sans *dépouille* à cause de son élasticité qui lui permet d'abandonner, en ne se déformant que momentanément, les parties rentrantes du modèle. Une fois le moule sorti, la gélatine reprend sa forme et l'on est certain d'avoir un creux parfait.

Il faut employer les gélatines qui se dissolvent le moins facilement, c'est-à-dire celles qui se gonflent le plus dans l'eau froide sans se dissoudre. On risquerait d'être obligé de recommencer l'opération si l'on prenait de la gélatine quelconque, sans l'éprouver préalablement.

On la fait dissoudre au bain-marie à la température de l'ébullition, puis on y ajoute de la mélasse (1 de mélasse pour 10 de gélatine), on mélange bien et on coule la préparation sur le modèle déjà huilé ou graissé et chauffé légèrement à l'étuve. On détache le moule de l'objet à reproduire quand le refroidissement est complet. Au lieu d'employer de l'huile ou de la graisse pour empêcher la gélatine d'adhérer au modèle, les praticiens préfèrent souvent faire usage de fiel de bœuf. La proportion d'eau à introduire dans la gélatine peut varier de 30 à 80 grammes pour 30 grammes de matière. Cette variation vient de ce que la gélatine a des pouvoirs d'absorption d'eau extrêmement variables suivant sa fabrication et sa qualité. On peut remplacer la mélasse par de la glycérine. Cette dernière substance ne sèche pas et elle a l'avantage d'éviter l'effet de contraction qui se produit dans les moules en gélatine quand ils durcissent. Il faut ajouter de 6 à 12 grammes de glycérine pour 30 grammes de gélatine et n'effectuer le mélange qu'à chaud et lorsque la gélatine est en complète dissolution.

Pour savoir si le dépouillement du moule s'est opéré d'une manière complète, il suffit de colorer la gélatine. En trempant un moule en gélatine dans une solution tannique légèrement alcoolisée, on le préserve contre la pénétration des bains galvaniques.

Moulage à la gutta-percha. — La gutta-percha est la matière la plus employée aujourd'hui dans les reproductions artistiques. Cette substance se laisse contourner, laminier, travailler de toutes façons et elle se prête admirablement à toutes les exigences du modelage. Douée d'une grande résistance, à la température ordinaire elle se ramollit quand elle est plongée quelques instants dans l'eau chaude, enfin elle acquiert une élasticité remarquable et résiste aux alcools, aux acides et aux dissolutions salines.

M. Bouilhet, dans une récente conférence, a indiqué trois procédés pour obtenir les moules en gutta : deux de ces procédés ont le même point de départ ; c'est le ramollissement par la chaleur auquel on ajoute une forte compression ; le troisième est basé sur la fusion complète et le coulage de la gutta.

La pression mécanique s'effectue au moyen d'une presse à vis mise en mouvement par un volant ou par un levier qu'on fait marcher à la main. Lorsque la gutta, qu'on a plongée dans l'eau chaude à la température de 60 à 70°, est suffisamment ramollie, on l'applique à la surface de l'objet placé dans une portée et enchâssée dans un cadre métallique avec une contre-pièce qui affecte la forme grossière de l'objet à mouler qui est en dessous. On comprime fortement la gutta sur la pièce en cuivre qui sert de modèle, et on la laisse à la surface jusqu'à son refroidissement presque complet.

Lorsqu'elle est suffisamment refroidie, la gutta conserve encore une élasticité relative qui permet d'enlever de la surface de l'objet en métal un moule en creux qui reproduit fidèlement toutes les finesses et les détails du modèle.

Lorsque l'objet est en ronde bosse, on fait un second moulage sur la partie du modèle placée en dessous, et la réunion des deux moitiés du moule constituant l'objet complet s'opère par des points de repère qu'on a primitivement ménagés.

Tel est le moulage par pression mécanique, qui suffit pour la plupart des opérations courantes de la reproduction galvanoplastique sur des modèles en métal.

Lorsque le modèle, au lieu d'être en cuivre, est en plâtre, on ne peut pas comprimer la gutta à sa surface au moyen d'une pression mécanique, parce qu'on risquerait de le briser, alors on emploie la pression manuelle. Cette pression ne peut se faire qu'à la condition

que la gutta soit ramollie plus complètement qu'on ne le fait pour la pression mécanique. Au lieu de la ramollir dans l'eau bouillante à 60 ou 70°, on la chauffe à feu nu dans une marmite en fonte, et on la ramollit presque jusqu'à son point de fusion. En cet état, la gutta-percha peut être prise avec une spatule et mise à la surface de l'objet en plâtre sur lequel on veut obtenir un moule. Il suffit, pour que l'ouvrier puisse achever son moule, de presser la gutta avec la main; mais comme la gutta atteint une température de 100°, il faut avoir la précaution de n'agir qu'après avoir trempé de temps en temps la main dans l'eau froide, et d'appliquer progressivement la gutta sur l'objet à mouler, en chassant l'air devant soi.

Ces deux procédés sont très simples, très faciles, et servent depuis longtemps dans l'industrie, où ils sont employés presque exclusivement.

Un amateur distingué, M. Pellecat, qui utilise ses loisirs à faire des moulages galvanoplastiques, est l'auteur d'un nouveau procédé de moulage, consistant à pousser la température de la gutta jusqu'à la rendre tout à fait liquide et à la couler, en cet état, sur l'objet à reproduire, comme on coule du plâtre gâché ou de la gélatine dissoute dans l'eau chaude.

Voici comment M. Pellecat conseille d'opérer pour mouler des modèles en terre, en plâtre et en métal :

Modèles en terre. — Faire fondre la gutta, additionnée d'huile de lin, en la faisant chauffer dans un récipient quelconque. (La proportion d'huile dépend de la qualité de gutta employée.) Quand la fusion est terminée, si la gutta est trop résistante, on l'adoucit au moyen d'une addition d'huile.

Placer ensuite le récipient sur un feu doux et augmenter successivement l'intensité du feu jusqu'à ce que la gutta ait atteint une fluidité complète. Avoir soin de remuer sans cesse la matière pendant qu'elle se liquéfie.

Ne retirer la gutta du feu que lorsqu'on s'est assuré que toutes ses parties sont bien fondues et que l'ébullition est très accentuée.

Aucune adhérence n'étant à craindre entre la gutta et la terre, on pourra verser cette gutta sur le modèle dès que la forte ébullition aura cessé, c'est-à-dire au moment même où l'on ne constatera plus que de petites bulles à la surface.

Pour tous les moulages à gutta liquide, M. Pellecat fait les recommandations suivantes :

1° Entourer le modèle d'un cadre en bois ou en plomb assez élevé pour que le moule ait de l'épaisseur au-dessus du sujet et pour que la gutta versée puisse être déplacée sans déborder ; 2° donner un peu de pente au cadre, en choisissant le côté qui facilitera le mieux la sortie de l'air des cavités ; 3° verser la gutta sur une sorte de palette, une ardoise par exemple, pour qu'elle descende *massée* au même endroit sur le sujet et y avance *lentement* en chassant l'air devant elle ; 4° toute la gutta versée, imiter les mouleurs en plâtre, en élevant alternativement le cadre de ses quatre côtés pour que la gutta mise ainsi en pente de haut en bas, de droite à gauche, se promène sur le modèle et annule les bulles d'air en les déplaçant. Il faut bien se garder de donner ce mouvement à la gutta, si le modèle en terre présente des détails fins, susceptibles d'être entraînés ; 5° le moule doit être épais. Il faut donner le temps à la gutta de durcir, et attendre au moins le lendemain avant d'y toucher.

Le procédé du démoulage est des plus simples ; il faut sacrifier le modèle. La gutta est devenue solide, il s'agit alors d'enlever la terre de l'intérieur du moule. Le moyen qui paraît le plus sûr et le plus prompt est de couvrir la terre de plusieurs doubles de très grosse toile trempés dans l'eau, dont on entretiendra l'humidité en les arrosant souvent. On enlèvera la terre avec la main, avec un ébauchoir ou tel autre outil commode, au fur et à mesure qu'elle se détrempera, et quand on sera arrivé au plus près, on aura recours, pour ne pas abîmer le moule, au lavage de la terre avec le pinceau, la brosse à longs poils et la petite pompe à main avec pomme d'arrosoir. On parvient de cette façon à avoir un moule très bien fait, qu'il eût été à peu près impossible ou au moins très dispendieux d'obtenir autrement. C'est ainsi, pour ne citer qu'un exemple, que l'auteur est parvenu à avoir le moule irréprochable d'un bouquet de fleurs de forme ovale, qui a 1^m,10 en hauteur et 80 centimètres en largeur. Ce bouquet avait été modelé en terre par un artiste de talent, M. Guilloux, de Rouen, lequel avait donné à ses fleurs tout le relief nécessaire sans se préoccuper des difficultés de la reproduction de son œuvre.

Le bouquet, actuellement en cuivre galvanoplastique, pèse 70 kilogrammes. C'est une œuvre tout à fait remarquable qui prouve l'excellence du procédé de M. Pelletat.

Modèles en plâtre. — Pour empêcher l'adhérence de la gutta sur le plâtre, il faut :

1° Laisser séjourner le modèle en plâtre dans l'eau froide jusqu'à ce qu'il en soit complètement imprégné ;

2° Savonner à fond le plâtre mouillé. Pour cela, faire dissoudre au feu du savon mou, vert, dans l'eau de pluie et s'en servir à froid. Verser l'eau de savon abondamment sur le plâtre, la faire mousser avec un pinceau, la laisser séjourner quelques heures, puis finalement la retirer au pinceau ;

3° Après l'enlèvement du savon, huiler le plâtre avec un pinceau, laisser séjourner l'huile une heure et l'enlever en se servant toujours du pinceau. M. Pelletat recommande de ne pas fatiguer le plâtre par le frottement du pinceau en le savonnant et en l'huilant ; et, lorsque les modèles sont très minces, de les doubler avec du plâtre pour éviter que la gutta ne sèche trop rapidement et ne vienne, malgré tout, à adhérer au plâtre.

Si toutes ces précautions ont été prises et si le modèle n'a pas de reliefs ou contre-dépouille, il sort sans aucune difficulté et sans la moindre altération de la gutta. Dans le cas où, au contraire, le plâtre serait fortement engagé dans les saillies de la gutta, il faudrait le briser à cause du peu d'élasticité du moule. Comme le modèle entier a été bien préparé, chaque morceau de plâtre sortira facilement et le moule en sera bientôt entièrement débarrassé. Si, cependant, quelques fragments de plâtre restaient sur le moule, on pourrait les enlever à l'aide d'une lessive caustique à 25 degrés Baumé (contenant en volume 15 p. 100 de soude caustique anhydre). Un séjour suffisamment prolongé de cette solution dans le moule saponifie tout d'abord le savon et l'huile, puis désagrège le plâtre en formant un sulfate de soude et de chaux vive et réduit enfin le tout en une sorte de pâte blanche, facile à détacher de la gutta. Si du plâtre restait encore attaché sur des parties obliques ou verticales du moule, il faudrait ajouter à la lessive caustique de la bouillie de blé faite à l'eau et refroidie.

. La lessive pourrait ainsi rester en place à l'endroit utile et

terminer son travail de nettoyage dans tout l'intérieur du moule.

Cela fait, il faut laver le moule à grande eau pour retirer le savon et l'huile, puis le laisser sécher.

Modèles métalliques. — Le procédé Pellegat peut non seulement être employé pour les moulages à terre et plâtre perdus, mais il est encore applicable à la reproduction des objets métalliques précieux, dont il vulgarise la connaissance, sans altérer en rien les originaux.

Pour empêcher la gutta d'adhérer aux modèles métalliques, il suffit d'étendre à plusieurs reprises sur toute sa surface, avec un pinceau, du savon mou, sans aucune addition d'eau, puis de retirer ce savon, toujours à l'aide d'un pinceau. Le modèle est prêt à recevoir la gutta quand le savon n'apparaît plus sur le métal que comme un corps gras sans épaisseur.

Pour arriver à mouler des pièces compliquées à contre-dépouille, on emploie de la bonne gutta amollie et malaxée comme d'habitude, et on la pousse à la main dans les fonds pour en prendre l'empreinte, les mouler jusqu'à leur sortie; on laisse la pièce en place, on unit ses bords et on y pratique des trous de repère. On couvre les bords avec le même plomb léger qui est sur les tablettes de chocolat, en le faisant entrer dans les trous de repère, on huile le plomb et on met dessus une lame de bonne gutta, épaisse d'un centimètre, amollie dans l'eau chaude. C'est quand les parties engagées ont été ainsi traitées qu'on verse la gutta sur le modèle entier, sans avoir à craindre que les deux gutta se mêlent ensemble. On lève le moule principal quand il est refroidi; on retire des cavités les pièces faites séparément, on ôte le plomb des bords, on leur donne sur le moule principal leurs places indiquées par leur repères et, s'il y a lieu, ce qui dépend de leur position, on les soude avec de la gutta à l'envers du moule.

Dans le cas où les moules ainsi obtenus présenteraient quelques petits défauts, on les corrigerait avec de la cire à modeler avant de procéder à la métallisation.

L'invention de M. Pellegat constitue un grand progrès en galvanoplastie, c'est pour cela que nous avons donné les prescriptions utiles pour la mettre en pratique.

Un des grands avantages de la gutta-percha, c'est qu'elle peut

servir presque indéfiniment. Après un certain temps d'usage, elle donne des empreintes plus délicates, mais si ce temps est trop prolongé, elle devient cependant dure et cassante et il faut alors additionner de gutta neuve pour en tirer un bon parti¹.

Métallisation des moules. — Les moules galvanoplastiques étant le plus souvent constitués en matière isolante ne peuvent pas être mis dans le bain sans recevoir à l'avance un enduit qui les rende conducteurs de l'électricité. On se sert à cet effet de plombagine pure ou de plombagine mélangée avec divers métaux. Quelquefois on recouvre les moules de nitrate d'argent, mais rarement, car la plombagine est moins coûteuse, se pose plus facilement et donne d'aussi bons résultats.

La plombagine, dont l'indication pour métalliser est due à Jacoby, doit être très pure, bien broyée et passée à un tamis extrêmement fin. Pour purifier la plombagine du commerce, on la mouille avec une petite quantité d'eau de façon à en faire une pâte et on la laisse séjourner pendant vingt-quatre heures dans l'acide chlorhydrique; on la lave ensuite à grande eau et on la fait sécher à l'étuve.

Pour employer cette poudre, on se sert d'un pinceau ou d'une brosse très souple qu'on imbibe de plombagine et qu'on frotte rapidement sur le moule jusqu'à ce que la surface à métalliser soit noire, brillante, uniforme, sans aucune aspérité.

Bien qu'on puisse appliquer la plombagine à sec, les galvanoplastes préfèrent humecter le moule avec un peu d'eau ou mieux avec un peu de vapeur d'eau.

La plombagine étant d'une nature onctueuse s'attache très facilement à la cire, à la stéarine, à la gélatine, au plâtre et à la gutta-percha, c'est-à-dire à toutes les substances non métalliques employées à la confection des moules.

Avant d'être plombaginé, le plâtre doit subir l'opération de l'imperméabilisation, laquelle consiste à plonger le moule dans de la stéarine fondue et chauffée à 400°. Il se dégage de nom-

¹ M. J. Pelletat, conseiller honoraire à la cour d'appel de Rouen, a publié une note très complète sur ses procédés, dans le *Journal des Applications électriques*, année 1888. C'est de cette note que nous avons extrait ce qui précède.

breuses bulles d'air et de vapeur d'eau du plâtre, et c'est précisément quand ce dégagement cesse, qu'il faut retirer le moule du bain pour qu'il soit ensuite séché et plombaginé.

Pour donner à la plombagine une plus grande conductibilité, il suffit de la mélanger avec des corps métalliques, en procédant ainsi qu'il suit :

1° *Mélange de plombagine et de zinc.* On fait fondre du zinc dans une cuillère en fer jusqu'à ce qu'il soit prêt à entrer en combustion et on y projette à ce moment quelques fragments de fer ; le métal obtenu est très friable, on le pulvérise et on le mélange ensuite avec la plombagine.

2° *Mélange de plombagine et de cuivre.* On fait une solution concentrée de sulfate de cuivre ; on fait bouillir et on précipite le métal par des fragments de zinc distillé. On retire le précipité de l'eau et on le traite par de l'acide sulfurique, qui transforme le zinc en sulfate soluble qui disparaît au lavage. On fait sécher la poudre métallique et on l'emploie seule ou mélangée de plombagine.

3° *Mélange de plombagine et d'argent.* On fait dissoudre 3 grammes de nitrate d'argent cristallisé dans 100 grammes d'alcool à 90° ; ce produit ne dissolvant le sel d'argent qu'en raison de la petite quantité d'eau qu'il renferme, il faut, pour éviter de mettre une trop grande quantité de liquide, avoir soin de triturer finement le nitrate dans un mortier non métallique, en verre ou en porcelaine, avant de le jeter dans l'alcool. On délaie dans cette solution 100 grammes de plombagine de bonne qualité, de manière à l'imbiber également. On remue le mélange, on laisse sécher jusqu'à évaporation complète et on enlève les dernières parties d'humidité par la chaleur du four ou d'une étuve. Le produit obtenu, appelé *plombagine argentée*, s'applique comme la plombagine ordinaire.

4° *Mélange de plombagine et d'or.* Faire dissoudre 1 gramme de chlorure d'or dans 100 grammes d'éther sulfurique et y délayer 100 grammes de plombagine, en opérant comme pour l'argent.

Composition des bains. — Les bains de galvanoplastie se pré-

parent de deux manières différentes, suivant qu'on se sert de la pile Daniell simple formée par le bain lui-même et l'objet à reproduire, ou d'une cuve mise en communication avec une source d'électricité extérieure.

Pour un bain simple, on fait dissoudre du sulfate de cuivre à saturation dans de l'eau acidulée dans la proportion de 250 grammes de sulfate et 40 grammes d'acide sulfurique par litre d'eau. Autant que possible, il faut choisir des sulfates provenant de l'affinage des monnaies ou des capsuleries; les sulfates ordinaires du commerce contiennent souvent du fer et du zinc qui, en restant toujours dans le bain, finissent par le saturer et par l'empêcher de dissoudre suffisamment de cuivre.

Pour préparer un bain avec production de courant à l'extérieur, on dispose sur les parois de la cuve électrolytique une lame de cuivre rouge bien décapée. On met la quantité d'eau nécessaire et 40 grammes d'acide sulfurique par litre. Puis on relie la lame de cuivre au pôle positif d'une dynamo et on place une lame de fer à l'autre pôle. Il se produit alors du sulfate de cuivre. Lorsque le bain est à peu près saturé, on enlève la plaque de fer, on place les moules et on renverse le sens du courant.

Lorsque le générateur électrique est une pile et non une dynamo, on prépare le bain en mettant dans l'eau 8 p. 100 en poids d'acide sulfurique concentré, en agitant le liquide et en ajoutant 8 p. 100 de cristaux de sulfate de cuivre. La dissolution des cristaux doit être également activée par l'agitation.

Le bain doit marquer 25° à l'aréomètre Bauné et s'employer toujours à froid. Si l'on se sert de l'appareil simple, il faut aciduler peu à l'origine, comme nous l'avons dit plus haut (4 au lieu de 8 p. 100), parce que la marche de l'opération produit de l'acide sulfurique qui s'ajoute progressivement à celui mis au début dans le bain.

D'après M. Bouilhet, qu'il faut toujours consulter en pareille matière, la solution la plus convenable pour opérer la réduction du cuivre est le sulfate de cuivre rendu conducteur par une légère addition d'acide sulfurique, et le cuivre le plus dense est obtenu lorsque la réduction est lente et lorsqu'on a ajouté au bain une solution de gélatine en très faible proportion. Cette solution a la

singulière propriété de modifier complètement la structure physique du cuivre déposé : ajoutée en grande quantité, elle le rend cassant; en juste proportion, elle lui donne des qualités remarquables de cohésion et de ténacité qui, à certains égards, sont plus grandes que celles du cuivre fondu.

Les bains avec générateur électrique extérieur s'entretiennent par les anodes en cuivre rouge qu'on renouvelle au fur et à mesure de leur usure. Ces anodes ont le double avantage d'économiser la puissance motrice, tout en maintenant le liquide à l'état de saturation.

Bain simple. — Nous avons dit que le bain simple était celui qui contenait sa propre source d'électricité intérieurement; pour bien en faire comprendre le principe et le mode d'application, nous allons le décrire sommairement et le représenter par un croquis.

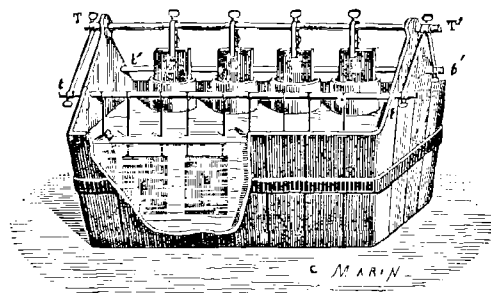


Fig. 18. — Bain simple.

L'appareil se compose, en principe, d'une cuve en bois garnie intérieurement de plomb ou de gutta-percha et contenant une dissolution de sulfate de cuivre.

Dans cette cuve (fig. 18) plongent des sacs de toile remplis de cristaux de sulfate pour maintenir la liqueur dans un état de saturation uniforme pendant toute la durée de l'opération. Au milieu, sont disposés un certain nombre de vases poreux généralement en porcelaine dégourdie, renfermant de l'acide sulfurique étendu d'eau et une lame de zinc. Toutes les lames de zinc ZZZ sont réunies par une barre en cuivre TT', laquelle est reliée à une ou plusieurs tringles *tt, t't'*, également en cuivre, destinées à recevoir les pièces EE à reproduire.

Ces pièces doivent être conductrices, elles jouent le même rôle que l'électrode en cuivre dans l'élément Daniell ordinaire. Le bain simple n'est, d'ailleurs, qu'un véritable élément Daniell, fermé sur lui-même avec un circuit très court et dans lequel, au lieu d'utiliser le courant extérieur, on utilise le courant intérieur.

Dès que le courant est fermé par la réunion des objets aux zincs, le bain est électrolysé : le zinc s'oxyde, et le cuivre se dépose lentement d'une manière très régulière et très uniforme sur les objets à reproduire ou sur les moules préparés à cet effet.

Intensité du courant. — L'intensité à donner au courant dépend des surfaces à recouvrir et de la nature du dépôt qu'on veut obtenir. Au début de l'opération, le dépôt doit s'opérer lentement et pénétrer dans tous les interstices du moule; une densité de 100 ampères par mètre carré est tout à fait suffisante. Mais, quand le cuivre galvanoplastique a acquis une certaine épaisseur, on peut atteindre 300 et même 500 ampères par mètre carré, et activer ainsi beaucoup l'opération sans le moindre inconvénient. Au bout de vingt-quatre heures, l'épaisseur du dépôt atteindra 4 millimètre environ. En allant plus vite, on risquerait d'obtenir des pièces défectueuses.

Conduite de l'opération. — Les anodes doivent avoir une surface au moins égale à celle des moules à revêtir. La distance entre les anodes et les moules varie avec la grandeur et la forme des pièces; elle est généralement de 3 à 5 centimètres pour des moules plats sans grandes saillies.

Les moules en gutta-percha, bien que plombagins, sont peu conducteurs de l'électricité, ce qui produit au début des dépôts mal répartis. Le courant passe presque totalement près des points d'attache des conducteurs et il ne s'étend vers le centre que lorsque le cuivre déposé augmente la conductibilité des moules. Pour prévenir les dépôts pulvérulents près des points d'attache, on fera bien de ne plonger les anodes dans le bain que petit à petit, ce qui augmentera la résistance au commencement de l'opération et réduira, par suite, l'intensité du courant.

Quand le moule est complètement couvert, on peut sans inconvénient plonger entièrement l'anode dans le bain et marcher à

raison de 100 ampères par mètre carré. Au bout d'une heure de ce régime, on peut, à l'aide d'un rhéostat convenablement disposé, doubler la densité du courant, puis la tripler, pour arriver enfin, après cinq heures de fonctionnement, à la densité maximum de 500 ampères par mètre carré.

S'il se dégage des bulles d'air dans les anfractuosités du moule, on les fait disparaître en passant une plume ou un pinceau doux sur la surface en action. Il faut autant que possible maintenir constamment la température de l'atelier où se trouve le bain à 16 degrés centigrades environ.

La résistance des dissolutions acides et salines est inverse de celle des métaux, c'est-à-dire qu'elle diminue si la température augmente; il en est de même de l'augmentation de concentration, surtout dans les dissolutions de cuivre et de zinc. Les liquides, se trouvant toujours plus denses dans les couches inférieures, sont donc plus conducteurs et le dépôt se fait plus rapidement dans les parties qui se trouvent dans le bas, ce qui produit quelquefois des *stries noires*.

On évite ces deux inconvénients en maintenant, comme nous venons de le dire, la température de l'atelier à un degré convenable et en changeant les pièces de côté.

Lorsque le dépôt a atteint l'épaisseur voulue, il faut séparer la reproduction du moule, ce qui se fait très facilement avec une lame de couteau interposée entre les deux surfaces lorsque le moule est en métal ou en plâtre; à l'aide d'eau bouillante lorsque le moule est en cire, en gélatine ou en stéarine, et, en chauffant légèrement lorsque le moule est en gutta-percha.

Avant d'enlever le rebord qui part du fil conducteur, il faut procéder à un lavage à grande eau. On évite aussi que le sulfate de cuivre ne pénètre dans les coupures que l'on pourrait avoir aux doigts.

Achèvement des épreuves. — Voici, d'après Roseleur, le détail des opérations qu'on doit faire subir aux pièces galvanoplastiques pour les achever complètement :

Les objets qu'on a séparés de leur moule sont ordinairement tachés de plombagine, de matières grasses ou de petites por-

tions des matériaux du moule qui y adhèrent encore ; il est dans l'usage de les recuire pour brûler toutes les impuretés et de les nettoyer par une immersion plus ou moins prolongée dans de l'eau fortement acidulée par l'acide sulfurique. Le recuit a en outre l'avantage de donner au cuivre déposé plus de douceur et de malléabilité ; mais on ne saurait se dissimuler qu'il altère plus ou moins profondément le détail et le fini du cliché. On devra donc, pour les reproductions d'une grande finesse, se contenter de l'alcool, de l'essence de térébenthine, ou mieux de la benzine pour nettoyer l'objet ; ces corps seront appliqués avec une brosse à crins assez rudes. Le nettoyage pourra se terminer au blanc d'Espagne délayé dans de l'eau ordinaire et qu'on laissera sécher sur la pièce avant de l'essuyer. Dans ce cas, pour enlever complètement le blanc d'Espagne qui pourrait s'être logé dans les creux, on laissera tremper le cliché dans de l'eau additionnée d'un dixième de son volume d'acide chlorhydrique, qui dissout parfaitement le blanc d'Espagne sans attaquer le cuivre. Il ne restera plus qu'à laver à l'eau fraîche et à sécher à la sciure ou de toute autre manière.

Lorsqu'on veut recuire une pièce sans altérer sa surface, on peut la plonger dans un bain bouillant d'huile de lin ou de colza, ou simplement de graisse, qui comporte une température suffisante au recuit, et s'oppose, par sa nature, à l'action oxydante de l'air. Le recuit au bain gras est surtout excellent pour les objets très fouillés, et qui peuvent avoir conservé de la gutta-percha dans les anfractuosités ; celle-ci se ramollit d'abord, puis se dissout dans le corps gras en excès.

Galvanoplastie en ronde bosse. — Ce que nous venons d'exposer dans les paragraphes précédents s'applique spécialement aux reproductions de bas-reliefs, de monnaies, de médailles et en général à tous les objets à dépouille. Quand il s'agit de reproduire des objets en *ronde bosse*, tels que statues, vases, ornements fouillés, etc., il faut procéder un peu différemment,

Les premiers praticiens qui s'occupèrent de galvanoplastie en *ronde bosse* imitèrent les fondeurs en pièces battues : ils exécutèrent leur travail en plusieurs parties et assemblèrent ensuite toutes

les parties entre elles au moyen de soudures convenablement faites. Ce procédé était long, compliqué, coûteux, et ne donnait souvent que des épreuves imparfaites. Aussi était-il d'un usage peu répandu et la galvanoplastie des objets en ronde bosse serait probablement tombée dans l'oubli sans l'invention remarquable de M. Lenoir qui la remit en faveur et en augmenta considérablement le rôle industriel et artistique.

M. Lenoir trouva le moyen de distribuer et de répartir les courants dans l'intérieur d'un moule, quelque grand qu'il soit, et d'obtenir ainsi de grandes pièces, sans aucune soudure. Son procédé consiste à remplacer le simple fil métallique du pôle négatif du générateur électrique par un conducteur en platine constitué au moyen de nombreux fils enchevêtrés formant une véritable carcasse.

Cette carcasse reproduit *grosso modo* les formes de l'intérieur du moule avec un peu de jeu, de manière à laisser partout une épaisseur de liquide entre les parois et le platine. Les fils extrêmes réunis ensemble passent par un tube de verre, les isolant du moule en gutta et sont mis en rapport avec le pôle positif du générateur électrique.

On commence par faire, avec de la gutta-percha, un moule à pièces ; chacune de ces pièces ainsi obtenues est plombaginée avec soin, puis, à l'aide de points de repère, on réunit entre eux les fragments et on obtient le creux du moule. Quand les originaux sont en terre ou en plâtre, il est préférable d'employer le système Pellecat qui permet d'avoir un moule parfait d'une seule pièce au moyen de gutta fondu. C'est dans ce moule qu'on emprisonne la carcasse en platine de manière à laisser un jeu égal de tous les côtés.

Dès que le courant traverse le bain, le sulfate de cuivre est décomposé et le dépôt s'opère sur toute la surface intérieure du moule. Ce dépôt atteint l'épaisseur qu'on désire, à la condition toutefois de créer dans le bain une circulation énergique qui renouvelle sans cesse le liquide compris entre le moule et la carcasse de l'anode.

A cet effet, on pratique une ou deux ouvertures à la partie inférieure du moule en opposition avec l'ouverture supérieure par

laquelle passe le fil de platine soutenant la carcasse. L'eau acidulée provenant de la décomposition du sulfate étant plus légère que le liquide normal du bain, il s'établit un courant allant de bas en haut qui maintient la constance du dépôt.

Le bain lui-même est entretenu à un degré convenable de concentration par l'adjonction de cristaux placés dans des sacs en crin et plongeant dans la dissolution.

Pour empêcher la carcasse de toucher au moule, M. Lenoir a eu l'idée de faire courir en spirale une corde en caoutchouc dont l'épaisseur s'oppose au rapprochement intime des surfaces à revêtir et des fils de platine.

Au début, les carcasses en platine se recouvrent d'une légère couche d'oxyde, qui les rend absolument inattaquables aux acides.

M. Planté a modifié le procédé Lenoir en substituant des carcasses en plomb aux carcasses en platine. Le plomb est moins coûteux et prend plus facilement la forme qu'on veut lui donner.

Quand le dépôt a une épaisseur suffisante, on fait sortir la carcasse par l'orifice supérieur du moule et on retire l'épreuve du moule en soumettant la gutta à l'action de la chaleur. Après la précaution préalable d'établir le moule en deux pièces assemblées par des boulons, rien n'est plus facile que de retirer l'épreuve et la carcasse sans fatiguer les surfaces qui ont reçu le dépôt galvanoplastique.

Pour terminer le travail, on n'a plus qu'à boucher les ouvertures supérieures et inférieures et à enlever quelques bavures aux contours du moule.

Galvanoplastie massive. — Pour donner aux reproductions galvanoplastiques une grande solidité sans augmenter outre mesure l'épaisseur du dépôt, on soumet l'épreuve à un feu de forge et on coule intérieurement de l'étain ou de la soudure de plombier. Cette garniture adhère parfaitement aux parois internes du galvano et lui donne du corps.

MM. Christoffe et C^{ie} fondent, à l'intérieur des reproductions, des morceaux de laiton qui se soudent très bien entre eux et qui donnent aux épreuves l'apparence d'objets fondus.

Les pièces obtenues ainsi peuvent être travaillées comme si elles étaient en bronze ; elles possèdent l'aspect artistique du modèle que la galvanoplastie leur a fidèlement conservé, et dans l'intérieur un corps résistant malléable.

Qualités du cuivre galvanoplastique. — Les qualités du cuivre obtenu en galvanoplastie ont été présentées, en termes excellents, par M. Bouilhet, dans une récente conférence. Voici quelques-uns des renseignements donnés, à ce sujet, par l'éminent directeur de la maison Christofle :

« Déposé dans une solution convenablement préparée, et sous l'influence d'un courant parfaitement réglé, le cuivre est homogène, ductile, tenace, et jouit des propriétés du cuivre laminé et travaillé au marteau.

« Des expériences faites par nous, il y a plus de vingt ans, et qui ont été contrôlées par une commission nommée par la Société d'Encouragement, ont montré que le cuivre galvanique pouvait résister à une pression de vingt atmosphères, tandis que le cuivre fondu se distendait et laissait filtrer l'eau au travers de ses pores sous une pression de douze atmosphères ; de plus, que la densité du cuivre galvanique était de 8,90, tandis que celle du cuivre fondu oscillait entre 8,78 et 8,83.

« Ce n'est pas qu'il faille conclure que le cuivre galvanique est supérieur au bronze : le bronze a pour lui la consécration du temps, et les pièces artistiques de grande valeur gagneront toujours à être exécutées avec cette belle matière. Mais le bronze, qu'il soit coulé dans un moule en sable ou dans un moule à la cire perdue, doit toujours être retouché par un ciseleur habile, et, par conséquent, son achèvement doit emprunter à la main de l'homme sa plus ou moins grande perfection ; il ne suffit pas que le moule soit bien fait, que la cire perdue soit substituée à la fonte au sable, il peut être altéré par des retouches maladroitement et il faut compter avec la plus ou moins grande habileté de l'artisan qui doit parachever l'œuvre. Avec le cuivre galvanique, il n'en est pas ainsi ; il sort du moule, parfait, parce qu'il ne peut en être autrement, et il est parfait si le moule lui-même a été exécuté avec perfection.

« Si le cuivre galvanique ne jouit pas d'une très bonne réputation; la faute en est à ceux qui ont mis en pratique le procédé, sans autre but que le gain et sans souci de la qualité des produits qu'ils livrent à l'industrie. La facilité que donne la galvanoplastie de produire des pièces aussi minces que possible, leur a permis de lancer dans le commerce une infinité de pièces plus ou moins artistiques, toutes plus minces les unes que les autres et par conséquent peu durables. Le public, ne se rendant pas compte que ce manque de solidité ne tenait pas à la nature du procédé, mais à la cupidité du fabricant, a eu le tort de désapprouver le procédé, au lieu simplement de critiquer l'objet dont il avait à se plaindre et de délaisser le fabricant qui l'avait mal exécuté. »

CHAPITRE XI

ÉLECTROTYPIE

Clichés. — L'électrotypie comprend une série de moyens mécaniques ou électriques ayant pour but la reproduction des gravures ou des compositions typographiques.

On nomme *clichés* les épreuves obtenues pour le tirage. Pour produire un cliché, il faut mouler l'original, revêtir le moule d'un dépôt galvanoplastique, garnir le dépôt d'un métal fusible afin de lui donner de la solidité et monter la plaque ainsi obtenue sur une pièce de bois d'épaisseur déterminée.

Moules. — La première opération consiste naturellement à prendre l'empreinte de la gravure qu'on veut cliquer. On se sert pour cela de plâtre imperméabilisé, de gutta-percha ou d'une des compositions suivantes :

I	Cire blanche	200	grammes.
	Spermaceli.	30	—
	Stéarine	250	—
	Carbonate de plomb.	30	—
II	Colle forte	400	—
	Mélasses.	100	—

Cette composition donne de l'élasticité au moule.

III	Bismuth	250	grammes.
	Plomb	160	—
	Étain.	125	—
	Antimoine	30	—

Mélanger et fondre dans un creuset ou dans un chaudron propre.

IV Bismuth	280 grammes.
Plomb	190 —
Étain.	100 —

Pour que ces deux dernières formules donnent un bon résultat, on commence par fondre les métaux une première fois, et on les verse, lorsqu'ils sont liquides, dans un vase rempli d'eau froide avec un peu de foin ou de paille coupée par longueur de 7 à 8 centimètres. On agite bien l'eau pendant la coulée. Le métal se divise alors en grains qu'on sèche et qu'on fond de nouveau.

V Gélatine	500 grammes.
Eau	700 —
Cire	15 —

on fait dissoudre la gélatine dans l'eau sur un feu doux, et l'on ajoute à la dissolution de la cire d'abeilles en petits morceaux. Ce mélange doit s'employer tiède, et non chaud.

VI Cire d'abeille	9 ^k ,
Térébenthine de Venise	1 ^k ,35
Plombagine en poudre impalpable	0 ^k ,225

Il faut avoir soin d'éviter toute poussière. Par les temps froids, s'il se produit des craquelures, on ajoute un peu de térébenthine de Venise. Quand la température est suffisamment élevée, on peut supprimer complètement la térébenthine.

Cette dernière composition, d'après M. Urquhart, est très employée en Angleterre.

Pour commencer, on nettoie le bois gravé au moyen d'essence et d'une brosse dure, on le sèche à la sciure, et on le saupoudre avec de la plombagine extrêmement fine. On fait fondre de la cire de bonne qualité dans une casserole de cuivre, et l'on remue lentement en ajoutant la plombagine. Le mélange doit être intime, pas pâteux, presque liquide. Il est nécessaire de le maintenir à une bonne température sans le faire bouillir, et de bien remuer pour chasser toute l'humidité et les bulles d'air. On verse ensuite a cire dans des récipients plats en métal, d'environ 6 millimètres

de profondeur. (Ces récipients ont des boucles aux angles pour être facilement suspendus dans le bain.)

Le mélange de cire à mouler, encore très chaud, est versé de manière à se répandre bien uniformément sur le récipient, et l'on place celui-ci sur une surface horizontale pour laisser refroidir partiellement. Dès qu'on voit une peau se former sur la cire et un commencement de gerçure, il faut écumer la surface. La cire étant à peu près prise, on la place sur le bois gravé, et l'on presse légèrement. On soulève de nouveau pour s'assurer qu'aucune parcelle de cire n'est restée attachée au bois, sinon il faut saupoudrer de nouveau avec de la plombagine et remettre en place.

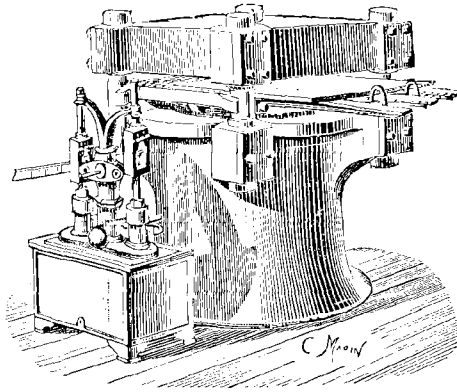


Fig. 19. — Presse hydraulique pour mouler les clichés.

Avoir soin de placer des points de repère de façon à bien faire retomber le moule au même endroit.

Il faut ensuite presser fortement. Cette pression est obtenue soit au moyen d'une presse hydraulique (fig. 19), soit au moyen d'une presse à vis. La presse hydraulique combinée spécialement pour l'électrotypie est petite et compacte. Le plateau est fait avec une table mobile que l'ouvrier peut tirer, pour bien fixer son moule. La pompe est placée sur un des côtés. Un indicateur gradué permet de régler l'énergie de la pression.

La presse à vis est peut-être moins sujette aux dérangements accidentels que la presse hydraulique, mais son action est moins uniforme et moins intense.

Lorsque cette opération est faite, on enlève le moule, et l'on examine la cire qui doit représenter une copie parfaite en creux de la gravure. On saupoudre l'empreinte avec de la plombagine fine, et l'on polit avec une brosse bien douce.

Les Américains se servent, pour plombaginer, d'une machine (fig. 20), dont l'usage est plus économique et plus sain. A la main, la poussière vole partout, tandis que la machine est disposée de façon que les brosses couvrent presque complètement le moule, et que la plombagine en excès tombe dans un récipient inférieur.

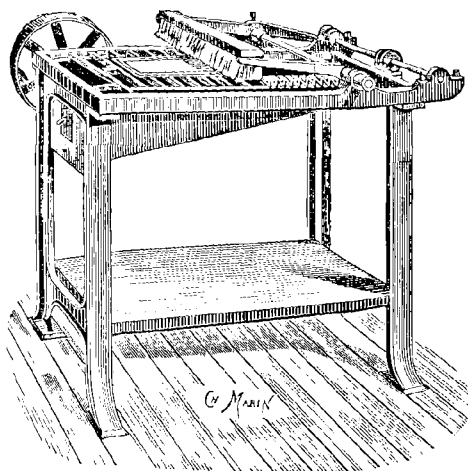


Fig. 20. — Machines à plombaginer.

La construction et le fonctionnement de cette machine sont des plus simples : c'est un châssis horizontal monté sur quatre pieds, avec une table mobile formée d'une série de barreaux. Une longue brosse de la largeur de la table reçoit un mouvement de vibration à l'aide d'un arbre de rotation faisant 400 tours par minute. On peut recouvrir la machine pendant l'opération, pour éviter, plus complètement encore, de respirer de la poussière de plumbagine.

Les brosses sont en poil de chèvre de première qualité. La plumbagine doit être très pure, bien broyée ; avant de l'utiliser, on la passe dans un tamis très fin. Il est essentiel de prendre de grandes précautions dans la préparation et dans l'emploi de la

plombagine, car presque toutes les imperfections des clichés viennent d'une négligence dans la métallisation des surfaces qui doivent recevoir le dépôt de cuivre galvanoplastique.

La machine donne un travail régulier et évite les nombreuses piqûres qu'on remarque souvent sur les clichés dont les moules ont été plombagines avec des brosses à main.

Bains. — On opère encore beaucoup dans des bains simples, c'est-à-dire en plaçant les moules dans des piles, mais le procédé vraiment industriel consiste à faire usage de bains de dépôt et à envoyer dans ces bains le courant produit par une machine dynamo-électrique. Dans le premier cas, le liquide employé pour la pile est une solution presque saturée de sulfate de cuivre avec 120 grammes d'acide sulfurique par 10 litres de liquide. On ajoute 4 grammes d'acide arsénieux pour obtenir un meilleur dépôt. On peut aussi employer un peu de chlorure d'étain au lieu d'acide arsénieux.

Le sulfate de cuivre doit être dissous dans l'eau bouillante distillée ; on laisse refroidir et l'on ajoute à froid l'acide sulfurique. Le sulfate de cuivre doit être très pur.

Dans le second cas, lorsque le courant électrique est produit en dehors du bain, le liquide employé doit être composé de la manière suivante :

Sulfate de cuivre.	825 grammes.
Acide sulfurique	825 —
Eau distillée	10 litres.

On place d'abord l'eau dans la cuve, et l'on ajoute l'acide par petites quantités à la fois, en agitant constamment, puis on fait dissoudre dans cette eau acidulée autant de sulfate de cuivre qu'elle en peut dissoudre à la température ordinaire et en agitant.

Le bain saturé doit marquer 25 degrés Baumé ; il s'emploie à froid et doit être maintenu saturé par l'addition de cristaux.

Les dimensions des cuves sont naturellement en rapport avec l'importance de la fabrication. Nous ne ferons, à ce sujet, qu'une seule recommandation : c'est que la profondeur soit suffisante pour

loger non seulement les électrodes, mais encore les sédiments résultant d'une marche prolongée. La solution de cuivre étant plus dense dans le bas que dans le haut, il est utile, si l'on veut une couche régulière de cuivre sur le moule, d'agiter continuellement le liquide.

Si l'on peut obtenir l'étanchéité des cuves en bois sans aucune garniture intérieure, cela est préférable à tous les autres systèmes. Dans le cas contraire, nous conseillerons de mettre des feuilles de plomb soudées au fer rouge, à l'exclusion de gutta-percha, de glu marine et de substances analogues.

Conduite de l'opération. — Quand le moule est plombaginé, on enduit avec une brosse trempée dans la cire chaude toutes les parties du cadre qui doivent rester intactes, puis on le plonge dans une cuvette d'eau très légèrement alcoolisée, et l'on dirige sur lui un jet d'eau afin d'enlever l'excès de plombagine et les bulles d'air qui adhèrent à la surface.

Cela fait, le moule est placé dans le bain; une très petite surface d'anode doit être plongée tout d'abord : on empêche ainsi le dépôt d'être trop rapide, ce qui est très important, parce que sans cela le cuivre pourrait se déposer à l'état pulvérulent. Le courant doit être réglé avec intelligence; au début, il devra être modéré, sans cela le dépôt prendrait une apparence grenue et une couleur noire. Quand le dépôt a commencé dans de bonnes conditions, une couche brillante rouge part de l'extrémité du fil de suspension et s'étend en rayonnant graduellement sur la surface plombaginée.

Au bout de quelques instants, on descend l'anode petit à petit, et l'on augmente ainsi la surface d'action suivant les progrès du dépôt. Quand le moule est entièrement couvert, on peut, sans inconvénient, plonger complètement l'anode et augmenter la force du courant.

La question capitale pour le fabricant, c'est de produire vite et bien. Certains opérateurs, guidés par une longue expérience et par la connaissance exacte des principes de leur art, travaillent deux fois aussi vite que d'autres, tout en obtenant un cuivre très fin et très serré dans leurs clichés.

Plusieurs causes peuvent s'opposer à la rapidité du dépôt, lors

même que l'intensité du courant permet d'aller vite. Si le bain est trop dense, par suite d'une trop grande quantité de cuivre, le dépôt sera long à se former et présentera une apparence cristalline. Si le bain est trop pauvre, le dépôt pourra s'effectuer rapidement, mais le grain sera poreux, ce qui est encore plus défectueux. Les variations dans la température exercent aussi une influence considérable sur la vitesse du dépôt et la qualité du métal. Il faut, autant que possible, être comme hiver, maintenir la température du bain à 16 degrés centigrades. La pureté des anodes, leur surface et leur distance des moules sont également des éléments essentiels d'un bon travail.

Les anodes doivent être en cuivre chimiquement pur. Grâce aux progrès accomplis par l'électrolyse dans l'affinage du cuivre, il est facile de s'en procurer d'excellent. Les anodes impures sont excessivement gênantes, car elles se recouvrent de certaines impuretés insolubles dans le bain. Leur surface doit être au moins égale à celle des moules à cuivrer; une anode trop petite appauvrit la solution, une anode de surface exagérée rend le bain trop dense. Leur distance des moules varie avec la grandeur de ces moules et l'intensité du courant; le plus souvent, cette distance varie entre 2 et 5 centimètres.

Durée de l'opération. — D'après M. Urquhart, on peut facilement déposer une épaisseur de cuivre de 3 millimètres en deux jours; et, si le travail est poussé avec toute la puissance du courant disponible, on peut obtenir en dix ou douze heures un bon cliché en cuivre bien serré. (Un simple cuivrage peut nécessiter une heure au maximum.) D'après M. Stoesser, la durée moyenne de l'opération pour le clichage est de vingt-quatre heures. L'épaisseur moyenne est de 3 dixièmes de millimètre; elle correspond à une couche de 25 grammes par décimètre carré, soit un dépôt d'environ 1 gramme par heure et par décimètre carré. On peut doubler l'intensité du courant et produire le même dépôt en douze heures sans changer la qualité, ajoute l'auteur, et là il se rencontre avec M. Urquhart, mais la durée du travail de vingt-quatre heures est commode pour la préparation des moules pendant la journée et la mise au bain le soir.

Il est cependant utile, surtout pour l'impression des grands journaux illustrés qui veulent retracer rapidement les événements d'actualité, de cliquer en moins de douze heures, et l'on est parvenu à obtenir de bonnes épreuves en huit, en six et quelquefois même en quatre heures seulement; mais cela ne saurait servir de base à une production normale, dans un atelier industriel. Les clichés reviennent à un prix plus élevé et sont un peu moins réguliers.

Pour opérer le plus vite possible, le mieux est de couvrir le moule, avant son immersion dans le bain galvanique, d'une solution concentrée de sulfate de cuivre, et de répandre par-dessus de la limaille de fer parfaitement pure et sans graisse. On mélange la limaille au sulfate à l'aide d'un pinceau de poil de chameau. Le fer s'empare de l'acide et le cuivre dépose en une couche uniforme sur le moule. On lave avec un jet d'eau et l'on suspend dans le bain.

Adams conseillait de mettre de la poudre fine d'étain sur la cire encore chaude; mais, malgré son augmentation de conductibilité, le moule ne pouvait pas recevoir un trop grand nombre d'ampères par mètre carré, et l'opération était peu activée.

Achèvement des clichés. — Lorsque le bain a complété son œuvre, on enlève le cadre, on lave à grande eau, et l'on coupe toutes les bavures de cuivre qui pourraient empêcher d'enlever le dépôt. On chauffe le cadre à l'aide d'un bec de gaz pour détacher la cire et enlever le cliché. Ce dernier est ensuite placé sur un plateau en fer, brossé extérieurement avec de l'acide hydro-chlorique saturé de zinc (esprit de sel pour soudure) et saupoudré avec des parcelles de soudure.

Le plateau est déposé dans un vase rempli de métal à stéréolyser fondu, jusqu'à ce que la soudure fonde et qu'on puisse l'étendre avec un chiffon ou de l'étoffe. Cette opération se nomme *étamage de l'électro*. Enfin, on enlève le plateau et l'on forme autour de lui un cadre avec des barres en fer, puis on verse du métal en quantité suffisante. Généralement ce métal est composé de 91 parties de plomb, 5 d'antimoine et 4 d'étain. L'épaisseur du métal garnissant le cliché varie entre 4 et 10 millimètres, suivant la dimension des gravures.

Montage. — Pour terminer le travail, il ne reste plus qu'à monter les plaques sur des planchettes en bois. Les bavures sont d'abord coupées à la scie circulaire, et les contours du métal sont rabotés suivant un calibre déterminé. Les bords sont limés obliquement pour dégager la partie supérieure, et la plaque est montée sur une pièce de chêne ou d'acajou.

Avant de faire un montage, il faut examiner si le cliché n'a

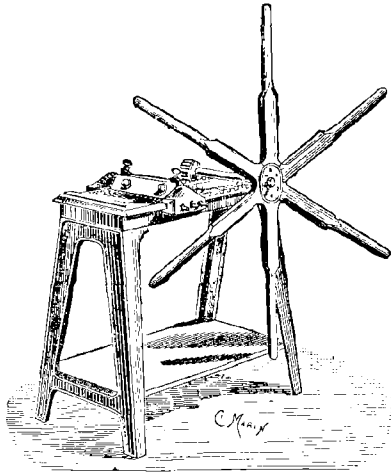


Fig. 21. — Machines à tirer les plaques d'épaisseur.

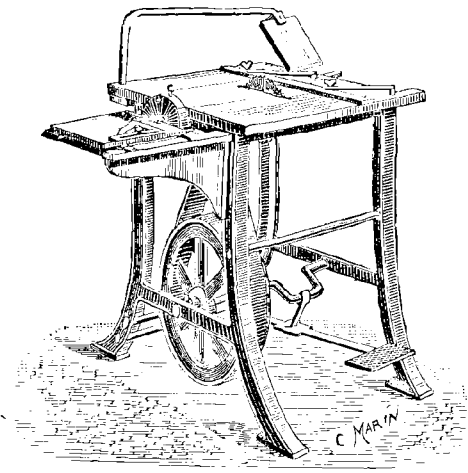


Fig. 22. — Machines pour terminer les clichés.

aucune dépression, et, si cela est utile, le redresser en frappant légèrement sur le revers.

La machine (fig. 21) dont le fonctionnement se comprend à simple inspection, est destinée à donner aux plaques une épaisseur très régulière, et la machine (fig. 22), à dresser les planchettes sur toutes leurs faces. Ces deux machines sont indispensables lorsqu'on veut obtenir de bons clichés, faciles à régler dans les châssis de presses typographiques.

Acierage des clichés. — Quand un cliché doit servir un très grand nombre de fois, il est utile de le couvrir d'une pellicule de fer. On augmente, de cette façon, la durée du cliché et l'on obtient une impression plus artistique qu'avec le cuivre seul. Le dépôt

doit être excessivement mince, sans quoi il risque d'empâter les traits, ce qu'il faut surtout éviter.

Avant de commencer le dépôt du fer, il est nécessaire de nettoyer parfaitement le cliché et de le frotter ensuite avec de la potasse caustique.

Le bain est composé principalement de carbonate d'ammonium dans la proportion de 12 kilogrammes de carbonate pour 75 litres d'eau. Le fer doit être dissous dans la solution en plongeant une anode de fer au bois réunie au pôle positif d'une batterie de 3 ou 4 éléments Bunsen. Au pôle négatif est attachée une deuxième plaque de fer, et le dépôt est essayé en remplaçant de temps en temps la cathode par une plaque de cuivre.

Avec l'un ou l'autre de ces bains, l'opération est conduite de la manière suivante :

On prend une anode en fer au bois de bonne qualité et l'on envoie un courant ayant 4 volts environ de force électromotrice. On n'obtient pas un dépôt immédiat comme avec le cuivre ; il est nécessaire de plonger le cliché à acier pendant quelques minutes. Après quatre ou cinq immersions, on obtient un dépôt suffisant.

Les plaques ainsi recouvertes doivent être lavées avec soin dans de l'eau bouillante dès leur sortie du bain.

Elles sont ensuite lavées et brossées dans l'eau froide, puis séchées et frottées avec de la benzine. On les frotte une dernière fois avec un chiffon et de l'huile. Si l'on ne les emploie pas immédiatement, il est bon de garnir leur surface d'une couche de cire fondue.

Platinage des clichés. — Le revêtement de platine rend les clichés encore plus durables que le revêtement de fer, aussi est-il employé de préférence lorsqu'on veut obtenir un tirage considérable, ou lorsqu'on désire imprimer avec des presses énergiques.

Le bain de platine doit être constitué à l'aide de la formule suivante :

Eau distillée	2 litres.
Potasse caustique.	150 grammes.
Bichlorure de platine.	25 —

Clichés de nickel. — La maison Christofle exposait en 1881, à Paris, des clichés très curieux sur lesquels l'aciérage avait été remplacé par le nickelage, non pas le nickelage en surface, qui eût eu l'inconvénient d'oblitérer les tailles de la gravure, mais la reproduction directe en galvanoplastie de nickel, rendue plus épaisse par le doublage galvanique de l'épreuve. Ces clichés étaient obtenus par un moulage en gutta, sur lequel on avait déposé une couche légère de nickel épaissie par un dépôt de cuivre ; ils étaient montés comme le sont les clichés galvanoplastiques en cuivre ordinaire.

QUATRIÈME PARTIE

ÉLECTRO-METALLURGIE

CHAPITRE XII

AFFINAGE DU CUIVRE PAR L'ÉLECTROLYSE

Importance de la question. — L'affinage électrolytique du cuivre est une industrie récente, dont l'importance grandit d'année en année par suite des demandes toujours croissantes de cuivre chimiquement pur.

La qualité primordiale du cuivre pur est, au point de vue physique, sa haute conductibilité électrique; et, au point de vue mécanique, sa grande ductilité.

Dès son apparition sur le marché, ce cuivre fut entièrement absorbé par la fabrication des fils et des câbles destinés à conduire le courant électrique et par la construction des dynamos. Aujourd'hui, les applications se multiplient tellement qu'il devient souvent très difficile de s'en procurer.

Le trait fin de passementerie, par exemple, en consomme plus de 1 000 kilogrammes par jour; quantité énorme, eu égard à la finesse de certains numéros de filières qui produisent 100 000 mètres de fil avec un seul kilogramme de cuivre.

Quelques fondeurs désirant avoir des bronzes et des laitons bien homogènes, susceptibles d'un usage prolongé, sans le moindre

changement ni dans la résistance, ni dans la couleur, commencent à employer le cuivre électrolytique ; et ils se trouvent tellement bien de n'avoir plus besoin de vérifier leurs dosages à chaque instant qu'ils ne veulent plus de cuivre ordinaire, malgré la petite dépense supplémentaire que cela leur occasionne.

La fabrication des coupoles des foyers de locomotives, des bassines martelées, etc., trouve également dans le cuivre électrolytique un métal de choix, qui donne moins de déchets, qui exige moins de main-d'œuvre, qui supprime le recuit, et qui, finalement, procure une économie sur les cuivres ordinaires tout en produisant des pièces plus parfaites.

Ce qui précède ne se rapporte qu'aux cuivres dignes d'être appelés *chimiquement purs* et non à tous les cuivres électrolytiques, car il existe de ceux-ci qui ne valent même pas les cuivres affinés par les procédés ordinaires. Pour que l'affinage par l'électrolyse donne de bons résultats, il faut qu'il soit basé sur l'application des lois scientifiques et sur les prescriptions indiquées par les bons praticiens. Il y a là, comme dans presque toutes les fabrications, de bonnes marques et des marques inférieures. L'abondance de ces dernières sur le marché a même, dans un moment, retardé le développement de l'affinage par l'électricité. Ajoutons qu'aujourd'hui les avantages qui résultent de l'emploi industriel des bonnes marques sont tellement grands et tellement appréciés que le *cuivre électro*, ainsi désigné généralement, est, comme nous le disons plus haut, de plus en plus demandé.

Le champ d'application est d'ailleurs presque illimité. On consomme actuellement en Europe 500 tonnes de cuivre par jour. Toutes les raffineries électrolytiques d'Europe ne produisent pas plus de 20 tonnes de *cuivre électro* en 24 heures ; c'est-à-dire 4 p. 100 de la consommation totale.

Il y a donc encore place pour un très grand nombre d'affineries électrolytiques dont la prospérité est assurée si leur fabrication est conduite méthodiquement et économiquement, et surtout si ces raffineries produisent des cuivres de première marque.

C'est Elkington, l'inventeur de l'argenture et de la dorure électrique, qui a, le premier, trouvé le moyen d'affiner le cuivre dans des bains électrolytiques. Ses brevets datent de 1866 ; ils n'ont

rien de bien particulier au point de vue des détails de l'opération ; mais ils sont très explicites quant au principe :

« Le cuivre brut, y lisons-nous, constitue la lame qui se dissout dans une solution convenable ; à mesure que cette lame se dissout, du cuivre pur est déposé sur des feuilles minces de cuivre en connexion avec le pôle négatif. Les cuves sont remplies d'une solution presque saturée de sulfate de cuivre. »

Opération commune à toutes les affineries électrolytiques de cuivre. — L'opération commune à toutes les affineries électrolytiques de cuivre est celle indiquée par Elkington : elle consiste à faire passer un courant électrique à travers un bain de sulfate de cuivre, entre des électrodes de cuivre. (Le pôle positif de la source électrique étant relié avec des plaques de cuivre brut formant anode, et le pôle négatif avec des plaques minces en cuivre fin formant cathode.) Le courant décompose la solution : le cuivre se dépose sur la cathode, et l'acide attaque l'anode qu'il dissout dans le bain.

Le but qu'on se propose est non seulement d'obtenir du cuivre chimiquement pur, mais aussi de retirer des cuivres bruts l'or et l'argent qu'ils contiennent presque toujours.

Energie consommée. — Le courant doit ici, comme dans toutes les opérations électrolytiques : 1° fournir le travail nécessaire à la décomposition chimique ; 2° vaincre les diverses résistances qui s'opposent à son passage dans le bain : résistance métallique, polarisation des électrodes, etc.... Il faut également que l'énergie électrique effectue le transport des atomes métalliques sur les cathodes.

Dans un bain de sulfate de cuivre avec des anodes en cuivre, le sulfate est, comme nous l'avons dit, décomposé sous l'action du courant ; le cuivre se porte sur la cathode ; l'acide sulfurique attaque l'anode et régénère le sulfate de cuivre décomposé par le courant, de sorte que, de ce chef, le travail produit est égal au travail dépensé.

Si les métaux sur lesquels on opère n'ont pas d'impuretés, et si l'opération est conduite avec soin, il n'y a aucun dégagement gazeux, et, par suite, aucune polarisation.

Dans la galvanoplastie, on peut considérer le travail du transport comme nul, eu égard à la résistance des bains, car le poids de métal déposé est insignifiant ; mais dans l'affinage où une seule machine précipite souvent plus de 20 kilogrammes de cuivre par heure, le travail moteur nécessité par le transport n'est pas négligeable. Cependant, cette partie de la dépense est toujours très petite, et l'énergie électrique est presque entièrement employée à vaincre la résistance qu'opposent les bains au passage du courant.

Il suffit donc de connaître l'intensité du courant en ampères et la résistance des bains en ohms, pour calculer l'énergie nécessaire à une production de cuivre donnée, en un temps déterminé. Un coefficient, variant avec la nature des cuivres à traiter et l'allure de la machine, est ensuite appliqué pour chaque cas particulier.

En désignant par k ce coefficient, la formule déterminant la puissance sera :

$$P = k \times \frac{RI^2}{g} \text{ kilogrammètres par seconde.}$$

Or, il est toujours possible de diminuer la résistance d'un bain, en augmentant la surface des anodes et des cathodes, et de diminuer l'intensité d'un courant, pour une production donnée, en mettant plusieurs bains en série et en leur donnant une résistance totale égale à celle du bain primitif.

On peut donc, à volonté, réduire la dépense d'électricité et, par suite, celle du travail moteur, et cela dans des limites très étendues. Ainsi, par exemple, on peut facilement concevoir une usine dans laquelle le matériel est disposé pour raffiner une tonne de cuivre par heure, en ne dépensant qu'un seul cheval de force motrice, si l'on ne recherche uniquement qu'à diminuer le travail moteur sans se préoccuper de l'emplacement exigé, des frais d'installation, du prix de revient réel de l'affinage, etc., etc.

La force motrice dépensée n'est, en effet, qu'un des éléments économiques de la question ; et, lorsqu'on dispose de chutes d'eau, c'est souvent le moins important. Les dimensions des installations et la quantité du métal à traiter peuvent être les causes déterminantes de l'insuccès d'une manufacture ; car l'intérêt du capital engagé peut atteindre et même dépasser le bénéfice brut réalisé par l'opération elle-même.

Lorsqu'on affine une quantité de cuivre avec une force motrice déterminée, et qu'on veut doubler la production sans augmenter la force motrice, il est nécessaire de quadrupler la quantité de métal en traitement, ce qui augmente dans une très grande mesure les frais de premier établissement.

Le capital immobilisé devient alors considérable, eu égard au chiffre annuel des affaires.

Plusieurs usines possèdent cent vingt bains couplés en tension alimentés par une seule dynamo. Nous conseillons de ne guère dépasser ce nombre de bains si l'on ne veut pas avoir des frais généraux exagérés. Il est préférable d'installer deux affineries de cent bains chacune qu'une seule affinerie de deux cents bains.

Conditions économiques de l'affinage. — Après avoir donné une idée générale de l'opération, il nous faut examiner les conditions à remplir pour affiner le cuivre économiquement.

Ces conditions dépendent des frais nécessités par les diverses mains-d'œuvre de la fabrication, et de l'emploi judicieux du courant, c'est-à-dire de la bonne utilisation de la force motrice.

Elles dépendent aussi du capital à immobiliser pour une production donnée et des frais de premier établissement.

Pour fonctionner économiquement dans une affinerie il faut :

1° Dépenser le moins possible dans la construction de l'usine et l'installation du matériel, sans d'ailleurs rien négliger pour assurer la production d'un cuivre parfait;

2° Disposer ses bains et ses dynamos ; composer son liquide ; placer ses électrodes, etc..., le tout en vue de ne dépenser que le minimum de la force motrice nécessaire pour une fabrication donnée ;

3° Précipiter le maximum de cuivre possible par surface totale de cathodes, tout en empêchant les impuretés de venir salir les cathodes. On obtient, par ce moyen, une quantité donnée de cuivre pur par jour avec le minimum de métal dans les bains ;

4° Disposer tout dans l'usine en vue de faciliter l'entretien des bains, ainsi que la fabrication et le remplacement des électrodes.

Dans toutes les bonnes fabrications, il ne faut pas que le dépôt sur les cathodes dépasse une épaisseur déterminée dans un temps

donné; car c'est de cette épaisseur limite que dépend surtout la qualité du cuivre électro; c'est-à-dire, dans beaucoup de cas, la seule raison d'être de l'usine.

Le *régime du courant* est le nombre d'ampères envoyés dans les bacs électrolytiques par mètre carré de surface de cathodes. Ce régime est proportionnel à l'épaisseur du dépôt pendant un temps donné.

Théoriquement, un ampère précipite très approximativement 1,2 gramme de cuivre par heure. Pratiquement, quand toutes les précautions possibles ont été prises pour annuler ou pour réduire à leur dernière limite les actions secondaires, on ne précipite, au maximum, que 1 gramme de cuivre par ampère et par heure. Le dépôt de cuivre d'un dixième de millimètre d'épaisseur pèse approximativement 890 grammes par mètre carré; il faudrait donc faire passer 890 ampères par mètre carré de cathodes, si l'on voulait obtenir une précipitation dans le bain suffisante pour donner un dépôt d'un dixième de millimètre par heure.

Nous verrons plus loin qu'un pareil régime donnerait du cuivre très impur et que l'épaisseur à atteindre par heure doit être comprise dans des limites beaucoup plus restreintes. Au lieu d'envoyer 890 ampères, on envoie généralement de 25 à 35 ampères par mètre carré.

Épaisseur du dépôt. Régime. — Dans son ouvrage sur la théorie et les applications de l'électricité, M. John.-T. Sprague relate ses expériences personnelles sur les dépôts de cuivre effectués dans un bain de sulfate de cuivre. Ce bain était composé de 3 parties d'une solution saturée de sulfate de cuivre et de 10 parties d'acide sulfurique étendu de dix fois son volume d'eau.

L'opération était poussée jusqu'à ce que le dépôt atteignît en poids 52 centigrammes pour 6,45 centimètres carrés, ce qui correspond à 8 grammes par centimètre carré. L'épaisseur était de 0,09 millimètre.

M. Sprague employait comme générateur d'électricité une pile Daniell, et il faisait varier les résistances de manière à obtenir l'épaisseur de 0,09 millimètre en trente heures au maximum ou en 45 minutes au minimum.

Voici les résultats de l'expérience :

N° 1	En 30 h.	couche de 0,003 ^{mm}	par heure.	Excellente couche.
2	— 15 h.	— de 0,006 ^{mm}	—	Cuivre très tenace.
3	— 5 h.	— de 0,018 ^{mm}	—	Très bon dépôt.
4	— 2 h. 30 m.	— de 0,036 ^{mm}	—	Bon dépôt.
5	— 1 h. 15 m.	— de 0,072 ^{mm}	—	Sablonneux sur les bords.
6	— 0 h. 45 m.	— de 0,122 ^{mm}	—	Mauvais dépôt.

Les quatre premiers dépôts étaient sensiblement aussi réguliers et aussi homogènes les uns que les autres ; mais, à partir d'une épaisseur de couche de 0,036 millimètre par heure, si l'on accélère l'opération, le dépôt devient défectueux. En conséquence, M. Sprague conseille de ne pas dépasser cette limite qui correspond à environ 1 ampère par 33 centimètres carrés ou à 300 ampères par mètre carré de surface de cathode.

Ce régime ne doit même jamais être atteint en pratique, car les industriels ne procèdent pas avec les mêmes soins que M. Sprague : leurs bains sont souvent peu homogènes, les anodes et les cathodes irrégulièrement disposées, et le dépôt devient grenu ou sans adhérence bien avant cette limite. Nous ne le conseillons que dans un seul cas, c'est lorsqu'on fait des clichés typographiques pour la reproduction de dessins sur bois et qu'on est très pressé de les livrer ; et encore exigeons-nous que la première couche soit faite lentement et que le travail rapide ne vienne qu'épaissir le métal. Pour bien opérer, il ne faut pas, en général, dépasser 30 à 40 ampères par mètre carré de surface de cathode, excepté dans des cas particuliers que nous relaterons plus loin.

Dans les expériences que nous publions à la fin de ce chapitre, M. Gramme se plaçant à un tout autre point de vue que M. Sprague, et voulant éviter, d'une manière absolue, l'inégalité dans la qualité du dépôt pour ne pas fausser ses conclusions, se servait tantôt d'un courant de 6,3 ampères pour 1 600 centimètres carrés, ce qui correspond à un ampère pour 254 centimètres carrés ou à 40 ampères environ par mètre carré, et tantôt du même courant de 6,3 ampères pour 6 mètres carrés, c'est-à-dire approximativement de 1 ampère par mètre carré. Dans ces conditions, le dépôt était naturellement régulier, fin et tenace, et l'épaisseur obtenue en une heure variait de 0^{mm},0040 à 0^{mm},0001.

Les expériences de M. Sprague prouvent qu'il est facile, *dans un laboratoire*, d'obtenir de grandes épaisseurs de cuivre par heure, puisqu'elles l'ont amené à conclure qu'un régime de 300 ampères était admissible. En industrie, il faut examiner la question de régime à d'autres points de vue, sans trop se préoccuper de l'épaisseur qu'on peut obtenir dans un temps donné, cette épaisseur étant beaucoup plus grande que celles qui correspondent aux divers régimes adoptés par les meilleurs praticiens.

Le nombre d'ampères par mètre carré de surface de cathodes qu'il faut envoyer dans un bain dépend presque uniquement de la nature de l'anode et de la composition du bain.

La règle à observer dans les affineries électrolytiques de cuivre est celle-ci : *L'intensité du régime doit être en proportion directe de la solubilité des anodes.*

Si l'on augmente cette intensité au delà d'une certaine limite, la qualité du cuivre tombe immédiatement ; si l'on diminue le débit, le prix de revient augmente. Il importe donc de faire des analyses très sérieuses, autant des propriétés chimiques que des propriétés physiques du métal à traiter, avant de fixer les bases d'une raffinerie et le régime à suivre. Il faut surtout ne jamais perdre de vue que la solubilité de l'anode est le facteur primordial, la base unique des calculs ; car de cette solubilité résultera le maintien du bain à saturation normale. L'addition successive du métal dans l'électrolyte, pour arriver à maintenir cette saturation lorsqu'elle n'est pas obtenue naturellement, n'est qu'un palliatif auquel il ne faut recourir qu'exceptionnellement. Il est plus économique et surtout plus sûr, de donner préalablement aux anodes le degré de solubilité convenable.

Nous avons souvent eu l'occasion de rappeler aux praticiens que ce ne sont pas les anodes qu'on électrolyse, mais seulement l'*électrolyte*, le liquide du bain. Les anodes n'ont que deux rôles à remplir : entretenir toujours identique la composition de l'électrolyte et amener le courant dans le bain.

L'électrolyte doit toujours être préparé de telle façon que la combinaison acide ou alcaline soit la première décomposée par le courant. Les métaux étrangers doivent entrer dans des combinaisons d'un potentiel plus élevé ou indécomposables sous le régime

adopté. Ils peuvent aussi être éliminés par les actions secondaires qui se produisent dans l'électrolyte, comme cela a lieu pour l'argent dans un traitement bien conduit du cuivre électro.

Dans une affinerie avec anodes contenant au moins 90 p. 100 de cuivre, il n'est pas prudent de dépasser un régime de 30 ampères. Lorsque les anodes ont 98 p. 100 de cuivre, on peut aller à 33 ampères. Lorsque les anodes et le bain sont convenablement oxydés suivant le système Thofehrn, un régime de 60 ampères donne de bons résultats. Le procédé Elmore, qui a pour effet de comprimer les molécules du cuivre au fur et à mesure qu'il se dépose, donne seul la possibilité d'employer des régimes beaucoup plus élevés.

Influence exercée sur le dépôt par les métaux étrangers. — Cette influence, qui a été étudiée avec soin par M. Kiliani dans le laboratoire de l'École supérieure de Munich, mérite une attention toute spéciale, car c'est en la négligeant que plusieurs directeurs d'affineries de cuivre n'ont pu obtenir un produit de première marque.

M. Kiliani opérait sur un bain contenant 150 parties de sulfate de cuivre, 50 parties d'acide sulfurique concentré et 800 parties d'eau. Le régime du courant était de 20 ampères par mètre carré.

Voici les résultats principaux de ses expériences ¹ :

Oxydure de cuivre. — L'oxydure de cuivre ne conduit pas l'électricité, ce qui fait qu'il se dépose dans l'électrolyte sans être modifié par le courant; mais sous l'action de l'acide libre qui s'y trouve, il se dissout peu à peu. Aussi l'oxydure de cuivre qui se trouve sur l'anode diminue la quantité d'acide libre dans l'électrolyte et augmente la quantité de cuivre en solution.

Sulfure de cuivre. — Lorsque la quantité de sulfure de cuivre contenue dans l'anode n'excède pas celle contenue dans le cuivre noir ordinaire, il passe tout entier dans l'électrolyte sans être décomposé; mais étant allié en grande quantité au cuivre de l'anode, le sulfure de cuivre est décomposé par le courant, en mettant en liberté du soufre.

¹ *Moniteur scientifique Quesneville*, juillet 1886.

Argent, or et platine. — Ces métaux ne se dissolvent pas dans l'électrolyte tant que la quantité contenue dans l'anode n'en est pas grande, et l'électrolyte reste normal quant à sa teneur en acide libre et en cuivre dissous. Si la solution devient neutre, l'argent s'y dissout et se dépose avec le cuivre sur la cathode.

Bismuth et oxyde de bismuth. — Le bismuth et son oxyde passent, en partie, directement dans l'électrolyte, en forme de sels basiques insolubles ; en partie, ils s'y déposent en forme de sels basiques, après avoir été dissous par l'électrolyte. On voit que la présence du bismuth métallique dans l'anode rend le bain plus pauvre en cuivre, tandis que la présence de son oxyde y diminue la quantité d'acide libre. Aucun dépôt de bismuth sur la cathode ne se manifeste, quand même de grandes quantités de ce métal se trouvent dans l'électrolyte en forme de sels basiques.

Étain. — L'étain se dissout dans l'électrolyte et, au bout de quelque temps, se dépose de nouveau en forme de sel basique d'étain. Lorsque la quantité d'étain contenu dans l'anode est assez considérable, la plus grande partie du métal reste sur l'anode en forme de sulfate basique, qui est, à l'état humide, d'une couleur gris clair ; mais, après avoir été desséché, il devient blanc. La présence de l'étain dans l'anode exerce une influence très favorable sur le dépôt de cuivre sur la cathode, attendu qu'elle diminue la quantité de cuivre dans le bain et augmente la quantité d'acide libre. Déposé par l'électrolyse d'une solution de cuivre pur, le cuivre donne un produit raboteux et fragile ; mais la seule présence de l'étain en solution suffit à rendre le dépôt uni et très malléable. La présence de l'étain a aussi la propriété de diminuer considérablement la résistance du bain. Cette propriété de l'étain est trop peu étudiée pour pouvoir être bien expliquée.

Arsenic. — Lorsque l'arsenic se trouve dans l'anode à l'état métallique, il passe dans l'électrolyte en forme d'acide arsénique et ne se dépose qu'après que la solution en devient saturée. Mais lorsqu'il se trouve dans l'anode en forme d'arséniate de cuivre ou d'autres métaux, il se dépose dans l'électrolyte sans être modifié, attendu que ces combinaisons ne conduisent pas l'électricité. Dans un électrolyte acide, l'acide arsénique se dissout peu à peu par suite de l'action secondaire de l'acide libre contenu dans l'élec-

trolyte. Aussi l'arsenic métallique diminue la quantité de cuivre et augmente la quantité d'acide libre dans le bain, attendu qu'il passe dans la solution sans se combiner avec son équivalent d'acide, en même temps qu'une quantité correspondante de cuivre se dépose en mettant en liberté de l'acide. Les dérivés de l'acide arsénique neutralisent peu à peu l'acide libre. L'arsenic ne se dépose pas sur la cathode avec le cuivre, tant que le bain reste normal quant à la teneur en cuivre et en acide libre. Dans un bain neutre ou qui contient une quantité insuffisante de cuivre, l'arsenic se dépose sur la cathode avec le cuivre.

Antimoine. — L'antimoine métallique exerce la même action que l'étain. Avec un électrolyte acide ou neutre, il passe en partie dans la solution, et il se dépose plus tard en forme de sel neutre ; en partie, il reste sur l'anode en forme de sulfate basique d'antimoine, qui se comporte sous l'action de l'air de même que le sulfate basique d'étain. L'antimoine diminue la quantité de cuivre dans la solution. Quant aux dérivés de l'antimoine qui se trouvent dans l'anode, le courant électrique n'exerce sur eux aucune influence. Ils passent, sans être modifiés, dans l'électrolyte où ils sont décomposés par suite de l'action de l'acide libre, en mettant en liberté l'acide antimonique qui rend nécessaire la neutralisation de la solution. L'antimoine ne se dépose pas sur la cathode, si la teneur du bain en cuivre et en acide est à peu près normale. Il peut s'y déposer avec le cuivre si la solution devient neutre ; mais si la solution contient une quantité insuffisante de cuivre, l'antimoine se dépose sur la cathode, quand même il y aurait beaucoup d'acide libre dans le bain.

Plomb. — Le courant électrique agit sur le plomb plus vite que sur le cuivre, et le plomb passe dans l'électrolyte en forme de sulfate de plomb qui est insoluble. Il ne se dépose pas sur la cathode.

Fer, zinc, nickel, cobalt. — Ces métaux se dissolvent par l'action du courant plus tôt que le cuivre. Avec un faible régime l'électrolyte dissout une quantité de ces métaux plus grande que la quantité correspondante de cuivre qui se dépose sur la cathode, de sorte que la solution devient plus neutre et plus riche en métaux dissous.

Le fer métallique se dissout toujours en forme de sel d'oxydure,

et ce n'est que sous l'action de l'air que ce sel est transformé en sel d'oxyde. Les sels d'oxyde ne se forment sur l'anode qu'avec un courant de 1 300 ampères par mètre carré ; on peut même voir, dans ce cas, l'oxygène et l'acide se dégager ; mais des courants de cette intensité ne sont jamais employés dans l'affinage du cuivre. Quant au sulfure de fer, sa présence dans l'anode se traduit par la formation des sels d'oxyde de fer dans la solution.

Toutes les réactions qui viennent d'être décrites s'accomplissent plus ou moins simultanément, suivant la composition de l'anode. Le dépôt de l'électrolyte desséché peut contenir de l'or, du platine, de l'argent, de l'oxydure de cuivre, du sulfure de cuivre, des sulfates basiques de bismuth, du sulfate de plomb, et d'autres parties insolubles de l'anode. Le dépôt contient aussi une petite quantité de cuivre métallique en poudre.

Résistance spécifique des bains. — La force motrice nécessaire à l'affinage des métaux par l'électricité est, en grande partie, absorbée par la résistance des bains, laquelle résistance dépend du degré de concentration des liquides, de leur température et de la distance des deux électrodes.

Dans les premières affineries que nous avons visitées, nous avons constaté que la solution en usage dans les bains marquait de 16 à 18 degrés de l'aréomètre de Baumé.

Cette solution correspond à 18,267 p. 100 en poids de $\text{Cu SO}^4 + 5 \text{HO}$.

Sa densité à 16 degrés est de 1,1247.

L'équivalent de $\text{Cu SO}^4, 5\text{HO} = 124,8$.

L'équivalent de $\text{Cu SO}^4 = 79,8$.

Le rapport entre les équivalents de la solution et du sulfate de cuivre est :

$$\frac{\text{Cu SO}^4}{\text{CuSO}^4 5\text{HO}} = \frac{79,8}{124,8} = 0,64$$

d'où, pour une densité de 1,1247, nous aurons :

$$18,267 \times 0,64 = 11,69 \text{ de } \text{Cu SO}^4.$$

Connaissant la densité du bain, on peut facilement, au moyen

des tableaux que nous publions à la fin de cet ouvrage, déterminer la distance suivant la température. A 20 degrés centigrades, une solution de 11,69 p. 100 de Cu SO^4 a une résistance spécifique d'environ 32 ohms ; de sorte que 1 centimètre cube du bain, considéré entre deux faces opposées, a 32 ohms de résistance. Par mètre carré cette résistance est 10 000 fois plus faible, ou 0,0032 ohm pour une couche de 1 centimètre. Avec 2, 3, 4, 5... centimètres, la résistance est naturellement 2, 3, 4, 5... fois plus grande.

Nous savons par expérience que les bains de sulfate de cuivre employés dans l'affinage sont beaucoup moins résistants que le calcul précédent ne l'indique. Cela tient d'abord à ce que la chaleur développée dans le sein de l'électrolyte, par le passage du courant, augmente sa conductibilité, et ensuite à ce que le degré d'acidité, qui croît après quelques heures de marche, diminue la résistance du bain dans d'assez grandes proportions.

Il ne faut d'ailleurs pas considérer seulement la tranche de liquide comprise entre les anodes et les cathodes, car la conductibilité totale vient de cette tranche augmentée d'un épanouissement inférieur et latéral du liquide, épanouissement qui est souvent considérable par rapport à la surface des électrodes.

Voici quelques-uns des résultats que nous avons obtenus en opérant sur des sulfates de cuivre du commerce :

1^o Température, 20 degrés centigrades ; concentration, 10 degrés Baumé ; résistance spécifique, 25 ohms ;

2^o Température, 20 degrés centigrades ; concentration, 18 degrés Baumé ; résistance spécifique, 20 ohms ;

3^o Température, 25 degrés centigrades ; concentration, 18 degrés Baumé ; acide additionnel, 1 p. 100 ; résistance spécifique, 15 ohms.

Il résulte de là qu'il est facile d'établir des bains d'affinage, ayant 20 ohms de résistance spécifique, et nous croyons que les solutions employées à Hambourg et à Birmingham ont une résistance spécifique inférieure à 20 ohms ; cependant nous conseillons de prendre ce chiffre comme base des calculs parce que nous préférons l'emploi de bains un peu résistants à celui de bains trop acides, quand il s'agit de produire du cuivre bien pur.

La distance entre les anodes et les cathodes varie de 2 à 7 centimètres. Dans l'affinage, on met rarement moins de 5 centimètres

pour faciliter les manipulations et empêcher tous contacts entre les plaques positives et les plaques négatives; cependant nous avons vu des installations fonctionner convenablement avec 4 centimètres, mais avec un surcroît de main-d'œuvre pour fixer les anodes et les cathodes sur les barres transversales des bains. La résistance des bains d'affinage varie entre 0,01 ohm et 0,03 ohm par mètre carré d'anodes.

Ce qui précède montre déjà que, plus les surfaces d'électrodes sont grandes pour un même dépôt par heure, moins le courant a de résistance à vaincre pour opérer la précipitation du cuivre : par conséquent, moins grande est la force nécessaire pour mettre en mouvement la dynamo; ou, ce qui revient au même, moins l'épaisseur du dépôt par heure est grande et moins il faut de travail moteur. Si l'on agissait sur des surfaces infiniment grandes, on pourrait déposer des quantités infinies de cuivre avec une force infiniment petite. C'est là un fait capital que M. Gramme a eu l'honneur de mettre le premier en lumière, et sur lequel nous ne saurions trop insister.

Résistances métalliques. — Le travail absorbé par les résistances métalliques est très faible; on peut l'estimer à 1 p. 100 du travail absorbé par le bain.

Polarisation. — La polarisation des électrodes, qui dépend surtout de la composition des cuivres bruts, consomme une énergie mécanique variant entre 5 et 10 p. 100 du travail total.

Rendement des dynamos. — Le rendement des dynamos atteint facilement aujourd'hui 90 p. 100 avec une bonne utilisation, descend à 70 p. 100, et même en dessous lorsque la machine chauffe, qu'elle est médiocrement entretenue ou qu'elle n'est pas utilisée complètement.

Expériences de M. Gramme. — M. Gramme a exécuté diverses expériences sur des bains de sulfate de cuivre avec anodes solubles et anodes insolubles. Nous extrayons ce qui suit du mémoire présenté par l'auteur à l'Académie des sciences le 29 août 1877.

Quand, après la création des machines dynamos industrielles, on voulut s'en servir pour les opérations d'électrolyse, on dut suivre les habitudes des usines dans lesquelles on changeait la source d'électricité, et, comme dans ces usines les bains étaient placés en dérivation les uns par rapport aux autres, on fut amené à construire des machines d'une très faible résistance intérieure, afin de produire une grande quantité d'électricité avec une force électromotrice assez faible.

La force électromotrice augmentant rapidement avec la vitesse donnée aux machines, M. Gramme fut amené à penser qu'il serait possible d'obtenir des dépôts métalliques beaucoup plus considérables qu'on ne les obtenait habituellement, sans que la dépense de force motrice s'accrût dans le même rapport.

Pour écarter autant que possible les phénomènes de polarisation qui eussent modifié le problème sans en faciliter la solution, M. Gramme se plaça dans le cas particulièrement simple de l'électrolyse du sulfate de cuivre, en prenant pour les anodes et pour les cathodes des plaques de cuivre, d'égale dimension; et il voulut démontrer qu'un bain, présentant au courant d'une résistance donnée et opérant par heure le dépôt du poids donné de métal, pouvait toujours être remplacé par deux bains de même nature ayant moitié moins de résistance chacun et opérant, à eux deux, un dépôt total double du premier, et cela, sans aucun changement ni dans la dépense de force motrice, ni dans le courant électrique qui traverse les solutions métalliques.

Première série d'expériences. — Les premières expériences entreprises par M. Gramme furent faites avec des bains en nombre variable, placés tous en dérivation les uns par rapport aux autres, c'est-à-dire à l'ancienne manière. Elles démontrèrent qu'avec un bain ou trente-six bains, le dépôt était le même pour une intensité constante. C'était une vérification de la loi de Faraday, réalisée industriellement avec une excellente machine magnéto-électrique à courant continu. Chaque bain ne renfermait qu'une anode et une cathode ayant une surface de 16 décimètres carrés chacune. L'intensité du courant était de 6,3 ampères. Avec un seul bain, le dépôt constaté a été de 7 grammes par heure; avec douze bains, il a été de 7,1 grammes; avec trente-six bains,

TABLEAU N° 1. — ANODES SOLUBLES. — BAINS EN TENSION. — SURFACE D'ANODE INVARIABLE POUR CHAQUE BAIN.

N° DES EXPERIENCES.	BAINS.				TRAVAIL EN KILOGRAMMÈTRES.				DÉPÔT EN GRAMMES.				OBSERVATIONS.			
	Nombre.	Force électro-motrice.	Déviation du galvanomètre.	Poids total du liquide en action.	TEMPÉRATURE		total.	absorbé par les frotements.	libéré par l'évaporation.	Reste.	total.	en trois heures.		par bain et par heure.	par kilogramme et par heure.	par kilogramme du resto.
					initiale.	finale.										
1	1	«	10°, 25	63,600	9°, 0	11°, 0	0°, 7	4,445	1,041	0,162	3,242	21,00	7,00	1,58	2,16	
2	3	1,3	10	19,800	9, 0	9, 0	7, 4	4,438	1,050	0,485	2,903	63,00	21,00	4,73	7,23	
3	6	2,5	9,25	39,600	9, 8	10, 8	6, 5	203	1,208	0,832	3,163	118,00	39,33	6,66	12,43	
4	9	3,4	8,50	59,400	9, 0	9, 6	6, 4	996	1,311	1,247	2,438	155,50	51,83	6,42	21,26	
5	12	4,2	8	79,200	9, 0	9, 8	5, 5	478	1,832	1,386	2,270	204,00	68,00	5,66	12,41	
6	18	5	7,50	118,400	12, 0	12, 6	4, 6	588	2,934	1,653	2,001	269,00	89,60	5,00	13,60	
7	20	5,6	7,25	132,000	12, 2	12, 8	4, 7	548	3,343	1,848	1,562	298,00	99,33	4,96	13,15	
8	24	6,2	6,50	158,000	10, 8	11, 4	4, 4	753	3,147	2,212	1,394	311,00	103,70	4,32	15,35	
9	33	7	6	217,000	12, 8	13, 6	3, 5	754	2,598	2,278	0,868	372,00	121,00	3,75	21,55	
10	36	8	6,25	237,000	13, 8	14, 2	3, 6	439	2,810	2,488	1,141	425,70	141,90	3,91	22,04	
11	45	8,2	5,25	297,000	13, 0	13, 6	2, 6	682	2,982	2,079	1,021	429,60	143,20	3,20	23,54	
12	47	8,2	4,50	310,000	12, 3	12, 7	»	5,963	3,181	»	»	423,00	141,00	3,00	23,18	
13	48	7	1,75	316,800	12, 7	12, 9	»	3,328	1,430	»	»	217,73	72,576	1,51	21,80	

1° La tension du bain dans l'expérience n° 1, et les élévations de température dans les expériences 12 et 13 n'ont pas pu être déterminées;
 2° La chaleur spécifique du liquide était de 0,89;
 3° Pour calculer l'élévation de température des bains due au courant, on a naturellement tenu compte de la température ambiante du laboratoire;
 4° L'expérience n° 13 a été faite avec une machine ayant beaucoup plus de tension que celle qui a servi pour les douze premières expériences;
 5° La résistance de la machine ayant servi pour les douze premières expériences était égale à celle d'un fil de cuivre de 4 millimètre de diamètre sur 27,58 de longueur.

TABLEAU N° 2. — ANODES SOLUBLES. — BAINS EN TENSION. — SURFACE D'ANODE VARIABLE.

N°s DES EXPÉRIENCES.	BAINS.				TEMPÉRATURES			TRAVAIL EN KILOGRAMMÈTRES				DÉPÔT EN GRAMMES			OBSERVATIONS.	
	Surface de chaque bain en centimètres carrés.	Déviation du galvanomètre	en action.		initiale.	finale.	Élévation due au courant.	total.	absorbé par les frottements.	absorbé par l'élevation de température.	Reste.	total	en une heure.	par bain.		par kilogrammètre de travail total.
			Poids du liquide	Poids du bain												
1	8,26	7° 5'	40 ^k 8	13° 0'	13° 0'	0° 3'	3,397	1,792	0,624	4,051	15,75	5,25	4,63	15,00	1° Les surfaces des bains ont été augmentées de manière à obtenir une déviation constante du galvanomètre.	
2	16,52	7° 5'	33° 0'	12° 9'	12° 9'	0° 2'	3,452	1,765	0,693	0,994	29,00	5,80	8,43	29,17	2° L'élevation de température due au courant n'a pas pu être déterminée dans les expériences nos 4 et 5.	
3	33,04	7° 5'	92° 4'	12° 0'	12° 2'	0° 1'	3,520	1,837	0,969	0,714	37,38	5,34	40,62	32,35		
4	49,56	7° 5'	178° 2'	13° 0'	13° 1'	»	3,279	1,613	»	»	48,00	5,33	44,63	»		
5	66,08	7° 5'	280° 4'	13° 1'	13° 1'	»	3,449	1,788	»	»	61,50	5,60	47,85	»		

TABLEAU N° 3. — ANODES INSOLUBLES.

N°s DES EXPÉRIENCES.	BAINS.				TEMPÉRATURES			TRAVAIL EN KILOGRAMMÈTRES				DÉPÔT EN GRAMMES			OBSERVATIONS.	
	Déviation du galvanomètre.	Poids total du liquide en action	en action.		initiale.	finale.	Élévation due au courant.	total.	absorbé par les frottements.	absorbé par l'élevation de température.	Reste.	total	en une heure.	par bain.		par kilogrammètre de travail total.
			Poids du liquide	Poids du bain												
1	11° 00'	6 ^k 10	3° 11'	5° 10'	9° 7,615	2,459	0,627	5,329	7,0	7,00	0,92	1,26	1° Dans les trois premières expériences, les bains étaient disposés en tension ; dans la quatrième, les bains étaient tous coupés en quantité ; 2° le courant secondaire était de 70° (galvanomètre vertical) avec six bains en tension, de 40° avec trois bains et de 10° avec un bain ; 3° dans l'expérience n° 4, le courant secondaire était de 60° ; 4° la durée des trois premières expériences a été d'une heure, celle de la quatrième expérience a été de deux heures.			
2	8° 25'	19° 8'	10° 2'	11° 1'	10° 58,504	4,302	1,044	3,358	16,0	3,33	1,88	3,06				
3	5° 00'	52° 8'	10° 4'	10° 6'	2° 7,840	4,370	1,414	2,356	18,0	3,00	2,28	7,64				
4	11° 00'	72° 14'	6° 11'	9° 0'	2° 7,615	2,459	0,835	5,321	7,5	0,62	0,98	1,06				

c'est-à-dire avec une surface d'anodes de près de 6 mètres carrés, il a été de 7,4 grammes (environ 2 décigrammes par bain).

Deuxième série d'expériences. — Le tableau n° 1 présente les résultats d'essais faits sur des bains mis en chaîne, comme les éléments d'une pile en tension ; leur nombre a varié de 1 à 48, mais ils avaient tous des électrodes de même étendue (16 décimètres carrés). La vitesse de la machine a été augmentée à mesure que le nombre de bains croissait, et la force électromotrice a varié de 1 à 8 volts.

Les chiffres du tableau montrent que le dépôt de cuivre a augmenté avec le nombre de bains ; il a augmenté non seulement en quantité absolue, mais même par rapport au travail dépensé dans l'opération. Le poids de cuivre par kilogrammètre a varié depuis 1,58 gramme jusqu'à 23,18 grammes, et même jusqu'à 140 grammes, si l'on défalque les pertes de travail du moteur qu'on a pu apprécier, ainsi que nous le dirons plus loin, tandis que dans la première série d'expériences le poids de cuivre déposé n'a pas été supérieur à 1,96 gramme.

La conclusion pratique de ces expériences est évidente ; il y a grande économie à disposer les bains en tension, lorsqu'on fait usage de machines dynamo-électriques.

Troisième série d'expériences. — M. Gramme s'est proposé de maintenir l'intensité d'un courant toujours la même dans une suite d'essais comparatifs ; il a été amené à augmenter l'étendue des électrodes en même temps que le nombre de bains mis en chaîne, de manière à rendre constante la résistance totale du circuit.

Le tableau n° 2 montre que la quantité de cuivre déposée dans un bain est sensiblement la même dans toutes les expériences. La vitesse de la machine et la force électromotrice du courant n'ont pas changé, et le travail dépensé a été sensiblement invariable.

Ces expériences sont en parfait accord avec toutes les idées théoriques reçues, sauf en un seul point ; on remarquera, en effet, que M. Gramme a été amené à augmenter les sections du liquide, plus que dans le rapport du nombre de bains couplés en tension.

Quoi qu'il en soit, on voit ici des circuits différents, mais de

résistance uniforme avec une force électromotrice et une intensité électrique invariables ; on ne peut donc s'étonner de voir dans chaque partie de ces différents circuits la quantité de cuivre déposé rester sensiblement constante. Mais on remarquera que la quantité totale de cuivre déposé dans le circuit entier est proportionnelle au nombre de bains ; d'où l'on pourrait conclure qu'avec une quantité fixe de travail dépensé, on peut, par des dispositions convenables, augmenter presque indéfiniment le dépôt total.

Quatrième série d'expériences. — Dans une dernière série d'expériences, M. Gramme s'est rendu compte de ce qui arrive si l'on substitue aux anodes solubles de cuivre des anodes de plomb insolubles dans le sulfate de cuivre. Comme on devait s'y attendre, la polarisation a été considérable et les dépôts de cuivre beaucoup moindres que précédemment, puisque le travail de décomposition du sulfate de cuivre du bain n'était plus compensé par la formation d'une quantité égale de sulfate, résultant de l'attaque de l'anode par l'acide.

Toutes ces expériences ont été réalisées avec beaucoup de soins, ainsi que M. Gramme l'explique dans son rapport à l'Académie des sciences : « Je me suis placé, dit-il, dans des conditions que je crois favorables pour la mesure du travail dépensé dans chaque expérience ; la constance du travail était presque parfaite pendant les trois heures que durait chacune d'elles ; je le vérifiais constamment en consultant le galvanomètre.

« L'expérience terminée, j'ouvrais le circuit, je plaçais un frein de Prony sur une roue du moteur à gaz, je le ramenaï à la vitesse qu'il avait eue pendant l'opération électrolytique, et j'en concluais quel avait été le travail dépensé.

« Il m'était facile ensuite, en supprimant la liaison entre le moteur et la machine électrique, de reconnaître quelle partie du travail moteur était absorbée par les résistances passives de la machine électrique ; cette quantité est indiquée dans les trois tableaux ci-dessus.

« J'ai voulu aller plus loin et me rendre compte de la perte de travail correspondant à l'échauffement des bains ; et, pour y parvenir, j'ai procédé comme il suit.

« Dans chaque expérience, j'ai pris la température initiale et finale des bains ; un bain inactif placé dans le voisinage servait de terme de comparaison. La différence de température finale entre les bains actifs et le bain inactif représentait l'échauffement dû au courant.

« Tenant compte de cette différence, de la quantité de liquide en fonction et de la chaleur spécifique de la liqueur que j'ai trouvée égale à 0,80, j'obtenais le nombre de calories fournies aux bains par le passage d'un courant. Multipliant ensuite par l'équivalent mécanique de la chaleur, j'arrivais à la quantité de travail représenté par ce calorique apparent.

« Il est entendu que ce n'est que la quantité apparente et sensible de chaleur, dont j'ai pu ainsi calculer la valeur, et que les nombres que j'ai trouvés sont inférieurs à la réalité.

« En déduisant du travail total fourni par le moteur dans chaque expérience le travail correspondant aux frottements de la machine électrique, et celui dû à l'échauffement des liquides, j'arrivais à la quantité que j'ai appelée *reste* dans les colonnes de mes tableaux.

« Dans les expériences de la troisième série (tableau n° 2), on a la preuve irrécusable du fait que la dépense de travail dont l'électrolyse avec anodes solubles peut être considérée comme nulle, car on voit le dépôt passer de 45 à 60 grammes sans une augmentation de dépense de force pouvant être mesurée. Si les expériences du tableau n° 1 nous présentent partout un reste de travail dont nous ne pouvons pas préciser l'emploi, il faut remarquer que ce reste se réduit de plus en plus à mesure que je réalise des conditions meilleures et descend jusqu'à 0,868 de kilogrammètre, et à moins du sixième du travail total. Il s'explique par un travail calorifique dans les autres parties du circuit. »

Expériences de M. Ed. Becquerel. — M. Ed. Becquerel a fait, il y a plus de vingt ans, des recherches fort intéressantes sur l'électrolyse du sulfate de cuivre en vue de déterminer si les quantités déposées sur les cathodes correspondent bien aux quantités dissoutes des anodes.

Ces expériences⁴ ont été faites simultanément avec des dissolutions de sulfate de cuivre du commerce, de cuivre acidulé par l'acide sulfurique au vingtième, de sulfate de cuivre cristallisé plusieurs fois et de sulfate mis en digestion à froid avec du carbonate de cuivre, afin de le rendre neutre. M. Becquerel agissait avec un nombre de couples Bunsen variant de 1 à 10 éléments ; les poids de cuivre déposé ont varié de 1 à 15 grammes.

Voici les résultats qu'il a obtenus :

1° Avec la dissolution saturée de sulfate de cuivre acidulé au vingtième, la perte de poids au pôle positif à l'électrode en cuivre est toujours supérieure à l'augmentation de poids sur la cathode. Cette différence a varié entre deux et cinq centièmes du poids du dépôt (en moyenne 0, 033). Pour éviter l'altération du cuivre, on avait eu soin de sécher les électrodes dans le vide après les avoir retirées de la solution ;

2° Avec la dissolution de sulfate de cuivre neutralisée à froid par le carbonate, la perte au pôle positif a été tantôt supérieure et tantôt inférieure au gain du pôle négatif, mais les différences n'atteignaient pas un centième du poids du dépôt. En moyenne, la perte de poids a été inférieure au poids du dépôt de quelques millièmes seulement. Les dépôts dans les deux premières solutions (acide et ordinaire) étaient à grains très fins et cohérents, et pouvaient être enlevés en lames ; tandis que, dans les deux dernières (pure et neutre), le cuivre était cristallisé, et les grains avaient moins d'adhérence entre eux.

Mais les expériences, surtout avec la quatrième dissolution, laissent à désirer en ce sens qu'au pôle positif il se détache des lamelles noirâtres provenant de la formation de sous-sels de cuivre ; ce qui n'a pas lieu dans les premières, à cause de l'acidité de la dissolution. Dans la même dissolution neutre, le dépôt cuivreux négatif est rosé et contient probablement du protoxyde, car, chauffé dans l'hydrogène, il perd un peu de son poids.

Ces résultats donnent un exemple de l'influence des liquides et des électrodes, sur les effets produits et sur la cohésion du dépôt. Néanmoins, si l'on s'en rapporte aux résultats donnés par

⁴ *Éléments d'Electro-chimie*, par M. Becquerel, édition de 1864, p. 220.

les trois premiers liquides, on peut admettre que la différence de la perte de poids de l'électrode soluble tient principalement à l'acidité du liquide, puisque le sulfate de cuivre du commerce est toujours acide, et qu'avec le sulfate pur cette différence est très faible.

Si nous enregistrons les expériences de M. Ed. Becquerel en détail, c'est non seulement pour mettre en garde les affineurs contre une perte de travail de 3 à 4 p. 100, qu'il est facile d'éviter en recherchant des sulfates aussi purs que possible, mais c'est surtout pour qu'ils puissent empêcher leurs bains de varier de composition. Avec des dissolutions trop riches en cuivre, la résistance et, par suite, la force motrice seraient réduites, mais le métal se déposerait avec une pureté moins parfaite et une ténacité moins grande.

Dans une autre partie de son traité d'électrochimie, M. Becquerel rapporte un fait curieux que nous avons également observé et qui mérite d'être remis en lumière.

« Lorsqu'on prépare en grand le sulfate de cuivre et qu'on le conserve dans des vases en bois, on observe qu'au bout de quelque temps il se dépose du cuivre métallique à l'extrémité de quelques douves. La matière organique intervient pour opérer la réduction. Le dépôt de cuivre continue peu à peu, et finit par former de grandes masses de cuivre cohérentes. Dans cette réduction, le sulfate de deutoxyde se change en sulfate de protoxyde. Mais il reste à expliquer pourquoi le dépôt s'effectue en certains points, et pourquoi toutes les parties présentent la même cohérence. Admettons, comme tout semble le prouver, que les premières particules de cuivre déposées sur les douves soient dues à la réaction dont on vient de parler. Ces particules, en contact avec les matières carbonacées du bois décomposé, constituent un couple voltaïque; le cuivre est le pôle négatif, et les matières carbonacées, sur lesquelles réagit l'acide sulfurique, le pôle positif : par conséquent, le cuivre doit se déposer sur le cuivre déjà précipité.

Différence entre les poids du cuivre déposé et du cuivre précipité. — Nous venons de dire que Becquerel avait constaté que la diminution de poids des anodes était un peu supérieure au dépôt

recueilli sur les cathodes, M. le docteur Wohlwill a donné sur ce fait les explications suivantes, qui nous paraissent parfaitement d'accord avec la réalité :

« Lorsque dans la décomposition de l'acide sulfurique dilué ou d'une solution de sulfate de cuivre par le courant électrique, l'anode est en cuivre pur, elle se recouvre d'une poussière rouge de cuivre pur, qui retombe d'elle-même, et peu à peu au fond de la cuve. Ce fait, qui peut être observé avec beaucoup d'autres métaux purs, semble être analogue aux phénomènes déjà décrits par de la Rive en 1837, et nous paraît devoir être ainsi expliqué :

« Une solution chaude de sulfate de cuivre en contact avec du cuivre pur l'attaque et donne du sulfate de protoxyde de cuivre, qui se décompose lors du refroidissement en sulfate de cuivre et cuivre pur. De même sous l'influence de l'état naissant, le sulfate de protoxyde se forme au contact immédiat de l'anode, à côté du sulfate de cuivre; cette combinaison se décompose plus loin en donnant lieu à un dépôt de cuivre en poudre. Ce phénomène ne serait donc pas causé par une désagrégation de l'anode, mais par une dissociation de la solution. Il résulte en effet de son examen que la quantité de cuivre qui retombe de l'anode, et qu'on peut mesurer approximativement, est en proportion directe avec le contenu d'acide de la solution. D'autre part, le surplus de perte de l'anode est en proportion inverse de la densité du courant. Ceci s'accorde avec le fait bien connu que le rapport de la combinaison la moins oxygénée à la plus oxygénée formée à l'anode diminue lorsque le régime croît.

« Enfin, ajoute M. Wohlwill, le surplus de perte et la décomposition de l'anode ne sont jamais proportionnels à la durée de l'effet électrolytique; ils diminuent avec la longueur de l'opération. Ceci s'explique par la supposition que le dépôt de particules non dissoutes à la surface de l'anode n'est possible que quand ces particules se comportent électro-négativement par rapport au métal. Si, en conséquence, la surface est de plus en plus couverte de particules, en quelque sorte moins solubles, la surface découverte plus positive ne suffira plus à l'action de l'anion, la poussière métallique moins positive sera aussi dissoute et, par suite, la perte de l'anode diminuera. »

Fonte du cuivre électro. — En sortant des bains, les plaques de cuivre électro sont formées d'une agglomération très dense de cristaux disposés parallèlement suivant leur axe et fortement serrés les uns contre les autres. Bien que ces plaques paraissent plus ou moins lisses à la surface, on voit distinctement, surtout si on les casse, leur formation cristalline. Les cuivres obtenus par le procédé Elmore font exception, parce que leurs cristaux se trouvent laminés au fur et à mesure qu'ils se déposent et constituent ainsi des corps durs et polis. Les cristaux du cuivre électro ordinaire ont une grande tendance à se souder ensemble à froid, sous le moindre effort mécanique. Il suffit, en effet, de donner quelques passes au laminoir à des cathodes sortant du bain pour obtenir des planches assez homogènes. Cependant si l'on continue le laminage, toujours à froid, on ne tarde pas à voir les planches se décomposer en une série de feuilles superposées.

Quand on lamine les plaques à chaud, toutes les couches se soudent ensemble et il est alors possible d'obtenir des planches unies ; mais cette opération demande quelques précautions pour réussir convenablement.

Le premier effet de la chaleur sur des plaques composées d'une quantité infinie de cristaux est d'amener un léger gonflement de ces plaques et d'augmenter l'espace qui sépare les cristaux. Cela peut donner accès aux gaz et à l'air du milieu où s'opère la chauffe ; et comme la surface exposée au feu est relativement considérable, il est bien difficile de ne pas oxyder un peu le métal.

Il faut, pour obtenir un bon résultat lorsqu'on chauffe le cuivre électro en vue de le fondre ou de le laminier, se mettre complètement à l'abri de l'air ou des gaz oxydants.

Fonte au creuset. — Afin d'éviter l'oxydation, on remplit le creuset avec le cuivre de la plaque coupée, en ayant soin de garnir les vides avec de la poudre de charbon de bois.

Avant d'introduire le cuivre dans le creuset, il faut chauffer ce dernier très fortement ; puis le placer sur un feu très actif, afin d'abrégé autant que possible le temps de la chauffe. Comme il est assez difficile de bien remplir un creuset avec des morceaux plus ou moins gros de cuivre, il est utile de lui donner une allonge

constituée par un vieux creuset défoncé qu'on enlève dès que le cuivre en fusion est assez descendu.

Quand le cuivre est fondu, il faut avoir soin de recouvrir la surface du creuset avec du charbon de bois, tout en tenant ce creuset soigneusement fermé.

La coulée de cuivre doit être très chaude et doit s'effectuer à l'abri des courants d'air. Les lingotières qui reçoivent le métal doivent être abondamment graissées pour que les gaz résultants du contact du cuivre chaud avec la surface des lingotières enveloppent bien le jet de cuivre.

La conductibilité et les qualités mécaniques du cuivre électro étant diminuées par la moindre trace d'impureté ou d'oxydation, il est de toute nécessité d'éviter absolument qu'il s'en manifeste pendant toute la durée de l'opération.

Fonte au four. — Le four à réverbère servant à fondre le cuivre électro doit être construit de telle sorte qu'il n'y ait aucune entrée d'air possible dans le laboratoire. Le mieux est de garnir extérieurement le four avec de la tôle.

Avant d'introduire le cuivre dans le four, il faut chauffer celui-ci à blanc et garnir la sole d'une épaisse couche de charbon de bois. Le métal doit être chargé en une seule fois; les plaques doivent être bien entassées auprès de l'autel.

La charge terminée, on recouvre le cuivre d'une couche de charbon de bois, et on pousse activement le feu de façon à ce qu'en une heure la fonte soit effectuée.

Il est utile de surveiller le feu avec soin et de maintenir une flamme réductrice pendant toute la durée de l'opération. La porte d'enfournement doit bien fermer; au besoin, elle est lutée.

La fusion terminée, on chauffe le cuivre très fortement et on nettoie très soigneusement sa surface, avant la coulée, au moyen de ringards enduits de terre réfractaire. Pendant ce nettoyage, il faut laisser au four le tirage strictement nécessaire pour que les ouvriers ne soient pas gênés par la fumée.

Cela fait, on recouvre de nouveau le cuivre avec du charbon de bois et on active le tirage pour remplacer la chaleur perdue, puis on coule. La scorie qui, à la fin de la coulée, se trouve sur la surface du cuivre provient de la fusion superficielle des briques

de la garniture et des cendres entraînées par le tirage. Cette scorie contient généralement un peu de cuivre entraîné.

La coulée du cuivre doit s'opérer directement du four aux lingotières, avec les mêmes soins que pour la coulée au creuset. Il est utile de fermer les lingotières dès qu'elles sont pleines pour éviter l'oxydation pendant le refroidissement. C'est également pour éviter l'oxydation qu'il faut s'abstenir de couler le métal à la poche. Quand le four est vide, on nettoie la sole et on la recouvre de charbon de bois pour que le peu de cuivre qui reste dans le four ne s'oxyde pas. L'oxydation endommagerait les résultats de la coulée suivante.

Principales affineries de cuivre. — Il existe actuellement une trentaine d'affineries de cuivre produisant ensemble environ 30 tonnes de cuivre électro par jour.

Dans cette production l'Allemagne tient le premier rang avec ses usines d'Oker, de Hambourg, d'Aix-la-Chapelle, de Cologne et de Mansfeld, qui affinent environ 9 tonnes de cuivre par jour.

L'Angleterre vient ensuite avec une production de 6 tonnes provenant surtout de ses usines de Birmingham et de Swansea. La France tient le troisième rang. Sa production quotidienne n'est guère actuellement que de 4 tonnes, mais elle tend à augmenter beaucoup. Ses principales affineries sont situées à Biache, à Dives, à Eguelles, à Pont-de-Chéruy, à Bellegarde et à Lyon.

L'usine de Sestre-Levante en Italie produit environ deux tonnes de cuivre électro par jour.

Les affineries américaines, notamment celles de Pittsburg et de Denvea ; celles de Californie, du Mexique et du Chili, ont une production quotidienne totale qu'on peut estimer de 9 à 10 tonnes.

Nous allons donner quelques renseignements sur un certain nombre de ces usines et indiquer les procédés qui donnent les meilleurs résultats.

CHAPITRE XIII

AFFINERIES DE CUIVRE DE HAMBOURG, DE BIACHE, DE SELLY-OAK ET D'OKER

AFFINERIES DE HAMBOURG

Le cuivre électro de l'usine installée par la *Norddeutsche Affinerie de Hambourg* jouit d'une réputation universelle. C'est un produit de première marque qui est égalé par celui de quelques nouvelles affineries françaises, mais qui ne peut être dépassé, par cette raison qu'il est d'une pureté aussi parfaite que possible. L'usine de Hambourg, la première en date pour le traitement électrolytique rationnel des cuivres bruts, méritait donc la première place dans notre petite revue des principales affineries de cuivre.

L'entrée des ateliers de la *Norddeutsche Affinerie* est interdite au public, de sorte qu'il ne nous a pas été possible de nous procurer des renseignements précis sur tous les procédés en usage à Hambourg ; nous ne possédons que les éléments de l'installation électrique, mais nous pouvons déjà dire que, à notre avis, il n'y a aucun secret de fabrication. M. Wohlwill, qui la dirige, est un chimiste intelligent, fort entendu dans toutes les questions d'électricité ; il ne laisse rien à l'imprévu ; ses bains sont préparés avec soin, entretenus toujours aux mêmes degrés de concentration et de température ; ses dynamos tournent à des vitesses régulières et elles sont toujours en parfait état de fonctionnement ; ses cuivres sont analysés minutieusement avant et après l'opération ; bref, installation, courant, bains, manipulations, tout concourt à un résultat satisfaisant. De là, seulement, vient la supériorité des cuivres livrés par la *Norddeutsche Affinerie*.

La production quotidienne de cette usine dépasse un peu 2 tonnes et demie (2 600 kilogrammes) de cuivre chimiquement pur. Les cuivres traités contiennent souvent des métaux précieux qu'on retrouve dans le bain après l'opération.

En 1880, la quantité d'or fin recueilli à Hambourg s'est élevée à 1 200 kilogrammes.

Voici quelques détails sur l'installation électrique proprement dite :

La première dynamo à courant continu, exécutée pour le docteur Wohlwill, est représentée figure 23. Elle est pourvue de deux collecteurs et de quatre balais. Chaque collecteur a vingt sections. Les spires de la bobine sont formées chacune de sept bandes de cuivre de 10 millimètres de largeur et de 3 millimètres d'épaisseur : il y a quarante groupes de lames, correspondant aux quarante sections des deux collecteurs ; de sorte que chaque spire est formée de deux demi-spires identiques juxtaposées et soudées à leurs extrémités avec une pièce rayonnante qui les relie à une des sections du double collecteur. L'anneau induit est donc formé de quarante bobines partielles, dont vingt sont reliées au collecteur de droite et vingt au collecteur de gauche.

La résistance totale de l'anneau induit est de 0,0004 ohm. Quand les deux parties sont couplées en quantité, cette résistance n'est plus que de 0,0001 ohm.

A la vitesse de 500 tours par minute, la différence de potentiel aux bornes est égale à 8 volts pour le couplage en tension et à 4 volts pour le couplage en quantité.

Les huit électro-aimants de cette dynamo ont des noyaux de fer de 120 millimètres de diamètre et de 410 millimètres de longueur. Sur ces noyaux, s'enroule trente-deux fois une feuille de cuivre qui a pour largeur la longueur de l'électro et une épaisseur de 1^{mm},4. La résistance des huit inducteurs dans un seul circuit est de 0,00142 ohm. Lorsque les huit électros sont groupés en deux séries, leur résistance devient 0,00028 ohm. La résistance totale de la dynamo est donc de 0,00038 ohm en quantité et de 0,00182 ohm en tension.

Le poids total du cuivre qui entre dans la construction des induits et des inducteurs est de 735 kilogrammes.

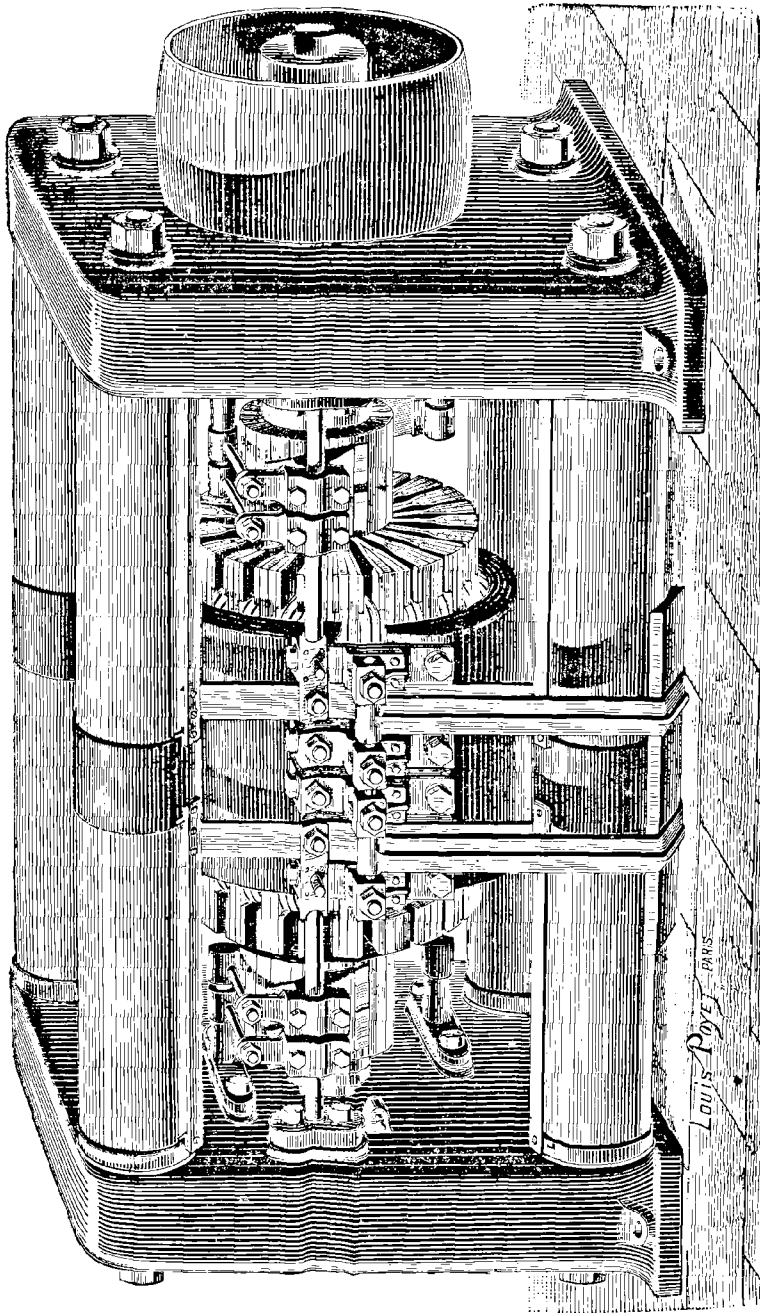


Fig. 23. — Dynamo Gramme employée à Hambourg (type 1872).

La dynamo a 1^m,50 de longueur, 73 centimètres de largeur, 1 mètre de hauteur. Elle pèse environ 2 500 kilogrammes. Son débit normal est de 3 000 ampères pour le couplage en quantité et de 4 500 ampères pour le couplage en tension. Pour une seconde, sa production totale est donc de 12 000 watts.

Les bains sont au nombre de 40, associés en deux séries de 20. La surface des anodes plongées dans chaque bain est d'environ 30 mètres carrés, ce qui correspond à une surface active totale de 1 200 mètres carrés.

Les cathodes en cuivre affiné ont environ 1 millimètre d'épaisseur.

La distance entre les anodes et les cathodes est d'environ 3 centimètres.

La quantité de cuivre déposée par heure est de 30^{kg}, 500, et par jour d'environ 800 kilogrammes. La dynamo fonctionne nuit et jour depuis dix-neuf ans. La force motrice consommée est de 16 chevaux, ce qui correspond à 4 320 000 kilogrammètres par heure. Chaque kilogramme de cuivre traité consomme donc 141 700 kilogrammètres (environ un demi-cheval par heure).

La *Norddeutsche Affinerie* possède en outre deux autres séries de bains qui économisent encore davantage la force motrice. Ces bains sont, dans l'une et l'autre de ces séries, au nombre de 120 réunis en tension. Chacun d'eux a 13 mètres de surface de cathodes et une résistance de 0,00084 ohm. La résistance totale des 120 bains est par conséquent de 0,1 ohm.

Le courant est fourni par deux dynamos Gramme, type n° 1, couplées en tension, pouvant débiter 300 ampères en régime normal sous 27 volts de différence de potentiel aux bornes à 1 500 tours par minute.

La quantité de cuivre affiné est de 900 kilogrammes par vingt-quatre heures.

La force motrice dépensée est de 12 chevaux, ce qui correspond à 80 000 kilogrammètres environ par kilogramme de cuivre traité.

Nous avons calculé que le prix de revient du traitement des cuivres à Hambourg, avec les deux dernières séries de bains, était approximativement pour une tonne de :

Intérêt du capital	60 francs.
Force motrice.	40 —
Entretien.	12 —
Main-d'œuvre	40 —
Frais généraux	40 —
Total par tonne	192 francs.

Ces chiffres, qui n'ont rien d'absolu, donnent une idée des frais nécessités pour l'affinage dans une usine où l'on fonctionne à bas régime. Il est à remarquer, en effet, que le régime des dernières installations d'Hambourg n'est que de 20 ampères par mètre carré, puisque l'intensité totale du courant est de 300 ampères, et la surface des cathodes, dans chaque bain, de 13 mètres carrés.

AFFINERIE DE BIACHE

MM. Oescher et Mesdach ont établi, dans leur usine de Biache-Saint-Waast (Pas-de-Calais) une affinerie qui comporte une dynamo Gramme et 20 bains. Sa production journalière est de 400 kilogrammes.

Les bains sont en bois, de 7 centimètres d'épaisseur, doublé de plomb. Leur longueur est de 3 mètres, leur largeur de 80 centimètres et leur profondeur de 1 mètre. Les deux pôles de la dynamo sont mis en contact avec deux cadres en cuivre qui surmontent les bains. Ces cadres sont d'une seule pièce. Le châssis négatif est en dessous et isolé, bien entendu, du châssis positif.

Les bains sont couplés en tension. Le cadre positif de l'un est mis en communication avec le cadre négatif du suivant au moyen d'un conducteur en cuivre recourbé, de manière à laisser un passage libre entre les bains.

Un galvanomètre indique la direction et la force du courant et dénonce le courant de polarisation. Un brise-courant vient suspendre automatiquement l'opération quand le contre-courant devient trop intense.

Le bain se compose d'une solution de sulfate de cuivre maintenue uniformément à 19 degrés Baumé. Lorsque le bain est trop chargé de fer, on le purifie par cristallisation.

Les bains sont tous au même niveau; à cet effet, ils communiquent entre eux par le fond.

Le dépôt de cuivre s'opère sur des cathodes en cuivre suspendues à chaque traverse du cadre négatif. Les cathodes ont environ 1 millimètre d'épaisseur et sont simplement repliées à leur partie supérieure pour s'accrocher aux traverses du cadre.

Les minerais sont traités comme si l'on voulait seulement en faire du cuivre marchand; on les amène à une teneur de 95 p. 100 de cuivre, en ayant soin de prendre les mesures nécessaires pour que ce cuivre brut ne soit pas trop chargé en fer, soufre, arsenic, antimoine, etc... Lorsqu'il est à cet état, on le coule en plaques de 15 millimètres environ d'épaisseur moyenne. (L'épaisseur va en diminuant depuis la partie supérieure, voisine du cadre conducteur, jusqu'à la partie qui plonge au fond du bain.)

Pour empêcher l'usure trop rapide de certaines parties, notamment de celles qui sont en contact avec la partie supérieure du bain, on les recouvre d'un enduit non conducteur composé de vernis et de chromate de plomb.

Ces plaques fondues, servant d'anodes solubles, sont suspendues aux traverses du cadre supérieur par deux crochets en cuivre passant dans deux trous ménagés dans chaque plaque.

Chaque bain contient 88 anodes et 69 cathodes, de surfaces totales égales. Les anodes sont montées en 22 rangées de 4; elles ont 70 centimètres de longueur sur 15 centimètres de largeur et 1 centimètre d'épaisseur moyenne. Les cathodes sont montées en 23 rangées de 3; elles ont 83 centimètres de longueur, 18 centimètres de largeur et 1 millimètre d'épaisseur uniforme. En mesurant la double surface immergée des anodes, on trouve une surface totale de 4 200 mètres carrés en action (60 mètres carrés par bain). La surface totale des cathodes est sensiblement la même.

La distance entre les anodes et les cathodes est de 7 centimètres.

Le cuivre se dépose sur les cathodes en couche épaisse, assez unie pour être portée directement au laminage. Souvent on détache le dépôt, ce qui s'opère facilement, et on le fond à nouveau.

L'argent tombe au fond du bain sous forme de boue, avec les autres impuretés du cuivre et les débris d'anodes ou de cathodes qui se détachent quelquefois.

On décante les bains au moyen de siphons en plomb, et on lave les boues ; puis on les fait passer à travers un crible, sur lequel restent les débris de cuivre. Les boues sont ensuite fondues avec de la litharge ou simplement avec un flux réductif. Les matières ainsi obtenues sont coupellées avec du plomb argentifère.

Les liqueurs des bains, qui sont rendues dans un bassin inférieur de décantage, sont remontées dans un bassin supérieur pour être de nouveau employées. L'élévation des liquides se fait au moyen d'un petit giffard très simple, en plomb.

Deux ouvriers suffisent pour exécuter l'ensemble du travail, les manipulations étant presque nulles, et aucun dérangement accidentel dans l'installation des bains et la dynamo n'étant à craindre. En dix-sept ans, il ne s'est produit que deux arrêts d'une certaine importance ; l'un d'eux ayant été occasionné par la remise en état des collecteurs de la dynamo, MM. Oeschger et Mesdach ont fait faire une bobine de rechange pour éviter qu'il se renouvelle.

Le directeur de l'usine de Biache, M. Mascart, a fait quelques expériences pour déterminer l'influence des anodes insolubles dans l'affinage du cuivre par l'électrolyse. Voici le résumé de son travail :

1° Un gramme de cuivre a été dissous dans l'acide et transformé complètement en sulfate. Il a fallu trois heures quinze minutes pour déposer ce gramme de cuivre en agissant avec des anodes insolubles en platine ;

2° Un gramme d'argent transformé en sulfate et soumis à l'action du même courant, avec anode également insoluble, a exigé une heure seulement pour son dépôt complet ;

3° Enfin le même essai a été fait avec un gramme de cuivre en dissolution et anode soluble. En une heure, il a été déposé 4,37 gramme, ce qui correspond à 1 gramme en 43 minutes.

De ces essais, on peut conclure que, dans les conditions où M. Mascart s'était placé, l'emploi des anodes insolubles exige pour un même dépôt un courant, ou, ce qui revient au même, une énergie, quatre fois plus considérable qu'avec des anodes solubles. De nos propres expériences il résulte que ce rapport de 4 à 1 est un peu trop élevé, mais que l'emploi des anodes insolubles entraîne toujours une dépense d'électricité considérable.

AFFINERIE DE SELLY-OAK

L'Elliotts' metal Company Limited possède à Selly-Oak-Works, près Birmingham, une usine d'affinage de cuivre produisant 10 tonnes de cuivre électro par semaine, alimentée par cinq machines dynamo-électriques Wilde.

Chaque dynamo envoie le courant dans 48 bains couplés en tension.

Les bains ont 0,90 mètre de longueur, 0,90 mètre de largeur et 1,20 mètre de hauteur; ils sont garnis de terre cuite et d'une couche d'asphalte. Chaque bain renferme 48 lames d'anodes, ayant 0,625 mètre de longueur sur 0,175 mètre de largeur et 0,0125 mètre d'épaisseur. Le poids d'une anode est de 12 kilogrammes. Les lames de cathodes sont au nombre de 10 par bain: et elles ont 0,425 mètre de hauteur, 0,400 mètre de largeur et 0,0008 mètre d'épaisseur. Le poids d'une cathode est de 1,300 kilogramme.

Le poids total du cuivre contenu dans un bain est de 205 kilogrammes; le poids total du cuivre contenu dans une batterie de 48 bains est de 9 840 kilogrammes.

La distance entre les cathodes et les anodes est de 0,0875 mètre. Les anodes sont plongées dans les bains jusqu'à 0,50 mètre de hauteur, de sorte que la surface immergée est de 0,175 mètre carré pour les deux côtés. Cette surface est 2,800 mètres carrés par bain.

L'usine de Selly-Oak a cinq installations semblables.

La durée du travail est de cent cinquante-six heures par semaine, ce qui donne un repos de 12 heures le dimanche.

La production pour 48 bains est de 13,5 kilogrammes à l'heure, 324 kilogrammes en vingt-quatre heures, 2 106 kilogrammes par semaine de cent cinquante-six heures.

Le régime est de 70 ampères, ce qui nous paraît excessif. Il faut, pour qu'un pareil régime puisse donner de bons cuivres, que les cuivres soumis au traitement ne contiennent que 1 p. 100 d'impuretés; que le bain soit riche en acide sulfurique et en oxygène, et qu'enfin les anodes aient subi une oxydation préa-

lable. Cette oxydation, à notre connaissance, ne s'effectue pas à Selly-Oak.

La température est maintenue à environ 20 degrés centigrades dans les salles des bains. Le degré de concentration des bains est de 16 degrés Baumé. Les anodes, ayant une épaisseur de 0^m,0125, sont remplacées toutes les cinq semaines.

Les premières dynamos Wilde, en usage chez Elkington et dans plusieurs grandes manufactures anglaises, étaient composées

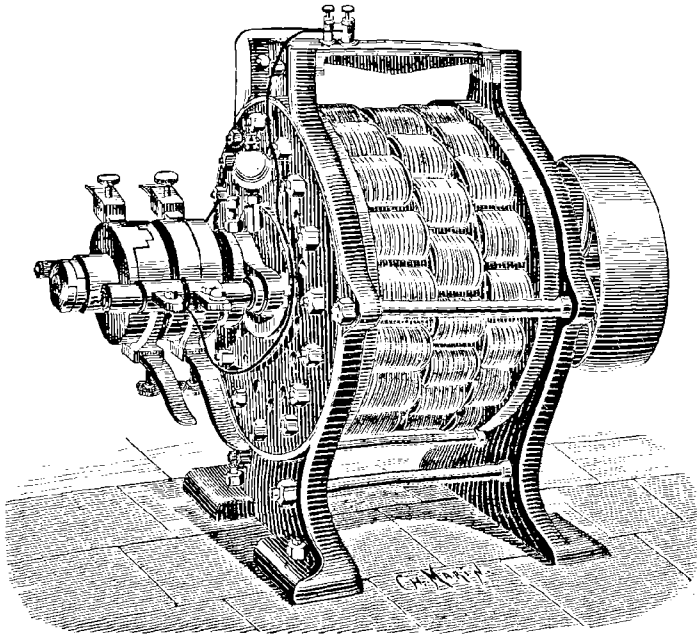


Fig. 24. — Dynamo Wilde pour l'affinage du cuivre.

de deux appareils superposés : l'un magnétique, de petites dimensions, l'autre électro-magnétique, de grandes dimensions. La seule fonction du premier était d'exciter les électro-aimants du second, lequel fournissait le courant dans les bains d'affinage. Ces appareils s'échauffaient tellement après quelques heures de marche qu'il était nécessaire de les refroidir par un courant d'eau lancé dans les électro-aimants et les armatures. Ils dépensaient beaucoup de travail pour produire une quantité donnée d'électricité et se détérioraient assez rapidement. Malgré ces inconvénients multiples, il faut reconnaître qu'ils rendaient de précieux services et

qu'ils étaient supérieurs à tous les autres systèmes connus avant l'invention des dynamos Gramme.

A Selly-Oak, les dynamos Wilde (fig. 24) sont d'un type perfectionné; mais, comme les précédentes, elles fournissent des courants alternatifs qu'il faut redresser par un commutateur avant de leur faire traverser les bains d'affinage.

Ce type consiste en une armature portant une série de bobines tournant entre les extrémités libres d'un certain nombre d'électro-aimants cylindriques disposés en cercle de chaque côté de l'armature et fixés par l'autre extrémité au bâti de la dynamo.

Les bobines de l'armature sont munies de noyaux en fer, contrairement à ce qui existe dans les dynamos à courants alternatifs Siemens, lesquelles n'ont aucun noyau métallique. Il y a 16 rangées de bobines et d'électro-aimants: deux des bobines engendrent le courant excitateur, les quatorze autres produisent le courant utilisé extérieurement.

La dynamo a deux commutateurs: l'un pour redresser le courant qui traverse l'inducteur, l'autre pour redresser le courant principal relié aux électrodes des bains d'affinage. Ces commutateurs sont disposés extérieurement, de manière à être facilement tournés, démontés et replacés, en cas de réparation ou de réfection. Cette dynamo chauffe encore beaucoup, mais elle fait un excellent service, et sa construction est d'une grande simplicité.

A cause de la quantité relativement grande de force motrice dépensée à Selly-Oak, nous estimons que le prix de revient de l'affinage dépasse 200 francs par tonne de cuivre électro.

AFFINERIE D'OKER

Les mines d'Oker (Allemagne), en exploitation depuis plus de six siècles, produisent un minerai d'une composition très complexe. Ce minerai contient notamment des pyrites de fer et de cuivre, du plomb, de l'argent, de l'arsenic, etc.

Les usines où s'exploite ce minerai possèdent une installation très complète; elles livrent au commerce du sulfate de cuivre, de

l'acide sulfurique, du plomb, du cuivre et de l'argent. La force motrice est donnée par des chutes d'eau, situées, pour une partie, à plusieurs kilomètres des usines. On voit encore à Oker d'anciennes commandes en *ciseaux*, transmettant la force motrice assez loin au moyen d'une longue série de croisillons articulés qui s'ouvrent et se ferment sous l'impulsion d'une bielle commandée par la roue hydraulique.

Comme le minerai contient de l'arsenic, du nickel et du cobalt, il était assez difficile d'obtenir le cuivre bien pur sans en perdre beaucoup, surtout à cause de la faible teneur de ce minerai qui varie entre 3 et 5 p. 100 de cuivre.

Le prix du charbon étant assez élevé à Oker et la force hydraulique suffisamment abondante, l'administration s'est décidée, lorsque les dynamos ont été rendues industrielles, à faire une installation électrolytique, greffée sur la fabrication courante du sulfate de cuivre.

Cette installation se compose d'une cinquantaine de bacs contenant chacun 30 mètres carrés de surface de cathodes et d'anodes. Les anodes sont coulées avec les mêmes cuivres qui servent à fabriquer la grenaille à sulfate et dont la teneur est de 98 p. 100. Le courant est d'environ 1 000 ampères. La chute de potentiel entre les deux extrémités d'un bac est de 0,4 volt très approximativement. L'électrolyte provient de la dissolution de la grenaille dans l'acide sulfurique étendu et chaud. Le produit de cette dissolution passe dans de vastes bassins de cristallisation où, en refroidissant, elle dépose des cristaux de sulfate de cuivre. Les eaux-mères, encore assez riches en cuivre, après épuration sommaire, passent à travers les cuves où le courant les dépouille d'une forte proportion du métal contenu. Puis le liquide, ramené au titre d'acidité nécessaire, est de nouveau transporté par des pompes, dans les bassins à grenailles; si bien que, dans cette affinerie, on traite des cuivres presque purs dans une solution presque pure.

Le produit est nécessairement de très bon cuivre électro. La solubilité des anodes n'est pas proportionnée à la décomposition du bain, de sorte qu'elles durent assez longtemps et sont remplacées à mesure des besoins.

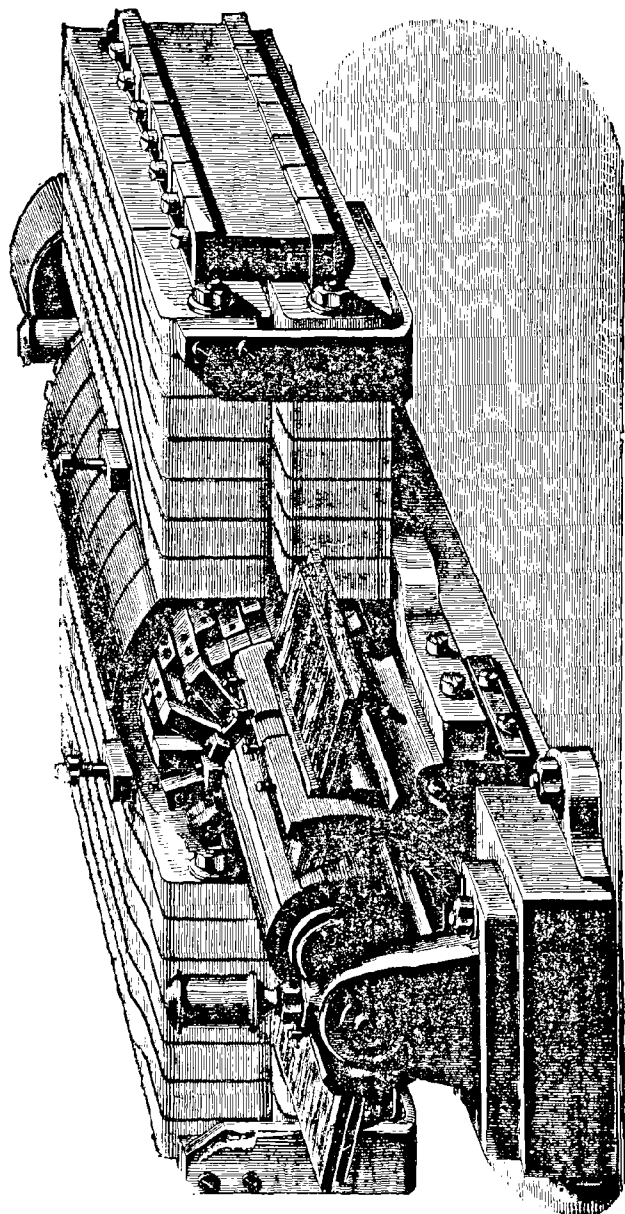


Fig. 25. — Dynamo Siemens employée à Oker.

Les grenailles sont produites en laissant tomber du cuivre en fusion, très chaud, d'une hauteur d'environ 3 mètres, dans l'acide sulfurique étendu et chaud dont nous avons parlé. Pendant son passage dans l'air ambiant, ce cuivre s'oxyde suffisamment pour être facilement attaqué par l'acide.

M. Siemens a construit pour la fonderie d'Oker de grandes machines dynamos qui servent à l'électrolyse des sulfates pour l'affinage du cuivre. Ces dynamos sont au nombre de trois ; l'une fonctionne depuis dix ans, les autres sont d'installation plus récente.

Pour donner une faible résistance intérieure et une grande puissance utile, le constructeur a garni le fer doux et les barres d'électro avec des barres de cuivre de section rectangulaire, au lieu d'employer des fils enroulés, comme dans les dynamos ordinaires.

L'induit ne porte qu'une seule série de lames, avec l'enroulement de M. Hefner-Alteneck. Pour relier entre elles les barres correspondantes, on a employé, sur la face de la bobine opposée au collecteur, de larges lames contournées en spirales. Sur la face antérieure de la bobine, du côté du collecteur, les lames sont reliées à ce dernier, à l'aide de fortes cornières en cuivre (fig. 23).

L'inducteur est également formé d'une seule couche de bandes de cuivre disposées en forme de spires, au nombre de 7 sur chaque branche, soit 24 en tout. La section transversale de ces barres est de 13 centimètres carrés ; les jonctions sont boulonnées et soudées pour assurer de bons contacts.

L'isolement des spires est fait avec de l'amiante qui, par suite de son inconductibilité, permet à la dynamo de s'échauffer sans danger ; aussi les dynamos de Oker atteignent-elles un degré élevé de température, sans autre inconvénient que celui d'augmenter leur résistance, et, par suite, le travail moteur nécessité pour la précipitation d'un poids donné de cuivre.

Chacune de ces dynamos alimente de 10 à 12 grandes cuves, et purifie de 240 à 300 kilogrammes de cuivre par jour (environ 1 kilogramme par heure et par cuve). La force nécessaire pour produire le courant est de 10 à 12 chevaux ; elle correspond donc à un cheval par cuve.

La résistance intérieure des dynamos est de 0,00075 ohm, leur puissance de 1 000 ampères sous 3 volts, en moyenne, de différence de potentiel aux bornes. La résistance totale des bains et des conducteurs est d'environ 0,0055 ohm : le rapport entre la résistance intérieure de la dynamo et la résistance extérieure est donc de $\frac{0,00075}{0,0055} = \frac{1}{7}$.

CHAPITRE XIV

PROCÉDÉS MARCHÈSE POUR LE TRAITEMENT DES CUIVRES

Base du système. — Dans ses affineries, M. Marchèse traite des mattes cuivreuses renfermant jusqu'à 40 p. 100 de fer, au lieu de traiter des cuivres déjà amenés, par les procédés ordinaires de la métallurgie, à un degré de pureté relativement grand.

Le fer contenu dans l'anode n'est pas théoriquement un obstacle au traitement; au contraire, il est utilisé à la dissociation du sulfate de cuivre (l'oxydation du sulfure de fer par le courant fournit gratuitement une partie de la force motrice nécessaire à l'électrolyse), il devient ainsi un véritable auxiliaire économique. Quant à la difficulté résultant de la présence de grandes quantités de sulfate de fer dans la solution, il y est obvié par une circulation active et continue de l'électrolyte¹.

Le minerai de cuivre est grillé dans des fours. Les sulfures sont ainsi transformés en oxydes; l'acide sulfureux est converti en acide sulfurique dans des chambres de plomb, pour servir aux bains d'affinage.

Pour faire les anodes, on se sert des résidus de la lixiviation, seuls ou additionnés de mattes ou de minerais. Ces matériaux sont fondus dans un cubilot et coulés dans des moules de dimensions convenables. Les moules sont placés verticalement; chacun d'eux renferme une mince bande de cuivre qui reste insérée dans la plaque après refroidissement. Ces bandes minces augmentent

¹ Pour renseignements plus complets sur les procédés de M. Marchèse, consulter le *Traité d'électro-métallurgie* de M. Ponthière auquel nous empruntons une grande partie de ces détails. Voir également les brochures publiées par l'inventeur lui-même.

la conductibilité des anodes et servent à les relier aux barres qui amènent le courant électrique.

Les cathodes sont en cuivre affiné, comme dans les autres installations.

L'électrolyte est obtenu par le lessivage des matériaux grillés avec l'acide sulfurique. La matte contenant plus de soufre qu'il n'est nécessaire pour la sulfatation du fer des anodes, et le grillage transformant une forte partie du fer en oxyde insoluble (dans les conditions où se passe la lixiviation), on obtient un excès d'acide sulfurique.

On fait la lixiviation en tenant naturellement compte de la quantité de cuivre qui sera dissociée de la solution par la sulfatation du fer contenu dans l'anode ; et on a soin de régulariser la proportion d'acide sulfurique ajoutée dans les bacs de lixiviation, de façon à ce que la solution soit légèrement acide.

Le point capital du procédé en ce qui concerne la solution, c'est que celle-ci soit en continuelle circulation des bains électrolytiques aux réservoirs où la matière grillée est soumise à l'action de l'acide sulfurique.

Affinerie de Casarza. — La première usine installée pour l'exploitation des procédés de M. Marchèse est celle de Casarza située à Sestri-Levante, près de Gênes.

Cette usine produit deux tonnes de cuivre électrolytique en vingt-quatre heures.

Les minerais à gangue serpentineuse n'ont qu'une teneur de 15 p. 100 environ en cuivre. Ils sont fondus seuls (la gangue étant suffisamment fusible) dans des petits fours à manche ayant deux creusets extérieurs, soufflés par un ventilateur donnant le vent, à 0,25^m d'eau de pression. Dans chacun des fours il passe 15 tonnes de minerai par jour. Leur production est de 5 tonnes de mattes renfermant 35 p. 100 de cuivre, 38 p. 100 de fer et 25 p. 100 de soufre.

La matte est coulée, en partie, dans des moules en fonte agencés pour l'obtention d'anodes ayant 0,80^m sur 0,80^m et 3 centimètres d'épaisseur.

Notre croquis (fig. 26) montre la disposition générale adoptée

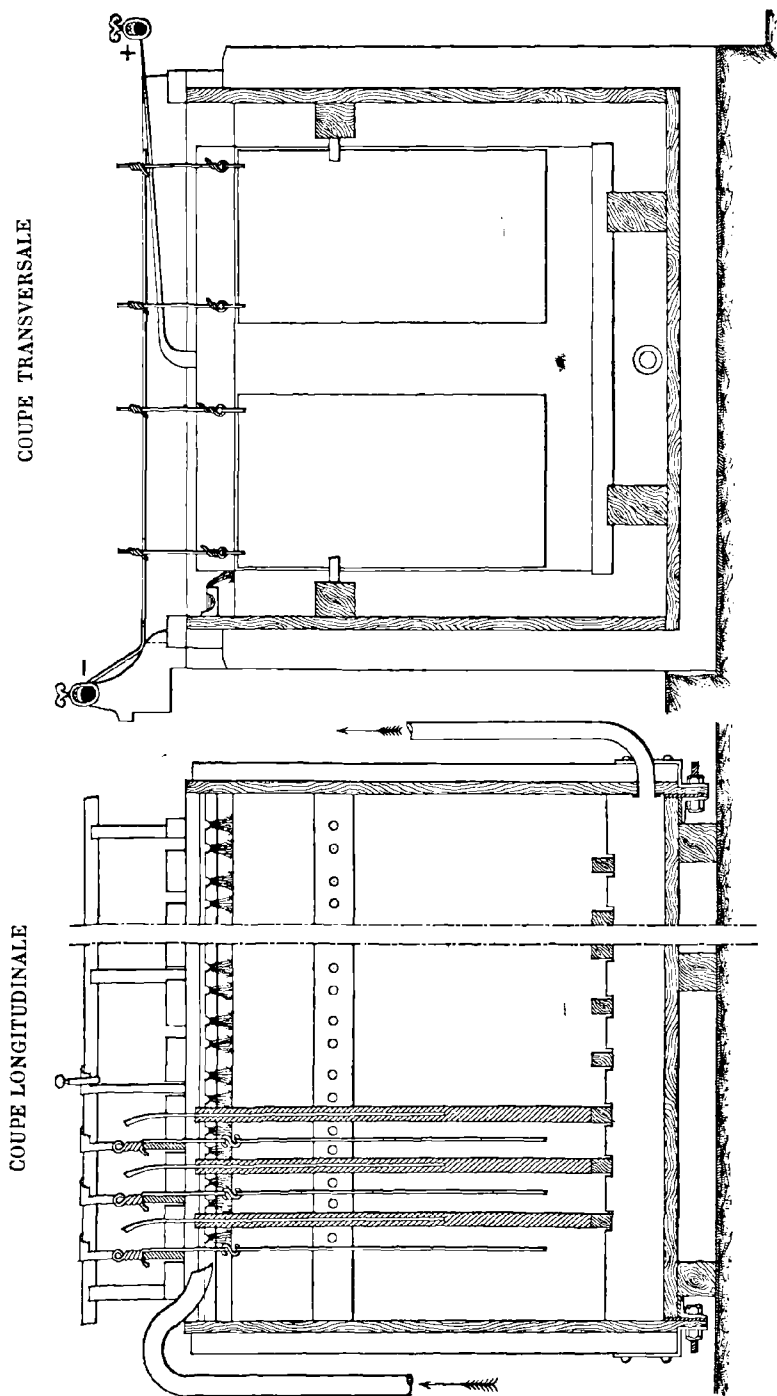


Fig. 26. — Affinage du cuivre. Procédés Marchèse.

pour les bains. Les anodes sont disposées verticalement ; elles reposent sur de petites solives en bois supportées par deux poutres longitudinales également en bois placées dans le fond de la cuve. Un espace d'environ 0,15 m. a été réservé sous les anodes pour contenir les boues, les matières étrangères et toutes les impuretés du bain.

Les anodes sont maintenues, en haut, entre les dents de râdeaux en bois, placés à droite et à gauche des bains. (Voir *Coupe transversale*.) Ces râdeaux conservent le parallélisme et l'écartement normal des anodes et des cathodes.

Les bandelettes de cuivre, qui ont été insérées dans les anodes au moment de leur coulée, sont reliées à la borne positive de la dynamo par l'intermédiaire d'un conducteur principal et d'une série de petites lames de cuivre soudées au milieu des bandelettes et attachées au conducteur par des étriers à vis de serrage.

Les cathodes ont 0,70 m. sur 0,70 m. et 3 millimètres d'épaisseur ; elles sont suspendues, au moyen de crochets, à des pièces de bois transversales reposant sur les parois des cuves¹. Elles sont reliées à la borne négative de la dynamo par l'intermédiaire du deuxième conducteur principal formé de barres transversales et de petits crochets. Il y a deux cathodes par anode. Les conducteurs principaux sont des barres rondes de 3 centimètres de diamètre, en cuivre à peu près pur.

Les bacs à électrolyse sont en bois revêtu entièrement de plomb. Ils ont 2 mètres sur 0,90 mètre et 1 mètre de profondeur. Le plomb est protégé contre les chocs par un doublage intérieur en bois mince.

A Sestri-Levante, la solution électrolytique est préparée au moyen de minerais et de mattes très riches, grillées dans un four à réverbère, qu'on lessive ensuite par de l'acide sulfurique étendu. La lixiviation se fait méthodiquement dans des cuves en plomb.

Comme le peroxyde de fer n'est pas soluble dans l'acide sulfurique étendu, le grillage est conduit de manière à transformer la plus grande quantité de fer en peroxyde. L'acide sulfureux produit

¹ Notre croquis indique une disposition de cathode à double lame, usitée par M. Marchèse dans d'autres installations.

par le grillage est, ainsi que nous l'avons dit, amené dans des chambres de plomb où il est converti en acide sulfurique.

L'attaque des mattes grillées par l'acide sulfurique fournit des solutions contenant environ 4 p. 100 de cuivre, qui sont dirigées dans les bacs à électrolyse.

Pour faire circuler convenablement le liquide, on dispose les bacs par série de 6 en cascade, en donnant à deux bassins consécutifs une différence de niveau de 15 centimètres. Le liquide frais arrive d'un réservoir élevé dans le bac supérieur par un chenal longitudinal dont un des rebords porte une série de petites échantures (voir la *Coupe longitudinale*) par lesquelles la solution se déverse : le liquide se distribue ainsi régulièrement dans toute la cuve. On reprend la liqueur par un tuyau en plomb placé au bas de la cuve, et on l'élève par une pression hydrostatique dans un chenal déversoir qui alimente le bac suivant, et ainsi de suite, jusqu'à ce que les six bacs soient traversés. Le liquide se trouve alors saturé de sulfate de fer et ne peut plus dissoudre de sulfate de cuivre. On le ramène dans les bassins de lixiviation, où il se recharge de sulfate de cuivre au contact des matières grillées.

Les solutions ne sont changées que lorsque le dépôt de cuivre qu'elles fournissent commence à devenir pulvérulent, c'est-à-dire lorsqu'elles contiennent moins d'un millième de cuivre. On les met alors de côté pour en extraire le sulfate de fer par cristallisation.

Les résidus des cuves de lixiviation contenant encore du sulfure de cuivre non attaqué par le grillage sont passés au four à manche avec les minerais pauvres pour la préparation des anodes. Les déchets provenant de la fonte des anodes et les débris d'anodes retirés des bacs à électrolyse sont passés au four à réverbère avec les minerais riches.

L'opération est donc continue et l'utilisation des minerais aussi complète que possible. Le cuivre est séparé à l'état métallique, le soufre est transformé en acide sulfurique dont une partie peut être vendue, tandis que l'autre partie est retirée des eaux-mères sous forme de fer cristallisé¹.

¹ D. Monnier. *Electricité industrielle*, p. 425.

La force motrice est fournie par une chute d'eau. L'installation comporte 20 dynamos pouvant fournir chacune un courant de 240 ampères, sous une différence de potentiel aux bornes de 13 volts.

Chaque dynamo alimente 15 bacs disposés en tension.

Un bac est chargé de 15 anodes et de 16 cathodes, distancées de 5 centimètres.

Les 240 ampères, production normale d'une dynamo, en traversant un bac y précipiteraient environ 6^{kg},8, ce qui, pour les 12 bacs, correspond à 82 kilogrammes de cuivre par vingt-quatre heures, si toute l'énergie du courant était employée à cette précipitation ; mais comme une partie du courant est employée à réduire le sulfate ferrique en sulfate ferreux, on obtenait un dépôt beaucoup moins grand.

Pour porter la production de l'usine à 2 tonnes par jour, il fallait que chaque dynamo déposât 100 kilogrammes de cuivre. Ce but a été atteint en diminuant les résistances du circuit extérieur. M. Marchèse a pu faire donner aux dynamos jusqu'à 400 ampères sous 11 volts et il a établi leur régime de manière à ce que la résistance intérieure soit égale à la résistance extérieure, ce qui correspond à leur puissance maximum¹.

Le travail moteur consommé par tonne de cuivre en vingt-quatre heures est de 74 chevaux-vapeur ; c'est-à-dire de 1,8 cheval-heure par kilogramme de cuivre électrolysé.

Nous ne connaissons pas exactement la dépense que nécessitent les 2 000 kilogrammes de cuivre (plus ou moins chimiquement pur) obtenus à l'usine de Casarza, mais M. Ponthière, qui nous paraît partisan du procédé, a établi ainsi les frais de fabrication pour une production quotidienne de 800 kilogrammes, avec moteur à vapeur.

Fusion de 7 128 kilogrammes de minerai.	76,62
Concassage et grillage de 1 492 kilogrammes de matte et résidu	7,70
	84,32
<i>A reporter.</i>	84,32

¹ Les dynamos employées ainsi ont non seulement un faible rendement industriel, mais leur prix est beaucoup trop élevé, en égard au travail qu'elles produisent. Voir notre démonstration au chapitre iv.

	<i>Report</i>	84,32
Fabrication de 3 800 kilogrammes d'acide sulfurique à 50°.		52,51
Fabrication de 1 370 kilogrammes de sulfate de fer.		34,25
Lixiviation de la matte grillée correspondante à 1 492 kilo- grammes avant grillage		10,75
Electrolyse		70,60
Frais généraux et entretien.		50,00
Intérêts à 5 p. 100 sur un capital de 468 875 francs		72,50
Amortissement des constructions 5 p. 100		6,67
Amortissement des appareils 10 p. 100		53,45
	Total	505,05
A déduire 2 600 kilogrammes, acide sulfurique à 5 fr. 130		
— 1 370 — sulfate de fer à 5 fr. 68,50		198,50
	Net	306,55

Le prix de 306 fr. 55 pour 800 kilogrammes correspond à 400 francs, en chiffres ronds, par tonne de cuivre.

Il va sans dire que, si les débouchés sont nuls ou insuffisants pour l'acide sulfurique et le sulfate de fer, ce prix augmentera notablement; et qu'au contraire, l'emploi de forces naturelles peut amener une réduction de 25 francs environ par tonne de métal. En doublant la production, on réduirait encore la dépense par tonne d'environ 25 francs, de sorte qu'en se plaçant dans les meilleures conditions possibles on pourrait ne dépenser que 350 francs par tonne.

Après avoir décrit les procédés de M. Marchèse, il est utile de présenter à leur sujet quelques observations pour en faire ressortir les inconvénients dans les installations réellement industrielles.

Le but de l'inventeur est nettement caractérisé : *traiter, après une première fusion, les mattes cuivreuses par l'électrolyse, en vue d'obtenir du cuivre pur, sans recourir aux nombreuses opérations de grillage et de fusion employées dans presque toutes les usines à cuivre.*

Le système est bien étudié et il est complété par des dispositions spéciales servant à utiliser les sous-produits de la fabrication.

A première vue, ce procédé paraît excellent; ses avantages ressortent de sa simplicité et des données de la thermo-chimie, qui en montrent l'économie théorique; mais l'analyse de la méthode et l'établissement du compte des dépenses qu'elle occasionne la relèguent à un plan un peu inférieur dans la pratique courante.

L'étude approfondie de la question amène bientôt à cette conclusion que les procédés de M. Marchèse peuvent rendre des services dans quelques cas spéciaux, mais qu'ils sont très inférieurs, par exemple, aux procédés Thofehn dont nous parlerons plus loin, au triple point de vue des frais de premier établissement, des dépenses d'exploitation et de la qualité des cuivres obtenus.

Tout d'abord le grillage préalable du minerai, pour transformer les sulfures en oxydes et le soufre en acide sulfurique dans les chambres à plomb, est une opération coûteuse, indispensable dans les procédés Marchèse et tout à fait inutile dans les autres. Le lessivage pour obtenir le sulfate de cuivre est également une opération des plus onéreuses bien que facilitée par la présence du fer.

Les bandelettes de cuivre insérées dans le corps des anodes augmentent non seulement leur conductibilité électrique qui est faible, mais encore leur résistance mécanique. Cette résistance laisse encore beaucoup à désirer, surtout après un certain temps d'attaque dans les bacs. Les anodes sont dès le début très friables, et leur déchet de coulée doit varier entre 20 et 50 p. 100.

Ce défaut empêchant de suspendre les anodes dans les cuves, on a été amené à employer le mode de montage sur longrines et rainures que nous avons décrit. De là nouvelle source de frais d'établissement et de main-d'œuvre et un obstacle sérieux pour la bonne circulation du liquide. Les anodes doivent être remplacées assez souvent avant même d'avoir subi une réduction de poids de moitié; car si l'on attendait plus longtemps, on aurait trop fréquemment des dérangements provenant de la chute des anodes, et par suite des pertes de temps et des réparations continuelles aux bacs.

La faible teneur en cuivre des anodes cause, d'autre part, des complications dans le travail électrolytique. La force électromotrice nécessaire pour chaque bain dépasse souvent $1 \frac{1}{2}$ volt et provoque des dégagements d'oxygène et d'hydrogène nuisibles à la qualité du produit. Une grande partie des matières étrangères contenues dans les anodes tombent au fond des bacs après avoir été désagrégées par le courant et par la solution; ces matières, avant d'arriver en bas, sont remuées par les gaz qui se dégagent; il en résulte un trouble permanent dans le liquide. La surface rugueuse des cathodes étant bien disposée pour arrêter les molé-

cules évoluant librement dans le bain s'empare de ces corps étrangers, ce qui donne au cuivre déposé une vilaine apparence et une qualité nécessairement inférieure.

On obvierait, dans une certaine mesure, à cet inconvénient, en disposant entre les anodes et les cathodes des diaphragmes en gaze ou en toile, mais cela augmenterait encore la résistance du bain et donnerait lieu à un entretien compliqué et coûteux.

Un autre inconvénient de la grande quantité des impuretés des anodes est encore dans le travail des résidus pour en retirer l'argent qui se trouve presque toujours contenu dans les minerais de cuivre. Au lieu d'arriver au résultat par une simple fusion suivie d'un travail électrolytique, on est obligé de passer par toute une série d'opérations qui donnent lieu à des déchets et à une dépense exagérée.

Les critiques que nous formulons ont dû être reconnues exactes par plusieurs des industriels qui ont essayé ou simplement étudié les procédés de M. Marchèse, car l'atelier de Stolberg a été fermé après un commencement de marche n'ayant pas donné satisfaction, et l'usine de Pont-Saint-Martin, d'abord installée par ce procédé, fonctionne aujourd'hui par les méthodes ordinaires d'affinage du cuivre.

En résumé, l'invention de M. Marchèse est des plus ingénieuses et des plus séduisantes en théorie, mais elle exige beaucoup de frais de premier établissement, beaucoup de soins et une main-d'œuvre considérable, surtout lorsqu'on la compare aux méthodes nouvelles d'affinage. Disons qu'à son apparition, elle pouvait être considérée comme un progrès sérieux sur les anciens procédés à feu ; mais qu'aujourd'hui elle a été notablement dépassée par l'introduction des procédés Manhès et Thofehrn dans la pratique courante.

CHAPITRE XV

PROCÉDÉS HUGON, HAYDEN ET ELMORE POUR LE TRAITEMENT DES CUIVRES

EXPÉRIENCES DE M. HUGON

Voici quelques renseignements sur les expériences exécutées par M. Hugon en 1884 à l'usine de Givet pour le compte de la Société industrielle et commerciale des métaux.

L'auteur ayant lui-même exposé ses idées sur les questions d'affinage dans une brochure très clairement rédigée, nous le suivrons dans l'exposition du système sans nous arrêter trop longtemps sur les considérations générales qui le guidaient.

M. Hugon part de ce théorème :

Pour opérer la séparation du cuivre et des métaux plus électro-négatifs, il faut et il suffit théoriquement que la chute de potentiel entre l'anode et la cathode ne dépasse pas une certaine valeur, déterminée par la nature de l'électrolyte.

Puis il cherche quelle distance il faut conserver entre les électrodes :

Un bain était adopté, la chute de potentiel entre anode et cathode, à ne pas dépasser, sera facilement déterminée; on ne pourra, par suite, faire passer par mètre carré de surface d'électrodes qu'un courant d'une intensité inversement proportionnelle, pour un bain déterminé, à la distance des deux électrodes; comme évidemment il y a avantage à faire passer le plus de courant possible par mètre carré de surface d'électrodes, c'est-à-dire à opérer le plus rapidement possible, toutes choses égales d'ailleurs, on est amené à rapprocher le plus possible les deux électrodes.

A quelle limite s'arrêter? C'est ici qu'intervient la pratique; l'électrolyse, en effet, abandonne sur les faces rongées de l'anode les corps étrangers, tels que : le soufre, l'antimoine, l'argent, etc., à l'état pulvérulent. La moindre secousse, la plus petite bulle de gaz se dégageant provoque un ébranlement qui, par suite de la disposition verticale des plaques, détermine la chute de ces légères particules. Si la cathode se trouve trop rapprochée, la surface rugueuse du dépôt qui la recouvre est admirablement disposée à les recueillir; elles font dès lors partie de la cathode et se recouvrent de cuivre qui se trouve ainsi souillé mécaniquement.

L'expérience montre qu'en opérant avec des électrodes de 0,60 mètre environ de hauteur, il faut conserver entre elles une distance moyenne de 4 à 5 centimètres au minimum.

Il est donc facile de fixer l'intervalle entre les électrodes et par suite le maximum de débit, par mètre carré, que le courant ne devra pas dépasser.

Sur cette base, M. Hugon, possédant d'ailleurs tous les éléments possibles d'investigation, a calculé quel serait le prix de revient du traitement d'une tonne de cuivre par jour, à l'usine de Givet.

Ce prix, dont les détails sont minutieusement indiqués dans la brochure, se compose des trois chapitres suivants :

Amortissement de premier établissement.	111 fr. 86
Intérêt des fonds de roulement.	52 fr. 70
Frais généraux.	88 fr. 40
Total.	<u>252 fr. 96</u>

En chiffres ronds, 253 francs par tonne.

Frappé de ce fait que les deux tiers des dépenses résultaient d'amortissement et d'intérêt du fonds de roulement, M. Hugon a cherché un système permettant de réduire considérablement ces dépenses et il est arrivé à la solution que voici :

Les électrodes (fig. 27) sont disposées horizontalement les unes au-dessus des autres de telle façon que les anodes sont en A et les cathodes en C. La première cathode est isolée, la seconde est placée directement sous la première anode, métal contre métal; la troisième est placée sous la deuxième anode, et ainsi de suite; la dernière anode est isolée. Des dés en matière isolante séparent

chacune des doubles plaques des suivantes. Le courant arrive par l'anode inférieure en E et sort par la cathode supérieure en F. C'est, comme on le voit, une véritable pile Volta où le zinc est remplacé par le cuivre à précipiter.

L'inventeur croit que, grâce à cette disposition, il n'y aura dans

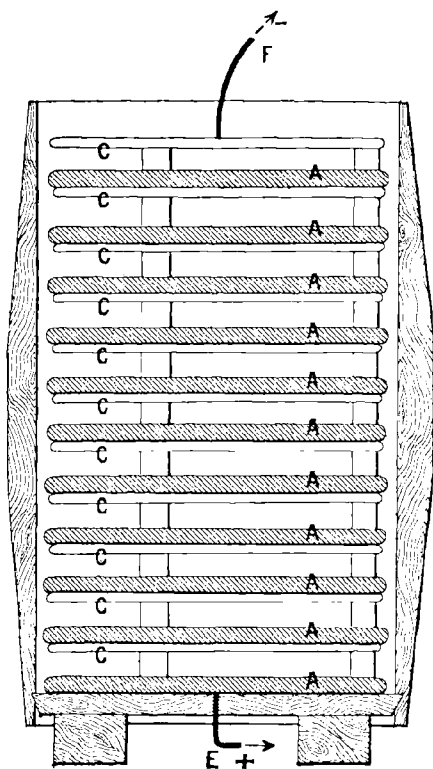


Fig. 27. — Dispositions des électrodes système Hugon.

le liquide bien au repos aucune cause de transport mécanique des impuretés ; lesquelles seront maintenues par la pesanteur sur la face de l'anode dont elles proviennent. Il sera donc possible de diminuer considérablement l'écartement des électrodes et de les établir, par exemple, à 15 millimètres l'une de l'autre. Les conducteurs métalliques seront en grande partie supprimés. Les bacs seraient beaucoup moins coûteux, etc., etc.

On réaliserait facilement, toujours d'après M. Hugon, une économie de 30 p. 100 sur les dépenses occasionnées par les procédés ordinaires d'affinage électrolytique. Ce qui revient à dire

qu'au lieu de coûter 233 francs la tonne, l'affinage ne coûterait plus que 176 francs.

La méthode préconisée par M. Hugon, bien que n'ayant été essayée *par lui* qu'en laboratoire, vaut la peine d'être examinée de près ; nous la soumettons donc à l'analyse du praticien comme nous l'avons fait pour celle de M. Marchèse.

Autant la méthode de ce dernier paraissait compliquée, autant celle de M. Hugon paraît simple. Au lieu de bacs rectangulaires avec tout leur attirail de conducteurs, de traverses, de sup-

ports, etc., M. Hugon emploie des tonneaux ordinaires qu'il remplit presque complètement de plaques jumelées. Il n'a pour ainsi dire ni anodes, ni cathodes ; chaque plaque sert d'anode d'un côté et de cathode de l'autre. Le courant passe à travers toute la colonne d'électrodes superposées, dissolvant le cuivre de l'une et le déposant sur la suivante. Quand à peu près tout le cuivre brut est dissous, il ne reste que du cuivre pur qu'on retire du tonneau et qu'on débarrasse des fragments de plaques brutes qui y sont restés adhérents.

Quand M. Hugon nous fit part de son idée, nous la trouvâmes des plus intéressantes : usine simple, emplacement restreint, main-d'œuvre réduite, résistance des bains très diminuée, production intensive, économie considérable ; tout était réuni.

Ce n'est que par la réflexion, à la suite d'un examen approfondi, que nous avons découvert quelques inconvénients qui rendent la réussite de ce système, dans la grande industrie, très problématique, malgré les bons résultats qu'il a donnés dans les expériences de laboratoire.

M. Hugon n'a considéré que la valeur de la force électromotrice nécessaire pour opérer la séparation du cuivre, sans se préoccuper de l'altération possible de l'électrolyte.

Or, il résulte d'expériences précises faites dans un de nos grands affinages de cuivre, qu'avec des anodes contenant, avant le traitement, de 95 à 99 p. 100 de cuivre, on ne peut dépasser le régime de 25 ampères (quand le liquide ne circule pas activement dans les cuves), sans altérer la composition de l'électrolyte. Pour une production d'une tonne par jour, il faut donc employer 1 666 mètres carrés de plaques, pesant, à raison de 150 kilogrammes pièce, 250 tonnes de cuivre en bain ; ce qui est énorme.

Le montage des plaques les unes au-dessous des autres est défectueux.

Supposons l'anode constituée par la face inférieure et la cathode par la face supérieure desdites plaques. (Il est même inutile de mettre deux plaques distinctes ; le résultat est identiquement le même avec une seule plaque.)

Les plaques sont distantes de quelques centimètres. Dans ses

expériences M. Hugon tendait un écran en toile pour recevoir les boues se détachant des faces anodes.

Pendant l'opération, le cuivre se dépose sur les faces cathodes et l'acide se dégage sur les autres faces, créant ainsi un courant de liquide ascendant.

L'écran a l'inconvénient d'être d'un entretien coûteux et d'augmenter la résistance du bain d'environ un quart de volt par plaque. Cet écran ne présente même pas une garantie suffisante contre le passage des boues dont une partie est assez fine pour passer au travers du tissu et venir salir la cathode.

Il arrive fréquemment que des fragments de cuivre se détachent de l'anode quand son épaisseur est réduite. Ces fragments tombent sur l'écran qui plie et vient toucher la cathode. L'écran se trouve alors en partie enfermé dans le dépôt sans qu'on puisse y remédier, le contrôle étant impossible sans le démontage complet de l'ensemble des électrodes.

On ne pourrait supprimer cet inconvénient qu'en changeant le sens du courant; les boues resteraient sur l'anode et les écrans seraient inutiles; c'est même ainsi que M. Hugon avait primitivement compris la marche du courant.

Mais un inconvénient plus grand apparaît : les boues couvrant l'anode rendent son attaque par l'acide plus difficile, et la solution s'appauvrit très rapidement. L'acide prédomine, redissout une partie du dépôt et réduit sensiblement la production normale.

Telles sont les principales critiques que soulève le procédé Hugon. Son application industrielle viendrait certainement en atténuer les parties défectueuses et diminuer par suite les inconvénients signalés; mais nous ne croyons pas que, même très perfectionné, il puisse fournir du cuivre *suffisamment pur* sans entraîner à des frais généraux incompatibles avec la fabrication d'un produit aussi essentiellement *commercial* que le cuivre électrolytique.

PROCÉDÉS HAYDEN

Ces procédés nous viennent d'Amérique où ils sont, dit-on, déjà appliqués sur une granche échelle.

L'examen que nous venons de faire du système Hugon nous permettra d'abrégier beaucoup la description et l'analyse des moyens employés par M. Hayden, car il y a une grande parité entre les deux inventions.

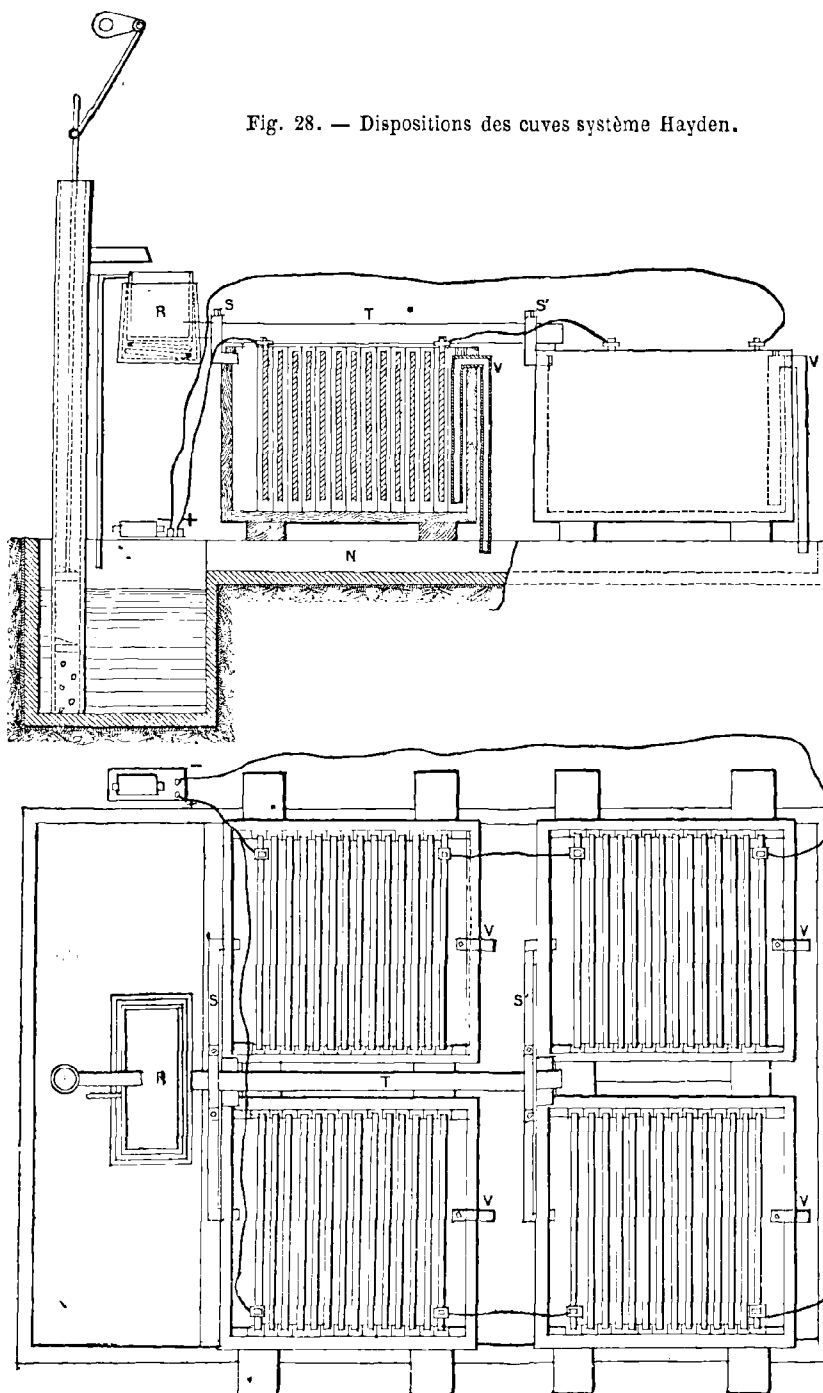
La figure 28 montre la disposition générale des bains, en coupe longitudinale et en plan, avec un aperçu des bacs à circulation. L'anode et la cathode qui suit sont constituées par une seule et même plaque. La première électrode d'un bain ne sert que d'anode et la dernière ne sert que de cathode ; toutes les autres remplissent un double rôle ; le cuivre se détache du *côté anode* pour enrichir le bain, et la décomposition de l'électrolyte fournit du cuivre pur qui se dépose du *côté cathode*.

Notre croquis indique quatre bains couplés deux par deux en tension. Le courant part du pôle positif de la dynamo, passe par un conducteur métallique qui le fait arriver aux deux anodes isolées des deux premiers bains ; il traverse les deux premiers bains, passe par deux conducteurs qui relient les cathodes isolées des premiers bains avec les anodes isolées de deux autres bains, traverse les deux derniers bains et revient au pôle négatif de la dynamo par un conducteur relié aux deux cathodes isolées de ces derniers bains.

Les électrodes plongent dans une solution de sulfate de cuivre au dixième. En traversant les bains, le courant décompose la solution, désagrège les faces anodes et précipite le cuivre sur les faces cathodes, exactement comme cela a lieu dans le système Hugon.

La série des électrodes de chaque bain est couplée en tension, et c'est la solution cuivreuse du bain qui remplace les conducteurs métalliques pour opérer ce couplage. Comme il y a deux bains couplés en quantité, la moitié du courant fourni par la dynamo traverse chaque bain. Mais le nombre de bains et leur couplage

Fig. 28. — Dispositions des cuves système Hayden.



n'ont aucune influence sur le principe ; nous en avons représenté quatre pour montrer l'agencement général du système qui ne repose que sur *le couplage en tension de tous les électrodes d'un bain*. Il va sans dire que, dans la pratique, une installation d'affinage comporte toujours un beaucoup plus grand nombre de bacs. Les électrodes sont maintenues équidistantes à 3 ou 4 centimètres les unes des autres par des rainures en bois et ils reposent sur des tasseaux également en bois qui garnissent la partie inférieure des rainures. Il y a ainsi entre les électrodes et le fond des bacs

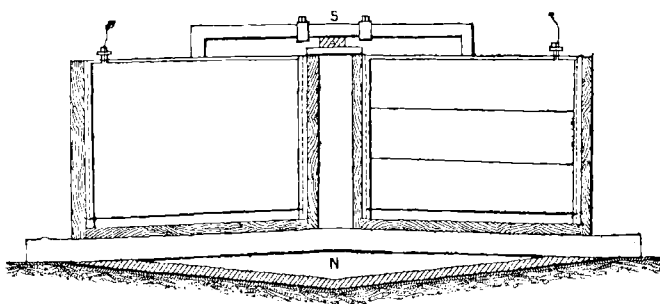


Fig. 29. — Cuves contiguës. Système Hayden.

un certain espace libre où viennent se loger les matières étrangères qui sont précipitées avec le cuivre.

Au lieu de plaques ayant presque la hauteur totale des bacs, l'inventeur indique qu'il peut les faire en plusieurs parties superposées (fig. 29).

Pour assurer la circulation du liquide dans les cuves électrolytiques, M. Hayden établit un bassin R à une hauteur déterminée, de manière à ce que le tuyau T, alimenté par ce bassin, passe au-dessus des bacs. Deux tuyaux transversaux S et S', branchés sur le tuyau principal T, amènent le liquide dans les quatre bacs, en avant des anodes isolées. Une pompe mue par le moteur élève la liqueur d'un réservoir au bassin R.

Un serpentin à vapeur, placé dans ce bassin, sert à chauffer la solution, si cela est utile. Des robinets placés sur les tuyaux transversaux S et S' permettent de régler à volonté l'écoulement de la solution dans les bacs.

L'écoulement du liquide ayant servi est obtenu au moyen de

siphons, V, V, V, V, qui plongent dans la solution, un peu en dessous des électrodes, et qui amènent le liquide dans le caniveau N, qui se déverse dans le réservoir inférieur où puise la pompe.

Par un dispositif spécial, qu'il est inutile de décrire ici, le siphon fonctionne également comme trop-plein, lorsque le niveau du liquide dépasse sa hauteur maximum.

Au lieu de couler simplement ses électrodes, M. Hayden les lamine ensuite et il considère que l'homogénéité du métal laminé est un précieux avantage : les plaques sont plus minces et elles se désagrègent beaucoup moins *mécaniquement* vers la fin de l'opération que des plaques fondues.

L'emploi d'électrodes laminées minces et homogènes présenterait aussi l'avantage de réduire le poids total du métal en traitement pour une production donnée.

En résumé, le procédé de M. Hayden a beaucoup de ressemblance avec celui de M. Hugon ; il reste à savoir s'il constitue un progrès sur ce dernier. C'est ce que nous allons examiner rapidement.

En Amérique, les usines, montées d'après ce système, ont principalement pour objet d'enlever l'argent contenu dans le cuivre brut ; mais les cuivres une fois traités sont loin d'être chimiquement purs ; ils contiennent encore assez d'argent et de fer pour qu'un deuxième traitement soit souvent rémunérateur.

Le régime du courant est d'environ 30 ampères par mètre carré ; la quantité de cuivre en bains pour une production d'une tonne par jour est de 160 tonnes.

Avant d'être électrolysé, le cuivre brut doit avoir reçu un premier degré d'affinage au four, dont la dépense est approximativement de 30 francs par tonne ; sans cela, il ne serait pas laminable. Le laminage coûte au moins 36 francs la tonne. Voilà donc une première dépense de 66 francs qui grève le traitement dès son début.

Vu la faible quantité de cuivre en solution, on peut estimer la chute de potentiel, d'une plaque à l'autre, de 0,20 à 0,25 de volt.

Pendant l'électrolyse, il se passe plusieurs faits qui diminuent la valeur des produits.

Les électrodes étant maintenues dans des rainures en bois, il

se forme sur ces rainures des excroissances de cuivre qu'il faut, de temps en temps, faire tomber, si l'on veut éviter les courts circuits entre les plaques. On se sert pour cela de baguettes en cuivre, et malgré l'adresse des hommes chargés de ce travail, il n'est guère possible d'éviter de troubler le liquide par les impuretés qui s'accumulent sur les faces anodes et qui se détachent partiellement avec les excroissances. Ce travail étant très fréquemment répété, les faces cathodes doivent se salir rapidement.

La circulation nous paraît également un peu défectueuse.

Le courant du liquide arrive en haut par une des extrémités d'une bêche, et il sort à l'autre extrémité par le bas. Tout le liquide est donc obligé de couler entre les plaques de haut en bas, puisque les côtés des électrodes sont jointifs dans leurs rainures. Les premiers rangs de plaques laissent passer tout le liquide, tandis que les autres n'en reçoivent pas; le renouvellement du liquide, dans ces derniers, ne s'opère donc que par différence de densité, créant ainsi, entre deux plaques consécutives, un courant ascendant et un courant descendant qui doivent encore fatalement amener les impuretés de la face anode sur la face cathode. Aux premiers rangs des plaques, l'inconvénient n'est pas moindre, car en changeant de direction, brusquement, le liquide crée des tourbillons qui amènent aussi des impuretés sur le cuivre des cathodes. L'électrolyte, ne contenant que très peu de cuivre, n'empêche pas suffisamment le dépôt des corps étrangers sur les cathodes.

Nous ne voudrions pas pousser notre analyse trop loin, mais nous ne pouvons pas cependant passer sous silence les imperfections qui apparaissent à première vue, dans certains détails de construction. Les rainures en bois, bien que paraffinées, doivent s'user rapidement sous l'influence combinée de l'acide et du courant électrique. Le garnissage des cuves est bien difficile à réaliser dans de bonnes conditions : si on garnit avec du plomb, une partie du courant passera par ce revêtement au lieu de passer par les plaques, d'où perte d'énergie; si l'on se contente de goudronner ou d'étancher avec de la gutta-percha ou un vernis quelconque, on ne pourra pas chauffer le liquide, puisque ces substances se ramollissent et coulent à une certaine température; si on ne met

aucune garniture en soignant la construction des bacs ou en imprégnant simplement le bois avec un corps gras, on tombe dans le même inconvénient.

Le bois, imprégné ou non, absorbe toujours, après un certain temps, assez d'acide pour conduire le courant et pour désagréger les fibres, surtout si le liquide est chauffé.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer pour le système Hugon, il est bien certain que les inconvénients du système américain diminuent petit à petit au fur et à mesure qu'on en fera de nouvelles applications. Nous les avons signalés sans en exagérer la portée, pour bien montrer aux affineurs les difficultés inhérentes aux procédés qui paraissent excellents de prime abord et qui, en pratique, ne donnent satisfaction, ni sous le rapport de la qualité, ni sous celui du prix de revient.

En résumé, le système américain est simple, il n'exige pas beaucoup d'emplacement ; mais il fournit des cuivres inférieurs aux bonnes marques européennes. Il peut convenir pour le traitement des cuivres, assez riches en argent pour que le fabricant n'ait en vue que d'en recueillir le plus possible, sans se préoccuper outre mesure de la qualité des cuivres électrolysés.

PROCÉDÉS ELMORE

M. Elmore fabrique directement avec le métal extrait de l'électrolyse des produits industriels : tubes, fils et tôles en cuivre chimiquement pur. En une seule opération, il purifie le métal, recueille les métaux précieux qu'il renfermait, et constitue des pièces ouvrées, entièrement terminées, d'excellente qualité.

Voici comment il procède pour les tubes :

Il fait tourner dans le bain de sulfate un mandrin cylindrique dont la surface est conductrice et sert de cathode ; autour de ce mandrin rayonnent des barres de cuivre formant l'anode. Le cuivre se dépose sur le mandrin et, en se déposant, il est soumis à l'action d'un petit compresseur en agate. Cette action a pour effet de transformer le dépôt cristallin grenu et peu consistant du cuivre électrolysé en un métal homogène plus ductile, plus

tenace et plus régulier d'épaisseur que s'il était étiré ou laminé par les procédés mécaniques les plus perfectionnés.

La figure 30 montre le dispositif adopté pour obtenir ce résultat.

L'anode est enlevée, mais il est facile de comprendre comment les barres de cuivre qui la composent sont disposées autour du mandrin.

Le compresseur est monté sur un chariot animé d'un mouvement de va-et-vient comme les chariots de machines à raboter. Les organes qui pressent sur le métal sont de petits galets en agate. Ces galets touchent successivement toutes les parties du

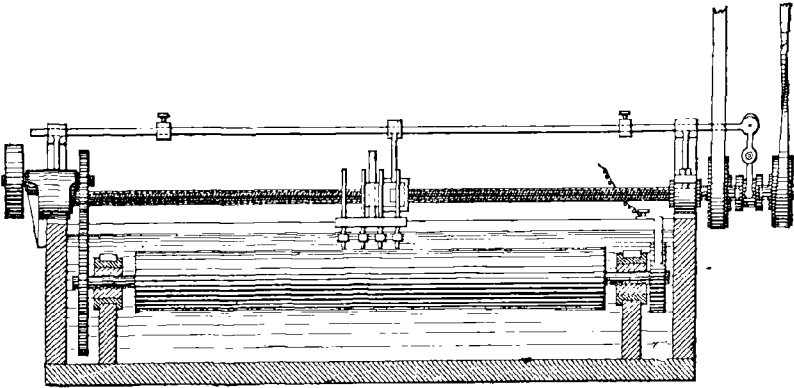


Fig. 30. — Fabrication des tubes et procédés Elmore.

dépôt. L'épaisseur du métal déposé entre deux passages des galets n'est que de 18 millièmes de millimètre.

Quand la couche a acquis l'épaisseur voulue, le tube est retiré du bain; on détache le mandrin, soit en le contractant avec de l'eau froide, soit en exposant le tube à l'action de la vapeur pour le dilater, soit en le faisant tourner et avancer entre trois galets dont l'action hélicoïdale a pour effet d'augmenter un peu le diamètre du tube.

M. Elmore qui faisait ses mandrins en plomb antimonieux saupoudré de poudre de bronze, emploie aujourd'hui des tubes creux en acier poli, montés sur une âme en bois. Ces tubes montés en cathodes commencent par tourner entre deux anodes en cuivre

dans une dissolution d'une partie de cyanure double de sodium et de potassium dans 20 parties d'eau. Au bout d'un quart d'heure le mandrin est recouvert d'une couche de cuivre; on le retire et on l'expose à l'air jusqu'à ce que cette couche se transforme en un dépôt d'oxyde de cuivre susceptible de recevoir une nouvelle couche de cuivre électrolysé n'ayant pas d'adhérence avec le mandrin. C'est cette dernière couche obtenue dans un bain de sulfate qui est soumise à la compression des galets en agate. Au lieu de barres rayonnantes, l'inventeur emploie maintenant pour les anodes une plaque de cuivre perforée, disposée un peu au-dessus du fond de la cuve et chargée de cuivre granulé, et de deux larges barres de cuivre reposant sur la plaque et placées chacune d'un côté du mandrin.

Le bain auquel M. Elmore donne la préférence est formé de 3 parties de sulfate de cuivre pour une partie d'acide sulfurique et 20 parties d'eau. Il ajoute de temps en temps un peu d'acide.

Pour obtenir des tôles, il se sert d'un mandrin d'assez grand diamètre, il coupe le tube suivant une de ses génératrices et il le développe petit à petit jusqu'à ce que la feuille soit plane.

Le fil est produit en découpant les tubes en un ruban sans fin qu'on passe ensuite, sans le recuire, dans un grand nombre de filières.

Le régime du courant peut atteindre le chiffre énorme de 180 ampères par mètre carré de cathodes, ce qui correspond à six fois le régime normal des affinages électrolytiques ordinaires. Cette grande densité électrique doit être attribuée à l'emploi des compresseurs en agate et à la quantité, relativement très grande, de solution de sulfate contenue dans le bain.

Il résulte d'expériences, faites en France et en Angleterre sur les cuivres obtenus par les procédés Elmore, qu'un fragment de tube ne s'est rompu que sous la charge de 50 kilogrammes par millimètre carré de section avec un allongement de 7,5 p. 100. Un fil passé, sans être recuit, dans 14 filières, a résisté à la charge de 56 kilogrammes par millimètre carré, avec un allongement de 3 p. 100

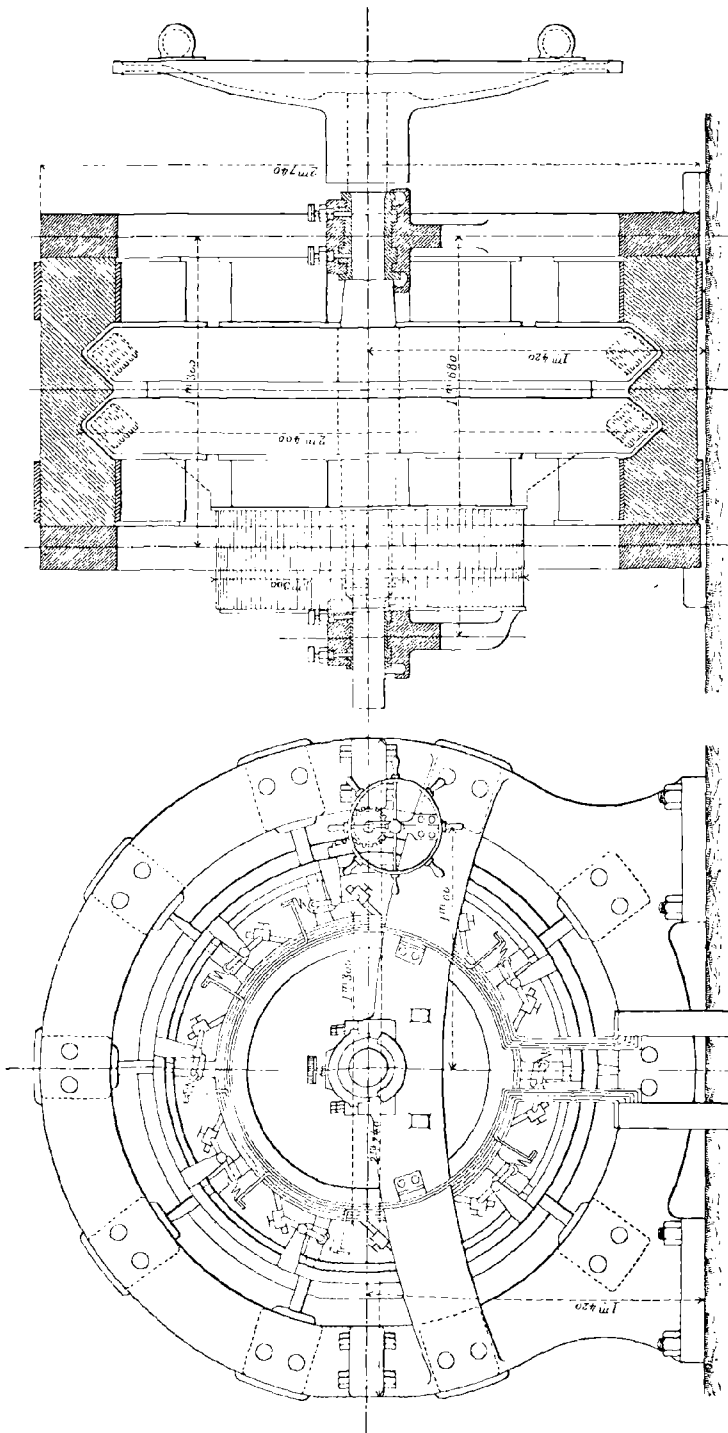


Fig. 31. — Dynamo, système Hillairet.

La conductibilité électrique de ces échantillons a été constatée égale à celle des cuivres des meilleures marques connues.

Le rapport de la limite d'élasticité à la tension de rupture a varié entre 61 et 82 p. 100.

Enfin les essais de martelage ont donné des résultats tout aussi remarquables.

En présence des qualités multiples du cuivre Elmore, il est bien difficile de critiquer les procédés qui le produisent. Certes, nous n'aimons guère tout cet attirail mécanique qui se meut dans un bain acidulé et nous craignons qu'il donne lieu à un entretien coûteux et à des arrêts fréquents. Nous sommes un peu effrayé des frais de premier établissement et des frais d'exploitation qu'entraînera la production quotidienne de quelques tonnes de cuivre. L'opération financière, en un mot, nous semble un tant soit peu compromise pour les premières usines qui se monteront. Mais nous espérons que l'industrie ne laissera jamais inappliqué un moyen si précieux d'avoir des cuivres ouvrés très supérieurs aux autres. Les critiques que nous avons formulées contre plusieurs autres systèmes, étaient surtout dirigées contre l'infériorité du métal obtenu ; ici nous sommes en présence d'un métal parfait et, comme nous mettons les questions de prix de revient au deuxième plan, nous plaçons le système Elmore parmi les meilleurs qui existent. L'emploi d'un galet en agate qui comprime et polit le cuivre au moment même où il se dépose, est, à notre avis, une idée géniale.

Usine de Dives. — Les procédés Elmore sont exploités en France dans une magnifique usine située à Dives (Calvados) et appartenant à la *Société Elmore Française* ; cette société est placée sous la haute direction de M. Secretan.

Nous n'avons aucun détail intéressant à publier sur l'outillage ni sur les moyens d'action de l'usine de Dives ; nous dirons seulement qu'elle est supérieurement installée, que ses produits sont fort remarquables et qu'elle emploie d'excellentes dynamos étudiées et construites par M. Hillairet.

Ces dynamos, que nous représentons page 269, ont une puissance de 200 000 watts (4 000 ampères sous 50 volts).

Leur vitesse est de 135 tours par minute.

L'induit est composé de deux anneaux Gramme couplés en quantité.

L'inducteur est à 10 pôles.

Il y a 50 balais : 5 par pôle.

Le poids total d'une dynamo est de 23 tonnes.

— — — — —

CHAPITRE XVI

PROCÉDÉS THOFEHRN POUR LE TRAITEMENT DU CUIVRE

Base des procédés. — M. Thofehrn emploie, à quelques variantes près, les mêmes dispositions générales que celles adoptées à Hambourg et à Biache; ses procédés, rationnels et méthodiques plus qu'originaux, constituent cependant, dans leur réunion et leur adaptation particulière, un système complet d'affinage, nouveau, efficace et économique.

Parmi les perfectionnements réalisés par M. Thofehrn nous citerons :

- 1° La disposition des bacs ;
- 2° La disposition des conducteurs ;
- 3° La composition, le chauffage, la circulation de l'électrolyte ;
- 4° La fabrication des anodes et des cathodes ;
- 5° Et l'oxydation des anodes et de l'électrolyte.

Nous allons examiner successivement ces divers points et nous donnerons ensuite quelques renseignements sur la marche générale du travail et sur les frais nécessités pour l'ensemble des opérations.

Bacs. — Dans la construction des bacs, M. Thofehrn exécute d'abord des compartiments solidaires en béton ou en bois de charpente.

Compartiments en béton. — En admettant 120 bains, il établit 12 séries de 10 bains, par exemple. Chaque série est constituée au moyen d'une semelle en béton avec rigole centrale, de deux murs longitudinaux de 1 mètre à 1,20 mètre de hauteur sur 12 centimètres

d'épaisseur, de deux murs transversaux extrêmes de même hauteur et de même épaisseur et de neuf cloisons doubles intermédiaires. Le tout forme dix compartiments ayant, suivant l'importance de l'usine, de 2 à 3 mètres de longueur.

Le fond et les côtés de chaque compartiment sont revêtus de bois ayant bouilli longtemps dans du goudron. Ce bois est séparé du béton par des chevrons posés sur le fond et des liteaux placés latéralement entre les murs et les planches. Une garniture intérieure en plomb de 1,75 millimètre d'épaisseur complète chaque bac.

Ce mode de construction permet à l'air de circuler autour des planches, et au liquide pouvant s'échapper par les fissures de la garniture de s'écouler par la rigole ménagée au milieu de la semelle du fond.

Toutes les surfaces de la maçonnerie en béton sont enduites d'un goudron spécial les garantissant absolument contre l'action corrosive du liquide.

Compartiments en bois. — Quand le béton est d'un prix élevé, il est remplacé par du bois. Les compartiments sont alors constitués par des longrines, des traverses et des montants verticaux assemblés solidement, puis garnis, comme dans le cas précédent, d'une chemise en planches et d'un revêtement en plomb.

La figure 32 donne une idée de la manière dont sont établis les compartiments en bois, et la figure 33 montre la section transversale de 2 séries de bacs contiguës. Les bacs de chaque série sont légèrement inclinés vers ceux de la suivante, et le caniveau est placé entre les deux séries. A la partie supérieure de l'entre-deux se trouve une petite passerelle sur laquelle circulent les ouvriers chargés du service des électrodes.

Dynamos. — Les dynamos sont établies sur la base d'une production normale d'un gramme par ampère, par heure et par bac. Ainsi, en admettant 100 bacs et une production totale de 2 400 kilogrammes en vingt-quatre heures, chaque bac devra fournir 1 000 grammes à l'heure, ce qui nécessitera un courant de 1 000 ampères.

La différence de potentiel aux bornes de la dynamo est naturel-

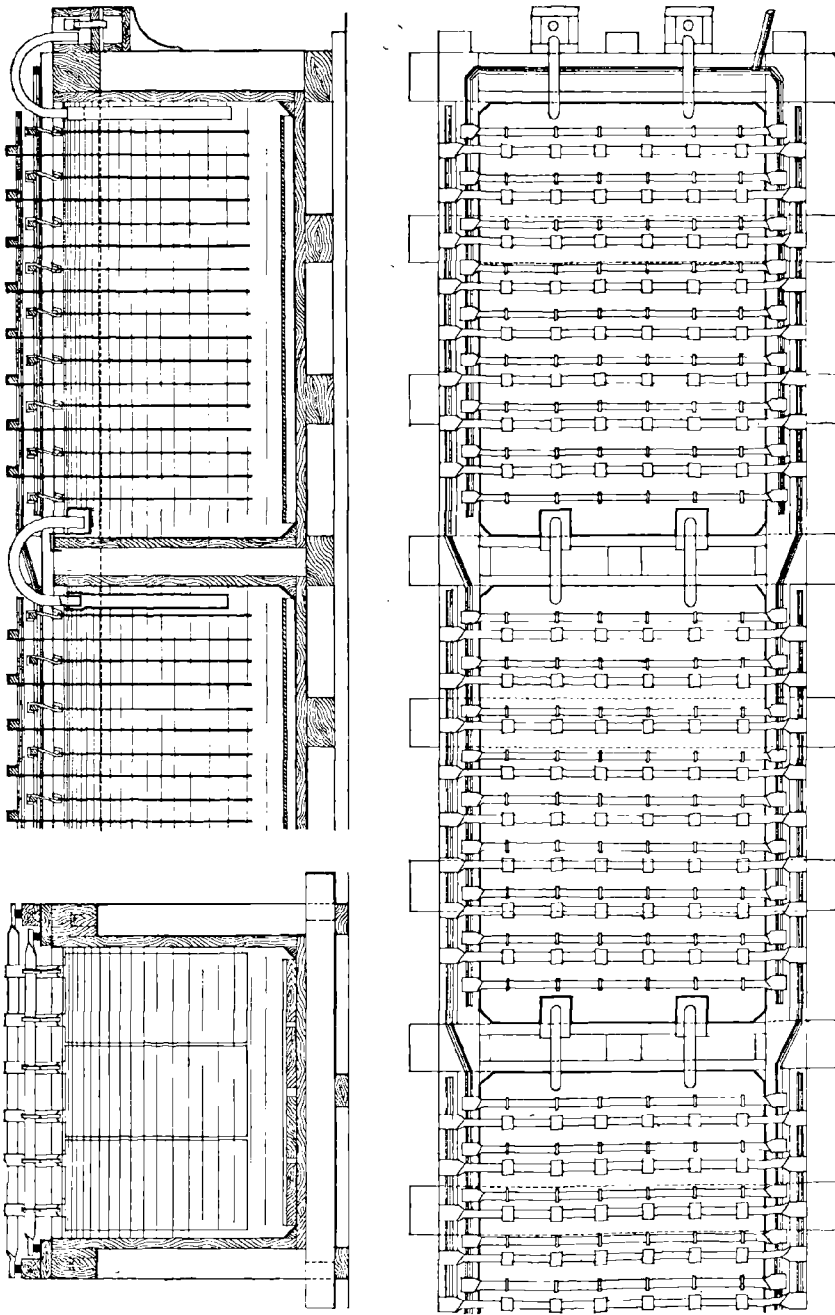


Fig. 32. — Disposition des cuves, système Thoferrn.

lement calculée pour vaincre les résistances de toutes les parties du circuit.

Dans les usines où l'on traite plusieurs tonnes de cuivre par jour, M. Thofehn établit ses bains de manière à ce que la chute de potentiel pendant la traversée d'un bac ne dépasse pas 0,15 volt, ce qui nécessite, pour 120 bacs, une différence de potentiel aux bornes de la dynamo d'environ 19 volts, en admettant que les conducteurs absorbent 5 p. 100 de l'énergie électrique.

Dans les petites usines où l'on électrolyse seulement de 100 à

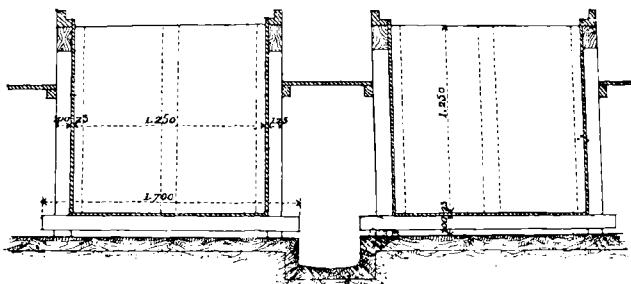


Fig. 33. — Cuves contiguës, système Thofehn.

600 kilogrammes de cuivre par jour, les électrodes ont beaucoup moins de surface, et la chute de potentiel, dans chaque bac, est d'environ 0,30 volt.

Enfin, pour les usines de moyenne importance, la chute de potentiel, de l'entrée à la sortie d'un bain, est comprise entre les deux limites précédentes, de 0,15 à 0,30 volt.

Conducteurs. — Les conducteurs sont calculés de manière à n'absorber en moyenne que 5 p. 100 de l'énergie totale. Dans des cas exceptionnels, lorsque l'affinerie est très éloignée de la salle des machines, on admet une perte maximum de 8 p. 100 dans l'ensemble des conducteurs : câbles principaux et conducteurs secondaires.

La section des câbles qui vont de la dynamo à la première rangée de bacs, doit être telle que chaque millimètre carré ne reçoive qu'un ampère. Les barres placées sur les bords des bacs n'ont besoin que d'une section moitié moindre puisqu'il faut deux barres

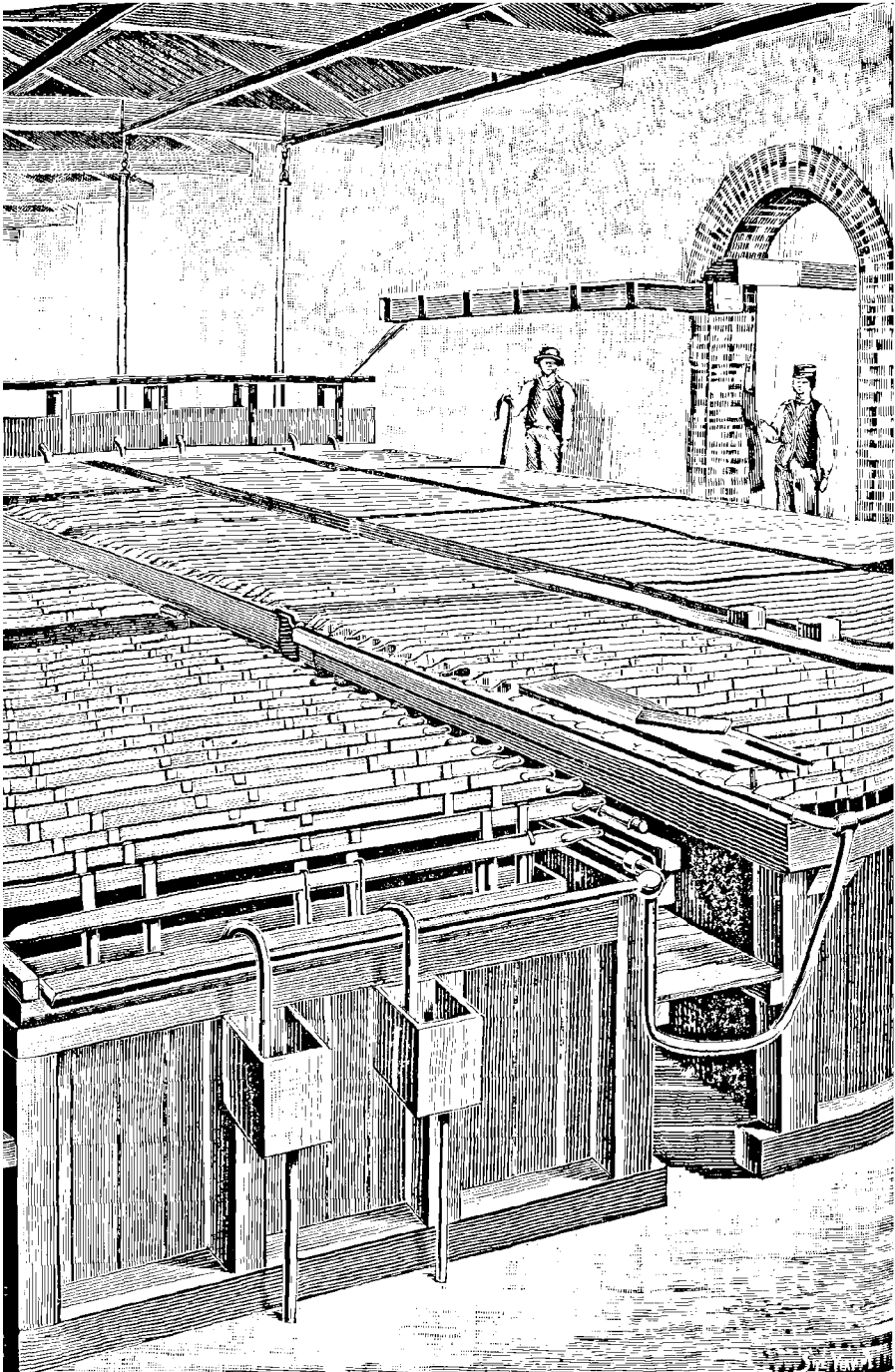


Fig. 34. — Disposition générale des bacs.

pour constituer un seul conducteur. Dans l'exemple précité, l'intensité prévue étant de 1 000 ampères, les câbles devront avoir 10 centimètres carrés et les barres 5 centimètres carrés de section.

Les barres sont disposées sur quatre rangs de longrines en bois placées latéralement (fig. 32), à droite et à gauche des bacs. Les deux longrines extérieures sont à un niveau un peu plus élevé que les deux autres, afin que les barres transversales qui portent les anodes ne reposent que sur deux barres et qu'il en soit de même pour celles qui portent les cathodes. Les barres qui amènent le courant aux anodes dans un bain amènent le courant aux cathodes dans le bain suivant. A cet effet, chaque barre a une longueur double de celle d'un bac et est coudée en son milieu pour passer d'un rang de longrines à l'autre. La même barre repose donc, dans sa première moitié, sur le cours de longrines placé à l'intérieur et, dans sa seconde moitié, sur le cours de longrines placé plus haut et à l'extérieur des bacs. Les séries de bacs sont couplées entre elles par des barres de forme spéciale.

Cette disposition présente l'avantage de pouvoir coupler tous les bacs en tension sans soudure ni raccord dans les conducteurs. Nous ne croyons pas qu'il existe une meilleure solution pour envoyer le même courant dans une série de bacs et pour permettre le montage rapide et l'entretien facile de toutes les parties qui constituent le matériel propre à l'affinage du cuivre.

Les barres transversales qui supportent les électrodes sont en fer ; elles sont couvertes à leur partie supérieure de bandelettes minces en cuivre. Ces barres ont, en général, une section de 0,04 mètre sur 0,03 mètre. La bandelette qui recouvre chaque barre est repliée sous les pattes d'appui (à chaque extrémité de la barre), pour que celle-ci ait des contacts *cuivre sur cuivre* avec les conducteurs.

Circulation du liquide. — La circulation du liquide est obtenue au moyen d'injecteurs, de pompes ou d'appareils analogues aux monte-jus en usage dans les sucreries.

Le liquide est continuellement élevé d'un bassin collecteur inférieur à un réservoir supérieur distributeur qui le verse dans

des caniveaux en communication avec le premier rang des séries de cuves.

Chaque cuve (fig. 32) est munie de deux siphons qui prennent le liquide à une certaine distance du fond pour l'amener à la partie supérieure de la cuve suivante. Les cuves successives sont placées en gradins; une différence de niveau de 0,02 mètre entre deux cuves ou de 0,20 mètre entre les dix cuves d'une série suffit pour assurer une bonne circulation.

Les dernières cuves de chaque série versent le liquide dans un petit canal d'où il se rend au bassin collecteur. C'est à ce même canal que vient aboutir le liquide provenant des fuites qui peuvent se déclarer dans le revêtement en plomb des cuves. Afin d'éviter le désamorçement des siphons, M. Thofehrn a établi, sous chacune des petites branches, une sorte de godet en plomb contenant un petit approvisionnement de liquide.

Pour une affinerie produisant une tonne de cuivre électro en vingt-quatre heures, il faut élever environ 10 mètres cubes de liquide par heure.

Epuration du liquide. — Pendant l'électrolyse, le liquide se charge d'une assez grande quantité d'impuretés qui pourraient entraver la bonne marche de l'opération si l'on n'y portait remède; et comme les moyens d'épuration ordinaires demandent trop de soins et de surveillance pour être confiés à de simples ouvriers, M. Thofehrn a cherché dans l'oxydation rationnelle du liquide un mode nouveau d'épuration continue et automatique.

Il a d'abord constaté par des expériences multiples que l'oxydation continue de la solution par l'air atmosphérique pouvait atteindre le but proposé, à la seule condition toutefois d'opérer sur des liquides chauffés à la température d'au moins 35 degrés centigrades. Puis, dans chaque cas particulier, il a établi un dispositif spécial pour envoyer un jet d'air à travers le liquide.

Quand il se sert de pompes pour élever le liquide et assurer sa circulation, il emploie un ventilateur pour oxyder le liquide au moment même où il tombe dans le bassin distributeur; quand il emploie un monte-jus, il relie l'échappement d'air de ce monte-jus avec le tuyau de décharge du bassin distributeur. L'oxydation qui

résulte d'une forte insufflation d'air est tellement énergique que l'on voit sur l'écume du liquide des taches rousses de fer peroxydé. Comme la plupart des sous-oxydes des autres métaux, ce fer peroxydé est pratiquement insoluble dans le liquide et il vient se déposer au fond du caniveau distributeur. Il est utile de donner d'assez grandes dimensions audit caniveau pour permettre le dépôt des impuretés et pour donner à l'écume le temps de se dissiper avant que la circulation s'en empare.

Chauffage du liquide. — Le chauffage du liquide est obtenu à très bon marché et souvent sans frais, soit au moyen des escar-

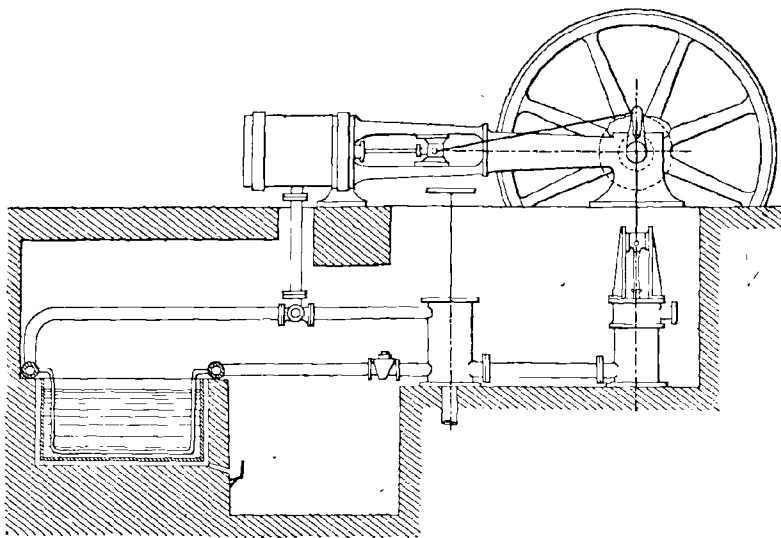


Fig. 35. — Chauffage du liquide.

billes provenant de la fonderie des anodes, soit au moyen de la vapeur d'échappement des machines motrices.

Quant on se sert d'escarbilles, on établit, sur un point du parcours du grand collecteur, un calorifère à circulation d'eau.

Quant on se sert de vapeur, on intercale (fig. 35) un serpentin en plomb dans la conduite de vapeur qui va de l'échappement de la machine motrice à son condenseur. A une petite distance du condenseur, on construit un réservoir en béton dont on garnit de plomb les parois. Ce réservoir est rempli de solution électroly-

tique. La vapeur est amenée par un tube horizontal qui s'embranché sur un tube transversal, lequel court dans toute la largeur du réservoir. De ce tube transversal partent un grand nombre d'autres tubes en U qui viennent garnir les côtés et le fond du réservoir et qui sont reliés, à l'aide de brides, avec un second tube transversal communiquant avec le bas du condenseur. Tous les tubes contenus dans le réservoir constituent une sorte de grille creuse dans laquelle circule la vapeur. Cette grille communique rapidement au liquide, grâce à la grande surface que présente l'ensemble de ses éléments, une température élevée.

En cas de fuite dans la garniture en plomb du réservoir, on a ménagé une petite rigole qui conduit le liquide dans une chambre latérale où il est recueilli.

Comme nous l'avons déjà dit, la température du liquide doit être constamment maintenue à 35 degrés centigrades. Dans quelques applications, M. Thofehn a conseillé d'augmenter un peu cette température et d'aller jusqu'à 40 degrés centigrades. Le résultat a été très satisfaisant, mais comme dans les grandes installations, il est difficile, surtout pendant les hivers rigoureux, de se maintenir régulièrement et économiquement à plus de 35 degrés, ce dernier chiffre doit être pris comme base dans les projets d'affineries de cuivre.

Anodes. — Le cuivre est fondu qualité par qualité séparément : les qualités pauvres passent d'abord par un cubilot (fig. 36) et les qualités riches, comme celles déjà passées au cubilot, sont fondues dans un four à réverbère de deux tonnes, permettant d'obtenir huit coulées de 1 500 kilogrammes de plaques en vingt-quatre heures. Ce four peut marcher à ce régime, à feu continu, pendant vingt jours. Quand il a fourni environ 240 tonnes d'anodes, il a besoin d'une réparation intérieure (l'autel, la sole et les piédroits de la voûte sont les parties qui souffrent le plus sous l'action corrosive du cuivre brut). A sa sortie du four à réverbère, le cuivre est oxydé grâce à une entrée d'air ménagée près de l'autel¹. Le

¹ Nous ne faisons qu'indiquer ici le moyen employé par M. Thofehn pour oxyder les anodes. Cette oxydation que beaucoup de chimistes ont cru impossible à réaliser, est obtenue facilement au degré voulu à l'aide de certaines précautions bien connues

cubilot et le four à réverbère produisant beaucoup plus qu'il n'est nécessaire à l'affinerie, fonctionnent seulement à chaque arrivage important de cuivre brut. Leur marche est réglée de manière à assurer toujours un stock d'anodes suffisant, sans que l'immobilisation du métal soit, de ce chef, trop importante.

Le service est assuré par trois ouvriers.

La consommation de houille est de 400 kilos par tonne de cuivre fondu.

Nous représentons, figure 37, une vue générale d'une fonderie d'anodes.

Le métal sort par un trou de coulée placé sur l'un des longs côtés du four; un train Decauville, chargé de lingotières plates, ouvertes et contiguës, reçoit le cuivre en fusion. Les lingotières présentent ainsi une surface sans fin qui permet de couler à jet continu en faisant cheminer le train devant le trou de coulée à l'aide d'un treuil. Les trois ouvriers sont représentés à leurs postes respectifs; le premier surveille la coulée, le second étend le cuivre dans les moules pour assurer aux plaques une épaisseur régulière, et le troisième manœuvre le treuil qui déplace le train.

Chaque anode est munie à sa partie supérieure de deux pattes des spécialistes. La principale de ces précautions consiste à obtenir une flamme très oxydante près de l'autel du four.

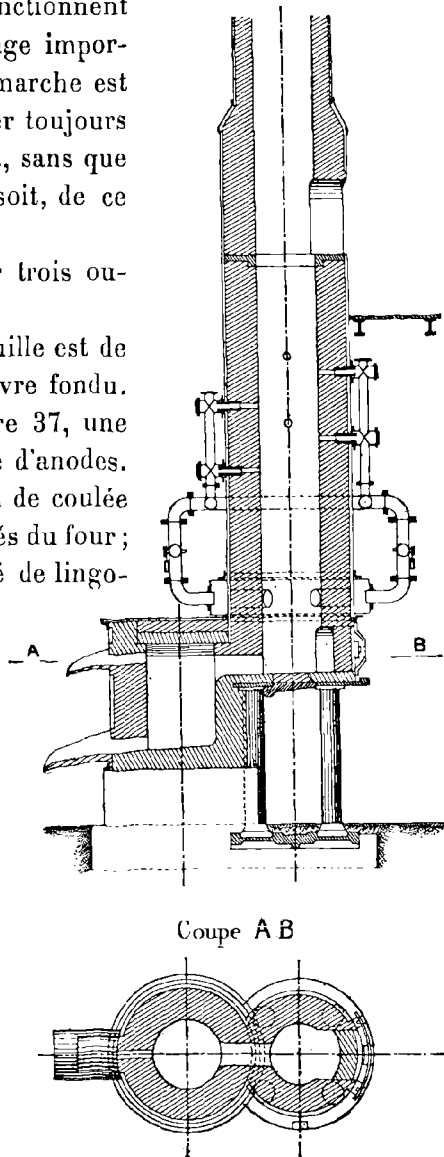


Fig. 36. — Cubilot pour anodes.

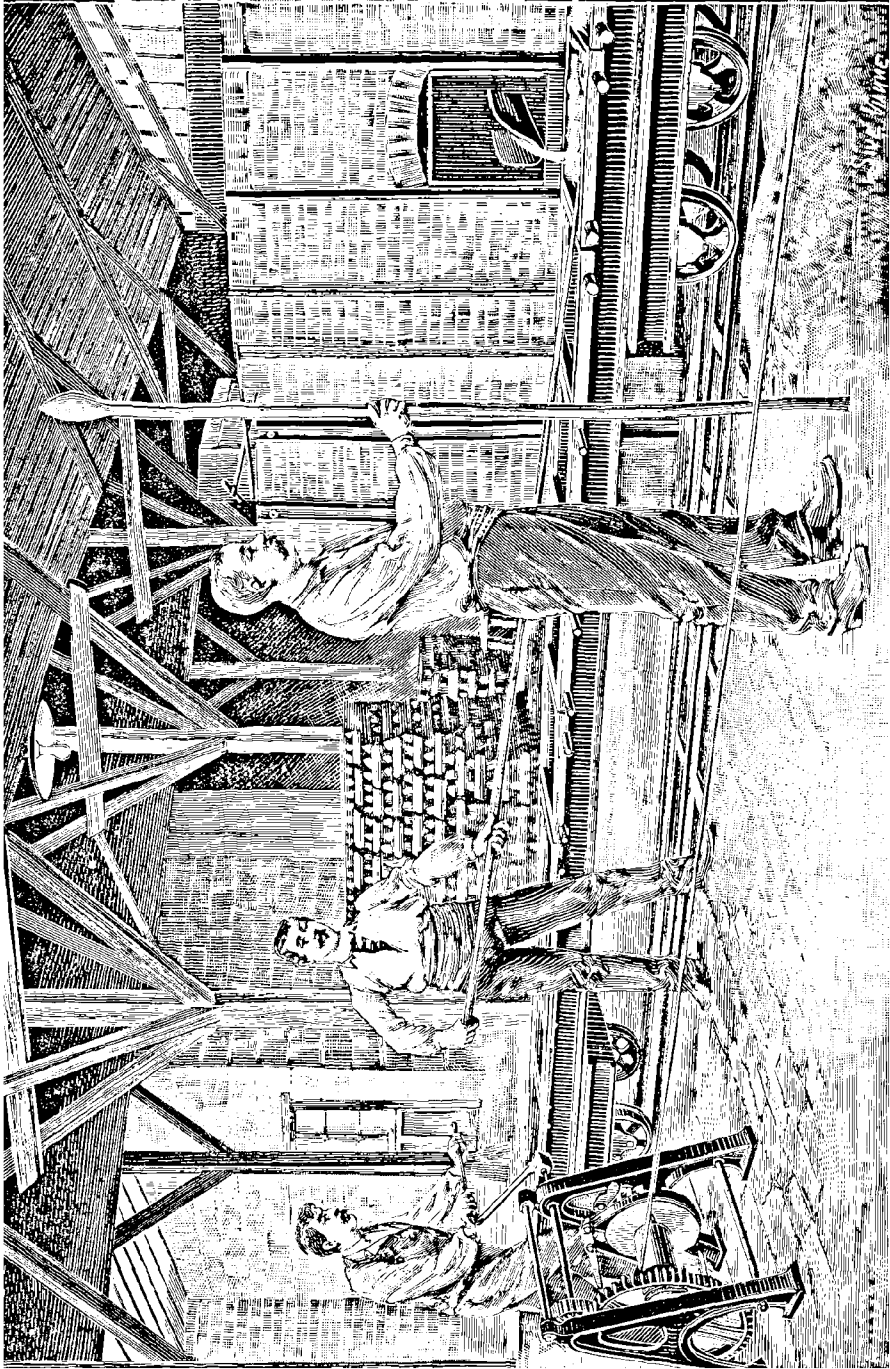


Fig. 37. — Fonderie d'anodes.

minces venues de fonte. Ces pattes sont percées et servent à suspendre les anodes dans les bains ; elles sont renforcées à la base et maintenues constamment en dehors du liquide, ce qui les empêche de se détériorer et de laisser tomber les anodes au fond du bain.

Ce détail a son importance, car l'emploi des pattes diminue les frais de surveillance et évite le remplacement des crochets qui, sans cela, se corrodent rapidement malgré les enduits dont on peut les revêtir. Il est certain que, si l'on faisait des plaques suffisamment grandes avec de fortes pattes s'appuyant directement sur les conducteurs principaux, on supprimerait toutes les traverses et tous les crochets de suspension ; mais les grandes électrodes, occupant la presque totalité de la largeur du bain, gênent singulièrement la circulation du liquide, d'où entraînement des poussières de l'anode sur la cathode. Il est d'ailleurs bien difficile de couler de grandes plaques assez minces et leur introduction dans le traitement augmenterait certainement le poids du métal contenu dans les bacs, et par suite le capital immobilisé dans l'usine.

Nous avons dit tout à l'heure que le cuivre était oxydé avant sa sortie du four à réverbère ; comme cette oxydation joue un grand rôle dans l'affinage, il est utile d'en expliquer les effets.

Tout d'abord, nous ferons remarquer qu'elle augmente beaucoup la solubilité du cuivre. Il est vrai qu'elle augmente aussi la solubilité des métaux alliés au cuivre et des autres impuretés contenues dans les anodes ; mais on peut supprimer cet inconvénient en débarrassant successivement l'électrolyte de tous les autres corps étrangers qui s'y précipitent. Pour cela, on s'arrange de manière à obtenir constamment une grande quantité d'oxygène libre dans le bain. Cet oxygène, par l'action du courant, s'accumule près de l'anode et oxyde ou peroxyde les impuretés, métaux ou sels, au fur et à mesure qu'ils se forment et les réduit ainsi à une combinaison pratiquement insoluble dans le bain.

Le produit de l'oxydation forme sur l'anode une petite couche de boue adhérente qui coule lentement le long des parois et tombe au fond du bac sans se mélanger au liquide. Cette boue, en raison de l'immobilité de la zone neutre de l'électrolyte qui la

recouvre¹, n'est soumise à aucune influence chimique ou mécanique.

Si l'oxydation du liquide n'est pas suffisante, une partie seulement des impuretés métalliques et de leurs sels est amenée directement à une combinaison insoluble ; le reste emprunte l'oxygène nécessaire au liquide lui-même.

Cette action a lieu à travers tout l'espace compris entre les électrodes ; la *poussière* produite se dépose partout, sur l'anode comme sur la cathode et le fond du bac. Le cuivre produit dans de telles circonstances est forcément sali. Les impuretés, sous forme de sels, qui s'accumulent dans les bacs gênent le travail électrolytique et nécessitent ensuite une épuration complète du liquide.

Régime. — M. Thofehn, dans ses premières installations, conseillait de ne pas dépasser le régime de 30 ampères ; mais depuis qu'il est parvenu à se rendre maître de l'opération en régularisant le degré d'oxydation des anodes et de l'électrolyte, il a adopté le régime de 50 ampères et, dans certaines applications, il a même poussé, avec succès, ce régime à 60 ampères.

Nous croyons que les affineurs feront bien actuellement de s'en tenir à 50 ampères par mètre carré de cathodes, et encore de n'employer ce régime que lorsque toutes les précautions indiquées par M. Thofehn auront été soigneusement prises dans leurs usines.

Composition de l'électrolyte. — La solution contenue dans les bains varie de composition avec le cuivre à électrolyser et avec le régime adopté.

Pour les cuivres bruts d'une teneur de 92 à 98 p. 100, et avec un régime de 30 ampères, le liquide devra être formé de :

Sulfate de cuivre.	150 parties en poids.
Acide sulfurique	50 —
Eau.	800 —

¹ La zone neutre est formée par l'épaisseur de la couche du liquide qui se trouve entre le bord inférieur de l'anode et le fond du bac. Cette couche n'est pas soumise à la circulation et n'est traversée par aucun courant électrique. Les boues cuivreuses qui s'y trouvent sont donc à l'abri de toute attaque, chimique, électrique ou mécanique.

Pour les cuivres bruts, avec des anodes oxydées et un régime de 50 ampères, il faudra augmenter un peu la proportion de sulfate et d'acide libre et prendre :

Sulfate de cuivre.	200 parties en poids.
Acide sulfurique	55 —
Eau.	745 —

Enfin, pour les cuivres sortant du convertisseur, avec une teneur de 98 à 99 p. 100, puis convenablement oxydés, le régime pourra s'élever à 60 ampères, et le liquide aura la composition suivante :

Sulfate de cuivre.	250 parties en poids.
Acide sulfurique	60 —
Eau.	690 —

Fabrication directe du sulfate. — En général, le sulfate de cuivre n'est pas acheté au dehors ; il est fabriqué dans l'usine même, au début de la mise en route de l'électrolyse.

Le sulfate de cuivre du commerce contenant environ 40 p. 100 en poids d'acide sulfurique à 66 degrés, on commence par mettre dans les bains un liquide composé de 110 parties d'acide sulfurique et de 890 parties d'eau en poids ; et dans une installation fonctionnant normalement avec 500 ampères, par exemple, on envoie un courant de 100 ampères jusqu'à ce que la composition du liquide soit celle que nous avons indiquée ci-dessus.

On conçoit que le régime préalable de 100 ampères dépose cinq fois moins de cuivre que le régime normal, et comme le cuivre oxydé se dissout facilement dans un bain très acidulé, le liquide s'enrichit rapidement en sulfate de cuivre. Ce sulfate de cuivre formé aux dépens des anodes est d'excellente qualité et d'un prix de revient très modéré.

Marche du travail. — La marche du travail est réglée comme suit :

Une équipe d'ouvriers est chargée exclusivement du garnissage des cuves et de l'enlèvement du cuivre produit. Après avoir mis en court circuit les conducteurs de la bêche à vider, ces ouvriers commencent par sortir à la main les plaques de cuivre électro-

lysées et ils les transportent au magasin en ayant soin de les faire passer préalablement dans un bassin de lavage à eau courante, puis égoutter. Ils relient ensuite les deux bacs voisins par un siphon, pour isoler de la circulation le bac sur lequel ils opèrent ; et, au moyen d'un autre siphon, ils vident le liquide de ce bac dans le canal de décharge qui conduit au bassin collecteur.

Ce travail terminé, ils retirent les anodes ; les plaques qui sont encore en bon état de conservation sont distribuées dans les autres bacs, pour remplacer celles qui se sont usées prématurément ; le reste est enlevé et porté dans une cuve en bois munie d'un pont. Les débris de plaques sont rapidement brossés à l'eau, pour enlever la boue dont ils sont couverts, et ils sont ensuite entassés, pour être remis plus tard dans le four à anodes. La quantité de ces débris atteint 8 à 10 p. 100 du poids total du cuivre brut placé dans le bain.

Le bac privé de cuivre et de liquide ne contient alors plus que des boues. Ces boues sont enlevées et portées sur des filtres en grès, de 300 litres de capacité, en attendant leur traitement spécial.

Les ouvriers regarnissent le bac de cathodes et d'anodes en ayant bien soin de nettoyer tous les contacts des traverses avec les conducteurs, et des crochets avec les traverses ; puis ils rétablissent la circulation du liquide et remettent le bac dans le circuit électrique, dès qu'il est rempli. Il suffit, pour cette dernière opération, de supprimer le court circuit établi au début du travail.

Deux hommes suffisent pour toutes les mains-d'œuvre d'une usine ayant 120 bacs et produisant de 400 à 500 tonnes de cuivre par an ; ils renouvellent complètement trois bacs en deux jours. En admettant que ces hommes ne travaillent pas le dimanche, ils opèrent sur 9 bacs par semaine, et, comme il existe 120 bacs dans l'affinerie, il leur faut treize semaines et demie, un peu plus de trois mois, pour un renouvellement complet. Il est d'ailleurs facile de régler le travail pour lui assurer une durée exacte de trois mois, sans fatiguer les deux hommes, surtout lorsqu'ils sont bien au courant de toutes les manœuvres à opérer. Dans les cas pressés, 73 jours suffisent même. On met, au besoin, un ouvrier

supplémentaire, et rien dans la marche normale, ni dans la pureté du métal n'est troublé par cette production rapide.

Si l'usine produit de 750 à 1 000 tonnes de cuivre par an, il faut deux équipes de deux hommes, et en admettant que le nombre de bacs soit encore de 120, leur renouvellement complet exige de trente-cinq à cinquante jours avec le régime intensif.

Tout ce qui précède se rapporte à la marche régulière d'une usine en pleine production ; mais dans les débuts de la mise en route, il faut prendre certaines dispositions pour arriver à garnir les cuves sans interruption et à n'employer que deux ou quatre ouvriers pour assurer ce service. Il est clair que si l'on installait d'abord les 120 bains avec l'ensemble des électrodes et si l'on envoyait tout de suite le courant maximum dans ces bains, toutes les anodes seraient à remplacer presque en même temps, ce qui nécessiterait un plus grand nombre d'ouvriers.

Pour établir un roulement convenable, il est utile de fondre les premières anodes avec des épaisseurs différentes, de les peser exactement avant leur mise au bain, de ne mettre en action, pendant quelques jours, qu'un certain nombre de bains, et enfin de retirer des bains, durant la première période, un assez grand nombre de plaques non complètement dissoutes. Un directeur intelligent pourra combiner ces opérations de début avec celle de la formation du sulfate de cuivre, pour arriver le plus rapidement possible à un fonctionnement normal.

C'est surtout pendant cette période qu'il faut analyser le cuivre électro produit et le remettre à la fonte sans la moindre hésitation s'il n'est pas d'excellente qualité, rien n'étant plus difficile que d'établir une bonne marque sur le marché des cuivres quand on a fait quelques livraisons de qualité inférieure.

Traitement des boues. — Les boues ont une composition très variable à cause des grandes différences qui existent dans la qualité des cuivres soumis à l'électrolyse. Elles contiennent notamment du soufre à l'état libre, puis du fer, du plomb, de l'arsenic et de l'étain à l'état d'oxydes et de sous-oxydes, et enfin du cuivre métallique et de l'argent. La quantité de cuivre métallique est souvent de 25 p. 100 et la quantité d'argent de 4 à 6 p. 100.

Après une assez longue exposition à l'air, les boues sont fondues pour les débarrasser de la plupart des oxydes métalliques autres que ceux de cuivre et d'argent. On se sert à cet effet d'un petit four de raffinage, garni intérieurement de charbon magnésien, qui n'est attaqué ni par la chaleur ni par l'action corrosive des scories.

La fusion produit une matte contenant jusqu'à 80 p. 100 de cuivre et 15 p. 100 d'argent. Cette matte est coulée en plaques et soumise au traitement électrolytique dans des cuves spéciales séparées des 120 bacs, mais traversées par le même liquide et le même courant. Le cuivre obtenu est ajouté à celui qui sort des bacs et les boues résultant de l'opération sont assez riches en argent pour être traitées par l'acide sulfurique concentré.

Prix de revient. — Le prix de revient étant, après la qualité, le principal élément de la question d'affinage, nous allons examiner en détail les frais qui le constituent.

Pour fixer les idées, nous supposerons une usine établie sur les bords de la Seine, aux environs de Paris, possédant 120 bacs et produisant annuellement de 750 à 1 000 tonnes de cuivre électro. Cherchons d'abord la quantité de cuivre immobilisée dans les bacs :

Anodes. — Chaque ligne d'anodes se composera, par exemple, de deux plaques :

Longueur d'une plaque	0 ^m ,60
Largeur d'une plaque.	0 ^m ,60
Épaisseur maximum.	0 ^m ,02
Poids maximum d'une plaque	60 kilogrammes.
Poids d'une anode.	120 —
Nombre d'anodes par bac	13 —
Nombre total d'anodes pour les 120 bacs	1 560 —
Poids total des anodes.	187,2 tonnes.
Surface totale d'une anode.	1,50 mètre carré.
Surface totale des anodes dans un bac	19,50 mètres carrés.

Le poids total des anodes, augmenté du poids des pattes d'attache venues de fonte, peut être évalué, très approximativement, à 190 tonnes.

Cathodes.

Longueur d'une feuille.	0 ^m ,60
Largeur	0 ^m ,20
Epaisseur.	0 ^m ,0002
Poids d'une feuille.	184 grammes.
Nombre de feuilles par cathode.	6
Nombre de cathodes par bain	14
Nombre total des feuilles	10 080
Poids total des cathodes.	1 855 kilogrammes.
Surface active d'une feuille	0,216 mètre carré.
Surface totale des cathodes.	2 180 mètres carrés.

Les bandelettes qui supportent les cathodes augmentent leur poids d'environ 10 p. 100, de sorte que le métal immobilisé dans les cathodes est d'environ 2 tonnes.

Le régime de 50 ampères par mètre carré de cathodes exigerait un courant de 1 090 ampères; mais comme il arrive fréquemment dans la fabrication des cathodes que les dimensions ne sont pas rigoureusement observées, on fera bien de n'envoyer dans les bains qu'un courant maximum de 1 000 ampères.

Ce courant déposera 1 kilogramme de cuivre électro par heure et par bain, c'est-à-dire 2 880 kilogrammes par vingt-quatre heures pour les 120 bains. Pour nous tenir dans des données tout à fait pratiques, nous admettrons comme production quotidienne moyenne deux tonnes et demie.

FRAIS D'INSTALLATION

Terrain 1 500 mètres carrés à 15 francs le mq.	22 500	
Bâtiment principal 900 mq. à 30 francs le mq	27 000	} 57 000
Logement du gardien, laboratoire et clôtures.	20 000	
Cheminée	4 000	
Aménagements divers	6 000	
Machine et chaudière de 45 chevaux.	30 000	} 107 000
Bacs — charpente	4 000	
— — garniture en bois	5 000	
— — revêtement en plomb	10 000	
Dynamos et instruments de mesure.	12 000	} 107 000
Conducteurs.	12 000	
Fours à anodes	6 000	
Installation de l'éclairage électrique.	3 000	
Appareil élévatoire, tuyaux, filtres, etc.	5 000	
Dépenses diverses de premier établissement	20 000	
Total des frais d'installation	186 500 francs.	

ÉLECTROLYSE.

APPROVISIONNEMENTS

Cuivre dans les cuves, 190 tonnes à 1 350 francs la tonne	256 500	} 420 000
Cuivre brut en stock 100 tonnes à 1 350 francs la tonne	133 000	
Charbon et approvisionnements divers.	28 500	
Total des approvisionnements.	420 000	
Installation		186 500
Capital total immobilisé		<u>606 500 francs.</u>

FRAIS D'EXPLOITATION

Fonte des anodes, charbon	8 000	} 11 500
Main-d'œuvre	2 000	
Entretien	1 500	
Fabrication des cathodes à 0 fr. 50 le kilogramme		6 550
Service des bacs, main-d'œuvre		6 000
Force motrice, charbon, huile, entretien		12 000
Frais généraux divers.		10 000
Total des frais d'exploitation		<u>46 050 francs.</u>

Récapitulation. — Les dépenses annuelles pour une production moyenne de 900 tonnes se repartissent de la manière suivante :

Frais d'exploitation.		43 000
Intérêt de l'achat du terrain	4 125	} 30 325
Intérêt des frais d'installation.	8 200	
Intérêt du cuivre en bacs.	12 823	
Intérêt du cuivre en stock	6 750	
Intérêt des approvisionnements divers.	1 425	
Amortissement des bâtiments 5 p. 100.	1 125	} 11 825
Amortissement du matériel 10 p. 100	10 700	
Total des dépenses annuelles.		<u>88 200 francs.</u>

Le prix d'une tonne de cuivre électro obtenue par les procédés Thofehr revient donc à :

$$\frac{88\ 200}{900} = 98 \text{ francs.}$$

Cette somme se décompose ainsi :

Exploitation	}	Fonte des anodes	12,78	} 51,18
		Fabrication des cathodes.	7,28	
		Services des bacs	6,67	
		Force motrice.	13,34	
		Frais généraux d'usine	11,11	
		<i>A reporter.</i>		<u>51,18 francs.</u>

	<i>Report.</i>	51,18
Intérêts et amortissements	Terrain (intérêt 5 p. 100).	1,23
	Frais d'installation.	9,11
	Cuivre en bacs.	14,25
	Cuivre en stock	7,50
	Approvisionnements divers	1,58
	Amortissement du matériel et bâtiments.	13,13
Total égal.		98,00 francs.

Dans la plupart des affineries de cuivre, on retire des boues une quantité d'argent qui varie entre 300 à 500 grammes par tonne de cuivre produit. A 150 francs le kilogramme, ce métal procure une recette de 45 à 74 francs par tonne qui réduit considérablement la dépense de l'électrolyse.

M. Ponthière, dans son traité d'électro-métallurgie (édition 1891), évalue le traitement électrolytique du cuivre à 183 fr. 50 la tonne, et répartit la dépense de la manière suivante :

Charbon et graisse	23
Main-d'œuvre.	34
Frais généraux	40
Entretien et amortissement	24,75
Intérêt du capital (terrain compris)	26,25
Intérêt du cuivre immobilisé.	35,50
Total	183,50

Il est juste d'ajouter que les calculs de M. Ponthière sont basés sur une fabrication de 300 tonnes par an, et qu'en triplant la production on peut réaliser une économie d'environ 20 p. 100, ce qui ramènerait les évaluations précédentes à environ 146 francs la tonne, savoir :

Exploitation	79 francs
Intérêt et amortissement.	69 —

Les procédés Thofehn procurent donc une économie d'environ 27 francs par tonne sur l'exploitation et de 33 francs sur l'amortissement et l'intérêt des capitaux immobilisés.

La première partie de ces bénéfices est principalement due à l'organisation générale de l'affinerie, à la marche rationnelle de toutes les opérations; la seconde partie doit être presque entièrement attribuée à l'élévation exceptionnelle du régime que permet seule l'oxydation normale du liquide et des anodes.

CHAPITRE XVII

AFFINERIES DE CUIVRE DE PONT-DE-CHÉRU, D'ÉGUILLES ET DE LYON

Parmi les affineries électrolytiques françaises dont l'installation a été confiée à M. Thofehn, nous citerons :

1° Celle de Pont-de-Chéru (Isère), appartenant à M. Grammont. (Cette usine fonctionne normalement depuis trois ans);

2° Celle d'Eguilles (Vaucluse), appartenant à la Société des cuivres de France, dont une partie seulement est en exploitation;

3° Celle de MM. Richard, Radisson et C^{ie} à Lyon, actuellement en cours de montage.

AFFINERIE DE PONT-DE-CHÉRU

En créant une affinerie de cuivre, M. Grammont a eu pour principal but d'alimenter sa tréfilerie pour traits et lamés fins dorés et argentés. On sait que, pour cette industrie, il est indispensable d'employer du cuivre de première qualité. Les cuivres irréguliers causent des pertes de temps et de matériel provenant de la rupture des fils à leur passage dans les filières, et, plus tard dans leur emploi au tissage et au guimpage.

L'affinerie de Pont-de-Chéru approvisionne également une fabrique de câbles conducteurs qui livre couramment à la télégraphie et à l'industrie électrique des cuivres ayant 100 p. 100 de conductibilité après tréfilage en fil recuit et 98 p. 100 en fil cru. (Ces derniers sont surtout destinés aux lignes aériennes.)

On comprendra l'importance de la pureté et de la régularité

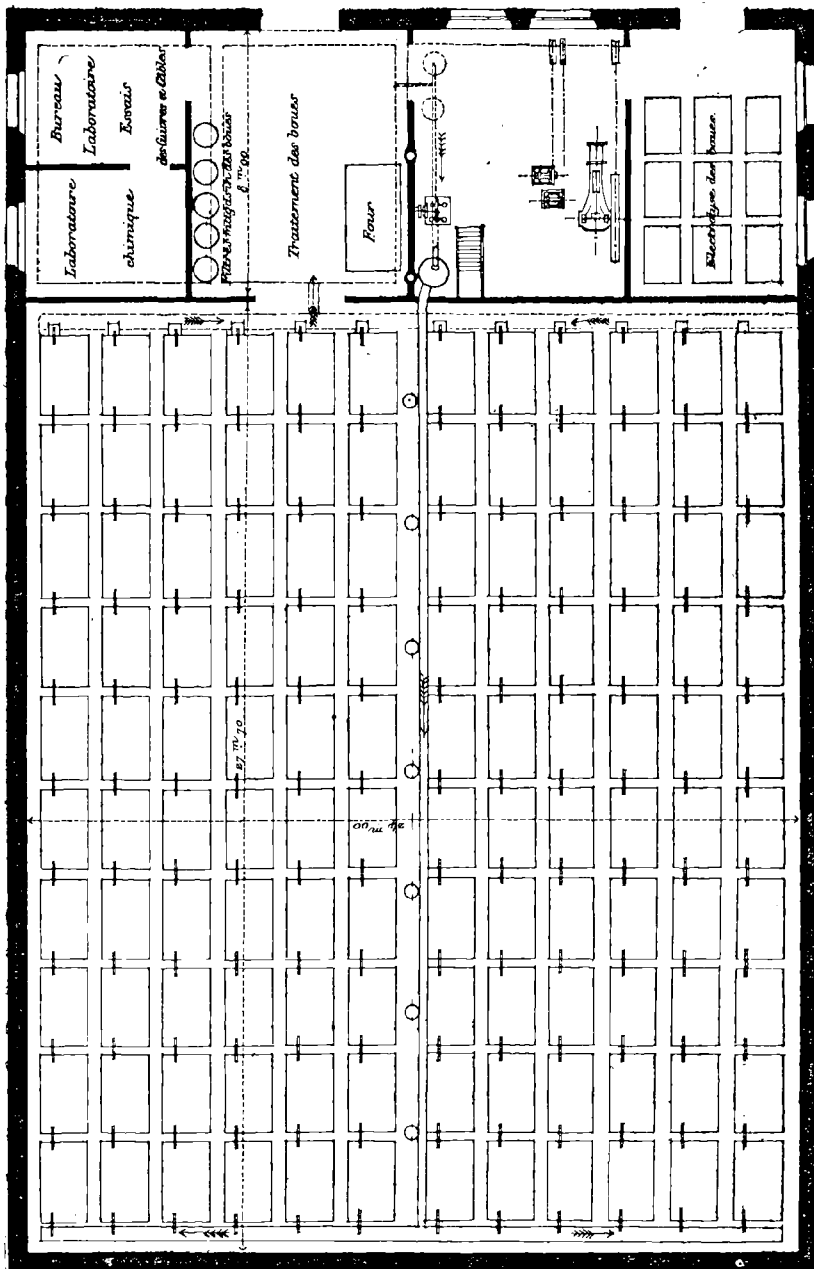


Fig. 38. — Affinerie de Pont-de-Chéry.

du métal sortant du bain d'affinage quand on saura que des lingots de 0,09 mètre de diamètre, descendus, par un laminage à chaud, à 0,03 mètre, passent, après avoir été tournés sommairement, pour être débarrassés de leur couche d'oxyde et dépaillés du premier laminage, d'abord au banc à étirer et ensuite dans des filières sans fin jusqu'aux plus petits numéros, lesquels correspondent à 100 000 mètres au kilogramme ; et, tout cela, sans aucun recuit.

L'affinerie de Pont-de-Chéruy est alimentée par des cuivres du Japon et du Chili, auxquels on additionne des riblons de cuivre rouge, de bronze, de laiton, etc... Le tout est traité en même temps, bien que la teneur en cuivre varie de 60 à 93 p. 100. On prend seulement la précaution de mettre autant que possible des qualités similaires dans les mêmes baigns, qui sont d'ailleurs tous parcourus par le même courant électrique et par le même liquide acidulé.

Les bacs sont au nombre de 120 disposés sur 12 rangs, comme l'indique la figure 38. Ils sont construits en béton et munis d'un revêtement en planches et d'une garniture en plomb.

L'électrolyte est composé de 150 parties de sulfate, 50 parties d'acide libre et de 800 parties d'eau. Sa circulation est obtenue au moyen de deux monte-jus placés en contre-bas d'un bassin collecteur B (fig. 39). Ces monte-jus sont munis de clapets en caoutchouc pour l'entrée et la sortie du liquide, et d'un jeu de robinets pour la distribution de l'air comprimé.

Les robinets sont actionnés par un jeu d'engrenages fixés sur un bâti et recevant le mouvement d'un petit moteur électrique installé sur une dérivation de la dynamo génératrice. Le liquide est chauffé à 35 degrés centigrades par la vapeur d'échappement de la machine motrice, et son épuration a lieu par un jet d'air provenant de l'échappement des appareils élévatoires.

Le régime adopté est de 30 ampères par mètre carré. Il pourrait être facilement porté à 50 ampères, puisque les anodes et les baigns sont oxydés.

Les électrodes sont fabriquées suivant la méthode décrite précédemment. Leur surface totale active est, par baign, de 18 mètres carrés pour les anodes et de 20 mètres carrés pour les cathodes.

Le poids total des anodes dans les baigns est de 160 tonnes.

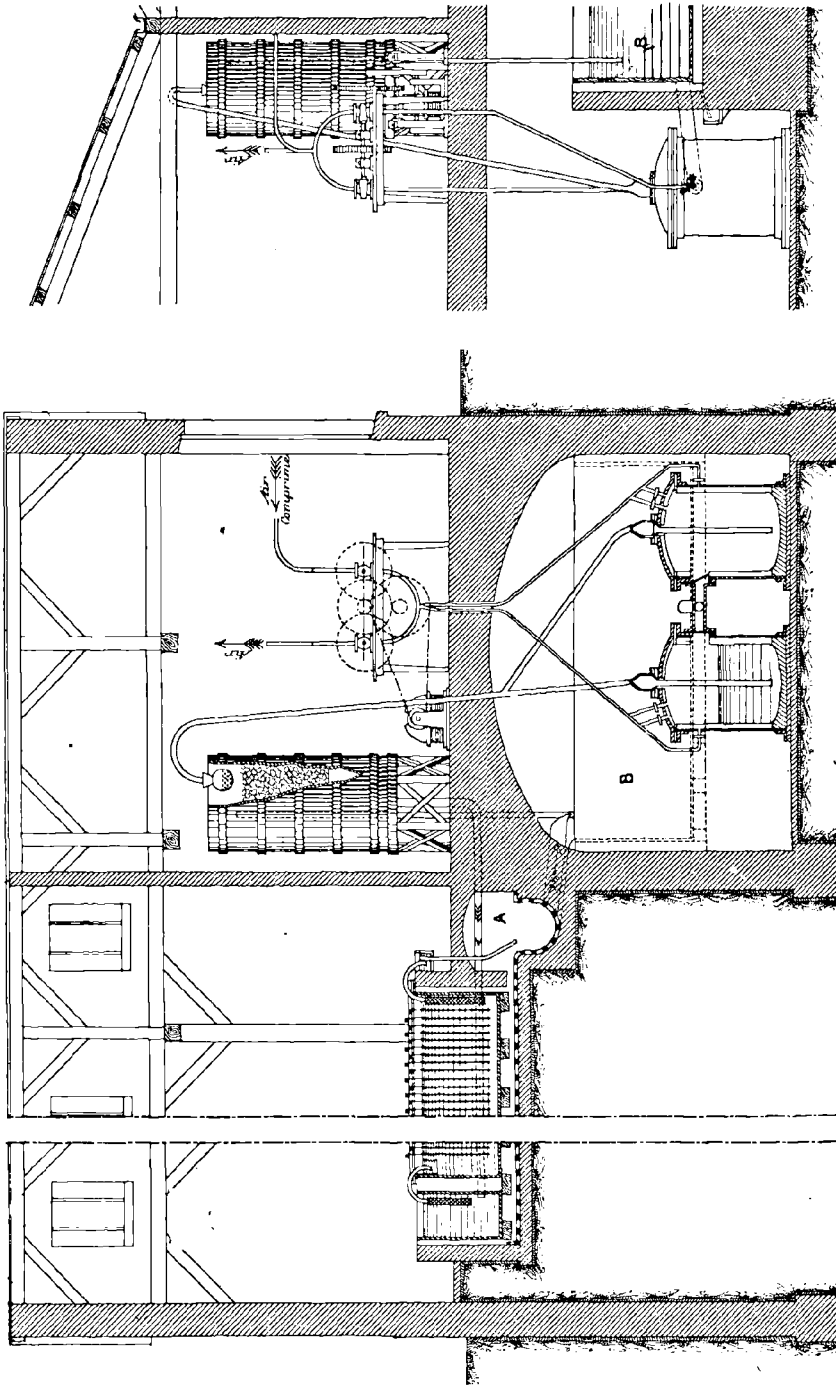


Fig. 39. — Circulation du liquide dans l'affinerie du Pont-de-Chéruy.

La production quotidienne de l'usine de Pont-de-Chéruy oscille entre 1 200 et 1 500 kilogrammes de cuivre électro.

Le cuivre de M. Grammont est de première marque : il peut rivaliser avec les meilleurs cuivres affinés par l'électricité, aussi bien par sa haute conductibilité électrique que par ses qualités mécaniques et physiques.

La fabrique de Pont-de-Chéruy étant annexée à une autre usine appartenant également à M. Grammont, il est certain que les frais totaux d'affinage ne dépassent pas 120 francs pour une tonne de cuivre électro, malgré le faible régime adopté pour l'envoi du courant dans les bains.

AFFINERIE D'ÉGUILLES

L'usine d'Eguilles est située à quelques kilomètres d'Avignon, sur le canal de Vaucluse auquel elle emprunte sa force motrice. Cette usine, établie dans le but d'extraire le cuivre de ses minerais, exploite les procédés Bessemer, appliqués au cuivre par M. Manhès, et les procédés électrolytiques de M. Thofehrn.

Les matières cuivreuses soumises au traitement sont de trois sortes :

- 1° Minerais sulfurés et minerais non sulfurés ;
- 2° Résidus d'usines ou d'ateliers ;
- 3° Riblons de cuivre, de laiton et de bronze.

Les minerais proviennent des mines de Huelva, de Sothiel, de Coranada, de San-Gervano, de Rio-Tinto, de Fenice, de Messetana, de Monticatini, etc., etc. Leur teneur en cuivre varie entre 6 et 25 p. 100.

Les résidus proviennent d'usines à sulfate, d'usines de produits chimiques, de graisses cuivreuses, de balayures d'ateliers, d'écumage de fonderies, de vieux creusets, de vieux chiffons de chemins de fer. Leur teneur en cuivre varie entre 4 et 50 p. 100.

Les riblons comprennent les limailles, tournures, déchets, grenailles, vieux laiton, vieux bronze, etc., etc...

Les minerais entrant au cubilot, mélangés en vue d'obtenir un laitier, ont une teneur de 10 à 15 p. 100 de cuivre.

Les fondants employés sont le calcaire de Vedenes, à pied-d'œuvre, charrées de soude, les résidus d'usine à potasse, le spath-fluor, etc...

On se sert comme combustible du coke de la Loire, à 36 francs la tonne, et des charbons de la région à 25 francs la tonne, le tout rendu à pied-d'œuvre.

Les transports s'effectuent : 1° par le Rhône pour les minerais qui arrivent de Port-Saint-Louis et pour les matières premières cuivreuses venant du Havre et du Nord ; 2° par les chemins de fer P.-L.-M. (la gare de Sorgues est à 3 kilomètres de l'usine), pour les vieux cuivres et les cuivres électrolytiques.

L'usine d'Eguilles, malgré sa situation un peu éloignée des mines et des centres de consommation, est tellement bien installée et ses produits sont si remarquables qu'elle peut lutter sur le marché des cuivres avec toutes les bonnes marques connues. C'est M. Bontoux qui préside à toutes parties de cette affinerie : installation, recherche des minerais, exploitation générale, etc...

Rien n'y manque et rien n'y est livré au hasard.

L'affinerie est étudiée pour produire de trois à quatre tonnes de cuivre par jour. C'est certainement le modèle du genre.

Les minerais sont entassés dans une cour ; le combustible est à côté ; les fours, en face, sont établis sur un plan élevé de façon à éviter l'emploi d'appareils de levage pour la coulée du cuivre qui sort du convertisseur et doit former les anodes.

Le convertisseur Bessemer est un instrument très précieux dans la métallurgie du cuivre ; mais il a besoin, pour donner de bons résultats, d'être bien conduit et surtout de recevoir des mattes d'une composition convenable. C'est surtout faute d'une étude approfondie de cette dernière question que l'usage du convertisseur ne s'est pas répandu davantage dans l'industrie du cuivre.

Les méthodes galloise et suédoise, les plus employées pour le traitement des minerais, exigent une très forte proportion de combustible par quantité de métal obtenu. Cette proportion atteint souvent, avec des minerais pauvres, de quinze à vingt tonnes de charbon par tonne de cuivre. Partout où le combustible est cher, il est donc impossible d'établir des usines à cuivre susceptibles de

prosperer. Aussi, dès l'apparition du traitement Bessemer dans les aciéries, a-t-on cherché à utiliser le convertisseur dans la métallurgie du cuivre. De 1867 à 1878, on fit de nombreuses expériences en Russie, puis en Angleterre, qui se terminèrent toutes par un insuccès complet.

En 1880, M. Pierre Manhès reprit la question et, après une série d'expériences, il acquit la preuve que la combustion intermoléculaire du soufre et du fer développait assez de chaleur pour maintenir le cuivre en fusion. Cette première constatation faite, il se rendit compte que le convertisseur ordinaire ne convenait pas pour le traitement du cuivre et parvint, avec le concours de M. David, directeur de son usine à Vèdenes, à modifier convenablement la cornue Bessemer.

Le convertisseur Manhès est rotatif comme les convertisseurs à acier. Il en diffère (fig. 40) par divers détails importants : la boîte à vent inférieure est supprimée et le fond de la cornue sert de réservoir au cuivre ; les tuyères sont placées latéralement et reçoivent le vent par un canal circulaire qui forme ceinture à l'appareil ; on amène la cornue, au moyen de manivelle, d'engrenages et d'un secteur denté, dans toutes les positions requises par les diverses phases de l'oxydation. Le vent souffle continuellement à 0^m,15 de la surface du bain, et comme ce bain a généralement 0^m,60 à 0^m,65 de hauteur, l'action oxydante s'exerce toujours sur la matte et non sur le cuivre réduit qui se rend au fond.

La cornue, chauffée au rouge, reçoit généralement une charge de 1 000 kilos de matte fondue ; on donne le vent sous une forte pression et l'opération commence comme dans les convertisseurs à acier. La température s'élève rapidement ; des vapeurs sulfureuses blanches, épaisses, se dégagent dans une gaine qui communique avec une haute cheminée. Après un certain temps de soufflage, variable suivant la richesse de la matte, les fumées s'éclaircissent.

Si ce sont des mattes pauvres, il faut couler rapidement ; sans quoi, il se produirait une réaction tumultueuse. Avec des mattes riches, on arrête le soufflage dès que les vapeurs sulfureuses cessent de se montrer au col de la cornue. La consommation du charbon, pour la fusion préalable et le passage au convertisseur, ne

dépasse pas 5 tonnes par tonne de cuivre marchand; c'est-à-dire qu'elle est le tiers environ de ce qu'elle est avec les anciennes méthodes.

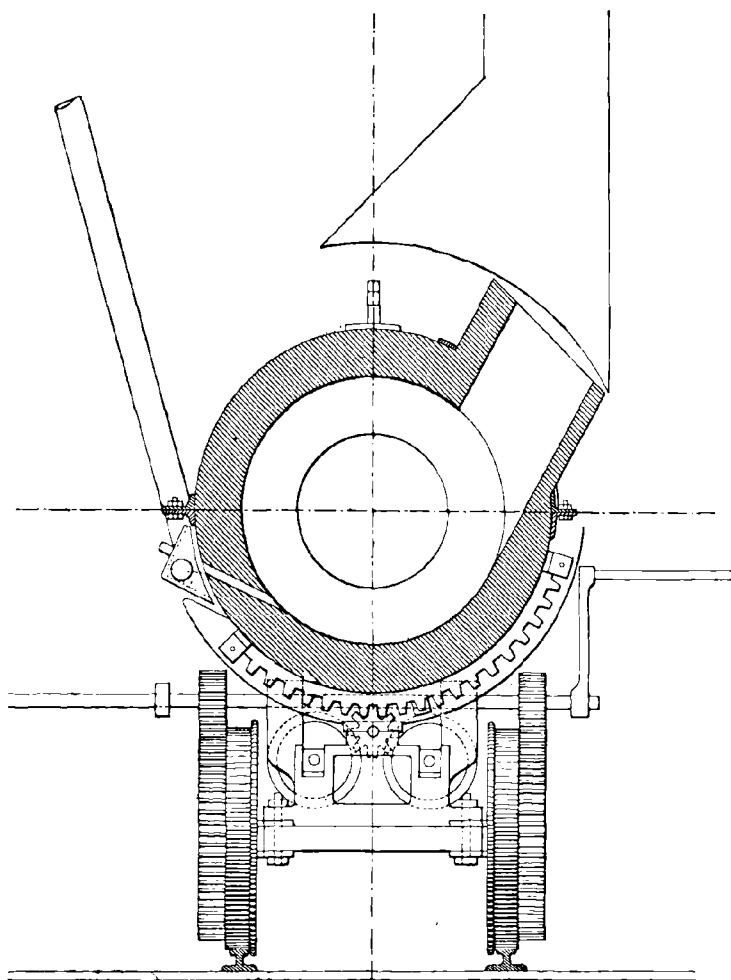


Fig. 40. — Convertisseur Bessemer modifié par M. Manhès.

Le fer, l'étain et le plomb sont éliminés à l'état de silicates par suite de leur combinaison avec le garnissage acide.

Le soufre est éliminé à l'état de SO^2 ; l'arsenic, l'antimoine sous forme de As O^3 , de $\text{Sb}^2 \text{O}^3$, etc... Le nickel reste en partie. L'argent

reste en totalité s'il n'y a pas de trace de chlore dans la matte. L'or reste en totalité.

Le directeur de l'usine d'Eguilles, M. Mayen, a perfectionné divers détails de l'appareil Manhès, pour en rendre le fonctionnement plus sûr et, par suite, plus économique; il s'en sert d'une manière tout à fait remarquable. M. Mayen a également fait des expériences très intéressantes sur la composition des mattes, et il a réussi à faire du cuivre ayant une teneur de 98 et même de 99 p. 100 en une seule opération.

Les matières sont d'abord fondues dans des cubilots à Water Jacket; le lit de fusion est fait de façon à avoir une matte appropriée au convertisseur, et une scorie fusible.

La matte est à 35 p. 100; la scorie à 0, 1 p. 100.

Cette scorie est un mélange de protosilicate ferreux et de bisilicate de chaux.

La matte est un sulfure double de cuivre et de fer dans la proportion suivante :

Cuivre	35 p. 100.
Fer.	33 —
Soufre	32 —

Plus la matte est riche, plus le cuivre est rapidement fait; mais plus les fours sont difficiles à percer.

Si la matte est trop pauvre, au contraire, l'opération est plus longue et on risque d'avoir un mauvais cuivre. L'excès de fer, par exemple, fait précipiter une partie de ce métal à l'état métallique.

On verse la matte dans le convertisseur et suivant que la pression d'air est plus ou moins grande et qu'il y a plus ou moins de mattes en travail, l'opération est plus ou moins rapide.

La pression du vent varie entre 30 et 50 centimètres de mercure.

La durée de l'opération varie entre une heure et demie et deux heures et demie; elle atteint quelquefois trois heures. Avec un appareil fraîchement garni, on ne traite que de 100 à 300 kilogrammes de cuivre à la fois, tandis qu'avec un appareil ayant opéré 4 ou 5 fois, on fait, d'un seul coup, 1 200 et même 1 500 kilogrammes de cuivre.

Le cuivre, en sortant du convertisseur, a une teneur de 98 à 99 p. 100. S'il est privé de substances précieuses, il est livré au commerce après un simple affinage au four à réverbère dans les formes habituelles. S'il renferme des métaux nobles, il est soumis au traitement électrolytique. Dès que l'affinerie d'Eguilles aura tous ses bacs, l'ensemble de la production des convertisseurs sera électrolysée.

L'affinerie d'Eguilles doit comprendre 130 bacs, dont 20 seulement fonctionnent actuellement et 30 sont en cours d'installation.

Les bacs ont 3 mètres de long sur 1^m,25 de large et 1^m,25 de profondeur. Leur capacité totale est de 4,7 mètres cubes.

Les compartiments sont constitués par une charpente en bois composée de longrines, de traverses et de montants verticaux formant un ensemble de quatre rangs longitudinaux de cinq bacs chacun. Ces compartiments sont garnis de bois et de plomb, comme nous l'avons déjà indiqué.

Les conducteurs et les siphons sont établis comme il est indiqué figures 32 et 34.

Le liquide est élevé au moyen de pompes.

Les anodes, au nombre de 30 par bac, ont 1 mètre de longueur, 0^m,60 de largeur et 15 millimètres d'épaisseur. Elles sont suspendues en 13 rangs de deux plaques chacun. Leur surface totale, par bac, est de 36 mètres carrés.

Les cathodes, au nombre de 96 par bac, ont 0^m,80 de longueur, sur 0^m,20 de largeur et 3 dixièmes de millimètre d'épaisseur. Elles sont suspendues en 16 rangs de 6 pièces chacun, et leur surface active totale, par bac, est de 36 mètres carrés.

Le courant électrique est fourni par deux dynamos couplées en quantité et pouvant débiter ensemble jusqu'à 1 600 ampères sous 25 volts, en marche normale. La différence de potentiel de 25 volts sera suffisante pour les 130 bacs ; actuellement, une seule dynamo fonctionne sur la première série de 20 bacs, et elle produit une intensité de 800 ampères sous 3 volts. La production quotidienne est de 400 kilogrammes. Le régime ne dépasse pas 22 ampères par mètre carré. Quand la seconde série de 30 bacs sera terminée, on marchera avec les deux dynamos et on augmentera le degré d'oxydation en même temps que la surface des anodes par bac.

Le régime pourra alors, sans aucun inconvénient, être porté à 40 ampères par mètre carré, et la production atteindra deux tonnes par jour.

L'usine sera ensuite complétée au fur et à mesure que se produiront de nouvelles demandes de cuivre électro.

L'électrolyte est composé, par kilogramme, de :

Sulfate de cuivre	150 grammes.
Acide sulfurique	50 —
Eau	800 —

A partir de la mise en marche de la deuxième série de bacs, on portera la proportion de sulfate de cuivre à 180 parties et celle de l'acide libre à 60, de sorte que l'eau n'entrera plus dans la solution que pour 760 parties.

Le liquide, élevé par deux pompes en plomb, est oxydé, avant d'entrer dans le canal de distribution, au moyen de l'air atmosphérique. Le liquide est maintenu à 33° par un calorifère à circulation d'eau, chauffé par les escarbilles de la fonderie.

Tout le service de la manutention et de la surveillance est effectué au moyen d'un personnel fort restreint, de sorte que la main-d'œuvre et les frais généraux de cette affinerie sont aussi réduites qu'à Pont-de-Chéruy.

Le cuivre électro, ainsi que nous l'avons dit, est de première qualité. L'affinerie d'Eguilles avec ses convertisseurs, marque un progrès considérable sur toutes celles qui l'ont précédée.

AFFINERIE DE MM. RICHARD, RADISSON ET C^e, A LYON

La troisième affinerie de cuivre, établie d'après les procédés Thofchrn, est située à Lyon. Ce n'est pas une usine pouvant, comme les précédentes, produire journellement une ou plusieurs tonnes de cuivre électro, mais seulement un atelier électrolytique donnant 100 kilogrammes de cuivre électro en vingt-quatre heures.

Malgré le peu d'importance du poids des matières en œuvre, l'affinerie de Lyon présente un grand intérêt et mérite un examen sérieux, car elle peut servir de type aux fonderies, aux grandes

usines de constructions mécaniques, aux fabriques de dynamos, etc., qui désirent traiter elles-mêmes le cuivre dont elles ont besoin.

Cette petite installation est d'ailleurs fort intéressante à deux points de vue : la valeur élevée des métaux à traiter et le régime du courant qui traverse les bains.

Le cuivre qu'emploient MM. Richard, Radisson et C^{ie}, contient en effet jusqu'à 50 p. 100 d'argent et 10 p. 100 d'or. L'usine travaille également de l'or brut contenant du cuivre et de l'argent.

Le régime est de 40 à 50 ampères pour les cuivres, et de 1 400 à 1 200 ampères pour l'or brut.

L'installation comprend deux parties : une pour le traitement du cuivre, l'autre pour le traitement des métaux nobles.

Le cuivre provient de la fonte des retails de fillet, du lamé, de paillons et autres matières similaires.

Son traitement s'opère dans 12 bains (fig. 41), de 1^m,50 de longueur, 1 mètre de largeur, 0^m,80 de hauteur. Dans chaque bain, il y a 9 mètres carrés d'anodes et de cathodes.

Les anodes ont 0^m,60 de longueur, 0^m,30 de largeur et 0^m,01 d'épaisseur.

Il y en a 18 par bain, formant 9 rangs.

Les cathodes ont les mêmes dimensions que les anodes, sauf l'épaisseur qui n'est que de 3 dixièmes de millimètre.

Il y en a 20 par bain, formant 10 rangs.

La distance entre les anodes et les cathodes est de 0^m,07.

L'électrolyte est formé de 150 à 180 parties de sulfate de cuivre, de 50 à 60 parties d'acide sulfurique et de 800 à 760 parties d'eau.

Une petite chaufferie à circulation d'eau chaude prise sur la conduite de fumée des fours de l'usine, maintient la température de l'électrolyte à 40 degrés centigrades.

Un aspirateur d'air, actionné par le liquide lui-même, assure une oxydation normale.

La marche du liquide dans les 12 bains est établie comme il suit :

Une pompe en cuivre P, placée en dehors du circuit électrique, élève le liquide d'un réservoir collecteur A à un bassin supérieur

B, d'où il se rend par un raccord en plomb dans le canal D, après avoir traversé un aspirateur. Du canal D, le liquide s'écoule successivement dans les trois rangs de bains, au moyen de siphons, arrive à la rigole G, au réservoir F et revient au collecteur A, d'où il est de nouveau élevé dans le bassin B.

La nécessité d'utiliser les eaux cuivreuses provenant de l'affinage d'or force de faire varier souvent le degré d'oxydation et le régime lui-même, afin d'enlever le cuivre de ces eaux, sans troubler la marche de l'opération.

Une dynamo Gramme de 400 ampères, actionnée le jour par la machine à vapeur de l'usine et, la nuit, par un moteur à gaz, système Stockport, fournit le courant. Un rhéostat, placé dans le circuit d'excitation, permet de régler la chute de potentiel suivant la teneur du cuivre à traiter. Deux volts pour les douze bains suffisent quand la quantité d'argent et d'or contenue dans le cuivre ne dépasse pas 12 p. 100. Trois volts sont nécessaires quand il y a 26 p. 100 de métaux précieux.

La quantité de cuivre immobilisé dans les bacs est de quatre à cinq tonnes.

Le service de cette affinerie est fait par un seul ouvrier.

Le gardien de l'usine surveille la nuit, mais il ne touche absolument à rien.

L'affinage de l'or se fait dans le même local.

Pour ce travail, qui produit environ 2 kilogrammes d'or pur par jour, on a installé cinq petits bacs en grès dans lesquels sont suspendues les électrodes qu'on a alliées, en tenant compte de leur composition primitive, avec une certaine quantité de cuivre qui facilite la décomposition.

Ces électrodes, qui servent en même temps d'anodes et de cathodes, comme dans le procédé Hugon, ont 0^m,20 sur 0^m,20 et 4 millimètres d'épaisseur.

Elles sont au nombre de six dans chaque bac, espacées de 0^m, 03.

Les cinq bacs sont placés en dérivation, sur le courant d'une dynamo Gramme de 200 ampères. Le régime est ainsi de 1 000 ampères, puisque la surface de cinq plaques est 0^m,20. Il atteint 1 200 ampères lorsque cette surface est un peu diminuée.

La chute de potentiel est de 0,4 volt par plaque, ou de 2,4 volts pour les six plaques.

Le travail mécanique dépensé est de 0,7 de cheval-vapeur, y compris les pertes d'énergie.

L'électrolyte est composé de :

Acide sulfurique à 66°	350 parties.
Acide azotique à 36°	40 —
Eau	640 —

Dans ces bacs, traversés par un puissant courant, aucun dépôt ne se produit. Le cuivre contenu dans les lingots passe à l'état de sulfate; l'argent également; l'or tombe au fond du bain en poudre métallique. Les autres métaux étrangers sont en partie dissous et en partie compris dans les composés insolubles tombant aussi au fond du bain.

Après le travail électrolytique, l'argent est précipité de la solution par du cuivre métallique; les boues qui restent sont bouillies à l'acide sulfurique concentré, puis lavées à plusieurs reprises avec des eaux, acidulées plus ou moins selon la nature des métaux étrangers.

Finalement, on obtient l'or et l'argent purs en poudre, et une solution riche en cuivre qui est passée ensuite aux bains d'affinage du cuivre argentifère.

CHAPITRE XVIII

TRAITEMENTS DIVERS DES MINERAIS DE CUIVRE ET DES EAUX CUPRIFÈRES

Procédés Becquerel. — Les procédés Becquerel ne se rapportent pas uniquement aux minerais de cuivre ; mais nous les donnons ici parce qu'ils présentent un très grand intérêt historique. Ils datent, en effet, de quarante ans et ils ont longtemps servi de base à tous les travaux d'électro-métallurgie tentés en France et à l'étranger ¹.

Ces procédés reposent sur la propriété que possèdent le chlorure d'argent et le sulfate de plomb de se dissoudre dans une solution aqueuse saturée de sel marin et de sulfate de cuivre.

La chloruration de l'argent se fait par voie humide ou par voie sèche, selon l'état de combinaison de l'argent dans le minerai ; la voie humide est employée lorsque l'argent est à l'état métallique ou à l'état de simple sulfure ; la voie sèche est nécessaire, si l'argent est à l'état de double sulfure.

Pour chlorurer un minerai d'argent, la première opération à faire est de le réduire en poussière très ténue à l'aide d'un broyeur quelconque, car le succès d'une bonne chloruration dépend presque uniquement de l'état d'extrême division du minerai. Les substances employées pour la chloruration par voie humide sont le chlorure de sodium, le sulfate de cuivre ou le sulfate de peroxyde de fer, dans des proportions qui dépendent de la composition du minerai et de sa teneur en argent. (Il faut environ un dixième de sel marin et un vingtième de sulfate, du poids du minerai.)

¹ Voir le *Traité d'électricité et de magnétisme* de C. et E. Becquerel, 1875.

On peut encore chlorurer le minerai d'argent en le mélangeant préalablement avec du sel marin et en versant successivement 3 kilogrammes d'acide azotique sur 100 kilogrammes du mélange.

Les minerais d'argent, composés de doubles sulfures et de combinaisons multiples, ne peuvent être chlorurés que par voie sèche, c'est-à-dire par grillage, avec addition de sel marin et souvent de pyrites. Lorsque le minerai a été pulvérisé et mélangé avec le sel et les pyrites, on opère le grillage dans un four à réverbère en le remuant continuellement à l'aide d'un ringard pour multiplier les points de contact avec l'air. Le but du grillage est de chasser le soufre, l'arsenic, le sélénium et l'antimoine. Une partie du soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux, et l'autre se transforme en acide sulfurique, qui se combine avec les bases pour former des sulfates. Les sulfates réagissent sur le chlorure de sodium ; il y a formation de sulfate de soude et dégagement de chlore qui se combine avec l'argent.

Le cuivre dans les minerais se trouve, soit à l'état métallique, soit à l'état de protoxyde ou de deutoxyde, de sulfure, de carbonate, etc... ; souvent même, et c'est le cas le plus ordinaire, son sulfure est combiné avec le sulfure de fer et constitue alors le cuivre pyriteux ; en combinaison avec d'autres sulfures, il constitue des sulfures multiples dont le traitement par voie sèche offre des difficultés. Ce sont ces combinaisons que l'on soumet au grillage. Lorsque le cuivre est à l'état métallique, on le sépare de la gangue à l'aide de lavages ; s'il est à l'état d'oxyde ou de carbonate, il faut le combiner avec l'acide sulfurique ; s'il est à l'état de sulfure, de double sulfure ou de sulfures multiples, il faut le griller avec précaution de manière à ne pas produire d'oxydes. Lorsqu'on grille le cuivre pyriteux à une chaleur soutenue sans être trop intense, le sulfate de fer qui se réduit à une température plus basse passe à l'état de peroxyde, tandis que le sulfate de cuivre se trouve presque en totalité à l'état de sulfate anhydre dans la masse grillée.

Quand les minerais renferment de l'oxyde ou du carbonate de cuivre, on y ajoute des pyrites de fer. Dans les localités où l'on peut se procurer facilement de l'acide sulfurique, les minerais de

cuivre composés d'oxyde ou de carbonate sont transformés directement en sulfate.

Pour le plomb, il convient de le sulfater par voie sèche ou par voie humide. Le sulfure de plomb demande beaucoup moins de chaleur que la galène, parce qu'il est fusible et volatil. Lorsqu'on grille la galène, il se dégage de l'acide sulfureux, le plomb s'oxyde et il se forme du sulfate de plomb. On obtient la sulfatation de la galène par voie humide en faisant réagir le sulfate de cuivre, en solution, sur le sulfure de plomb à la température ordinaire, par l'intermédiaire de l'eau salée.

Toute cette première partie du travail est décrite minutieusement dans l'ouvrage de M. Becquerel; c'est, en effet, la plus importante, et celle qu'on néglige généralement aujourd'hui. On oublie que le bain est la chose essentielle dans une opération électrolytique et l'on s'occupe surtout d'économiser de la force motrice. Aussi, presque toujours, on arrive à un insuccès complet, tandis que Becquerel est parvenu à rendre l'opération électrochimique tout à fait industrielle. Ses procédés sont coûteux, il est vrai, mais ils sont matériellement applicables; les méthodes modernes sont très économiques, en théorie, mais on ne peut les réaliser pratiquement.

Les minerais d'argent, de plomb, de cuivre, étant chlorurés ou sulfatés, et les dissolutions des composés métalliques étant faites dans l'eau salée pour l'argent et le plomb, et dans l'eau pour le cuivre, on parvient à obtenir ces trois métaux à l'état métallique en faisant intervenir une action électrique provenant d'un bain simple ou d'une source extérieure. Pour le traitement électro-chimique proprement dit, Becquerel se servait de couples voltaïques composés de zinc, de fer ou de plomb, associés à des lames de cuivre, de fer-blanc, ou à des morceaux de charbon mis en contact immédiat avec la dissolution métallique, tandis que les métaux oxydables étaient placés dans un vase poreux rempli d'eau salée. En réunissant six bains simples de manière à former une véritable pile de six couples, le chlorure se décomposait plus rapidement, sans augmentation de dépense. Dans les premières heures, les trois quarts de l'argent étaient enlevés, et le dernier quart demandait beaucoup plus longtemps pour être extrait. Cela

tient, d'un part, au liquide qui devient plus résistant, et au courant électrique qui s'affaiblit sensiblement.

Pour le traitement des minerais de cuivre, Becquerel transformait les sulfures en sulfates, avec ou sans le secours d'acide sulfurique ; le sulfate obtenu, il le mettait en dissolution concentrée et le soumettait à l'action du courant électrique. Le plus souvent, il adoptait encore la disposition du bain simple en se servant de fonte comme électrode positive ; à cet effet, il superposait deux dissolutions dans le même vase, l'une saturée de sulfate de cuivre plus dense, l'autre de sulfate de fer moins dense ; dans la première, il introduisait une lame de cuivre, et, dans la seconde, une lame de fonte communiquant avec l'autre lame au moyen d'un conducteur métallique.

Le couple qui résultait de cet arrangement était suffisamment puissant pour décomposer le sulfate de cuivre ; l'oxygène et l'acide du sulfate se portaient sur la fonte et formaient du sulfate de fer, tandis que le cuivre se déposait sur la lame de cuivre.

Cette opération présentait un inconvénient capital : le cuivre déposé était d'abord à l'état de pureté chimique, puis il devenait cassant, pulvérulent et chargé de fer ; pour empêcher ces irrégularités de se produire, Becquerel imagina un appareil qui mérite d'être décrit en détail :

C'était une caisse en bois, doublée de plomb et recouverte de cire, destinée à recevoir la dissolution de sulfate de fer. Cette caisse était pourvue de deux ouvertures, l'une supérieure pour l'introduction de la liqueur normale, l'autre inférieure pour expulser la liqueur trop dense, au moyen de siphons. Dans l'intérieur plongeaient des cases, en tôle plombée, dont les extrémités et la partie inférieure étaient en métal, tandis que les parois latérales étaient à jour, garnies de feuilles de carton. Une ouverture inférieure amenait, au moyen de siphons, la dissolution concentrée de sulfate de cuivre, et une ouverture supérieure permettait l'écoulement de la dissolution faible. Dans une de ces cases, on plaçait le métal destiné à recevoir le dépôt de cuivre, et, entre chacune d'elles, se trouvaient des plaques de fonte destinées à produire le courant. L'appareil était réglé de manière qu'il arrivât à chaque instant autant de dissolution concentrée de cuivre

et de dissolution faible de fer, qu'il sortait de liqueur faible de cuivre et forte de fer ; cette action se continuait sans aucune main-d'œuvre. Toute la manutention consistait à enlever les feuilles de cuivre, lorsqu'elles avaient une épaisseur convenable, et à remettre des plaques de fonte, lorsque celles-ci étaient usées.

Sans nous arrêter au minerai de plomb, que Becquerel traitait d'une façon analogue, nous enregistrons, sans y rien changer, la conclusion à laquelle il était parvenu, après dix ans de recherches, d'expériences et de combinaisons ingénieuses, pour le traitement électro-chimique d'une grande variété de minerais.

Conclusion de Becquerel. — « Des faits que je viens d'exposer, dit-il dans son *Traité d'électricité*, paru en 1855, résulte évidemment que les minerais d'argent peuvent être traités sans difficultés par le procédé électro-chimique, toutes les fois que le sel marin est à bas prix, et qu'il y a suffisamment de bois dans la localité pour opérer un grillage, quand la chloruration ne peut pas être faite ; que ce procédé s'applique particulièrement aux minerais très complexes, c'est-à-dire qui sont sulfurés ; et que, bien qu'il soit moins simple que l'amalgamation mexicaine ou freyberienne, néanmoins, il est des cas où il sera préféré à ce dernier mode qui ne saurait servir au traitement des galènes argentifères et des pyrites cuivreuses argentifères. Il est très probable que la méthode électro-chimique, à l'aide de laquelle on peut traiter les minerais d'argent, de cuivre et de plomb, passera dans la pratique, lorsqu'on se sera familiarisé avec les principes sur lesquels elle repose. Elle sera adoptée particulièrement dans les contrées où l'on se procure difficilement du mercure et où le combustible n'est pas en quantité suffisante pour traiter le minerai par la fonte, et où le sel ordinaire est abondant. »

Cette conclusion que l'auteur rééditait, sans aucune modification, neuf ans après, dans son traité d'*Electro-chimie*, peut se résumer ainsi : *le procédé électro-chimique pour les minerais est bon, mais il coûte plus cher que le procédé métallurgique ordinaire.*

Nous nous sommes étendu un peu longuement sur les procédés Becquerel pour bien montrer le chemin parcouru en électrolyse industrielle de 1855 à 1891, depuis les travaux remarquables du

savant physicien, jusqu'à l'installation de l'affinerie d'Eguilles où l'emploi du convertisseur résout complètement la question économique.

Traitement des sulfures. Procédés Deligny. — M. Deligny est parti de ce fait que les divers sulfures de cuivre naturels et leurs combinaisons ou mélanges avec la pyrite de fer sont assez bons conducteurs de l'électricité, et sont plus ou moins rapidement attaquables par un acide en présence de l'oxygène naissant. Il était donc à prévoir que l'un de ces composés, pris pour électrode positive, abandonnerait une certaine portion de son métal dans le bain, d'où l'action du courant le retirerait ensuite facilement.

« Pour réaliser ces conditions, dit M. Deligny, j'ai mis dans un vase rectangulaire soit une dissolution faible de sulfate de cuivre, soit de l'eau acidulée ordinaire, comme celle qu'on emploie dans les voltamètres. J'ai plongé ensuite dans le liquide une plaque de cuivre pour l'électrode négative, et pour électrode positive un charbon entouré de minerais cuivreux pulvérisés et versés soit dans un sac de toile, soit dans un vase poreux, soit même au fond du vase à électrolyse et sans aucun diaphragme. En employant la force électromotrice de un ou de deux éléments Bunsen, la réaction se manifeste assez rapidement, surtout lorsque les minerais ne sont pas séparés par un diaphragme résistant; dans le cas du sac de toile, l'action est immédiate.

« J'ai opéré successivement sur deux sortes de minerais. Le premier était une pyrite de fer cuprifère donnant à l'essai 4, 60 p. 100 de cuivre, et dans laquelle la pyrite jaune de cuivre fournit avec la pyrite de fer une masse très homogène. Dans le second minerai, la pyrite cuivreuse formait de petites agglomérations ou mouches disséminées dans la masse; la teneur était de 3, 60 p. 100 de cuivre.

« Après plusieurs jours d'action de la pile, une portion notable des deux minerais était attaquée, et le cuivre en provenant s'était en partie déposé sur l'électrode négative. Mais l'attaque, ainsi que je le prévoyais, avait eu sur les deux minerais des résultats différents. Le premier minerai de composition homogène avait eu tous ses éléments dissous parallèlement, de sorte que le résidu donnait

encore 4,57 p. 100 de cuivre; le second minerai, au contraire, ne contenait plus que 2,35 p. 100 de cuivre après l'attaque. La combinaison de pyrite cuivreuse avec la pyrite de fer avait donc été dissoute dans une plus grande proportion que la pyrite martiale.»

Traitement des minerais sulfurés. Procédé Blas et Miest. — Dans une note parue en 1882, M. Blas, professeur à l'université de Louvain, et M. Miest, ingénieur, ont fait connaître un procédé, pour le traitement des minerais sulfurés, qui n'est pas essentiellement nouveau, mais qui a le mérite d'être assez bien présenté.

« Notre méthode, disent les auteurs, est basée sur les faits suivants :

« 1° Les sulfures métalliques naturels conduisent, à des degrés divers, le courant galvanique ;

« 2° Les minerais sulfurés (mélanges de sulfures et de gangues), convenablement agglomérés, conduisent le courant, même quand la proportion des gangues est très forte ;

« 3° Si l'on électrolyse une solution d'un sel dont l'acide attaque les sulfures naturels, en employant ceux-ci comme anodes, le métal du sulfure se dissout, tandis que le soufre reste déposé sur l'anode. C'est avec des nitrates que cette opération a lieu le plus facilement, et, dans ce cas, sans formation de sulfate. »

Dans la première édition de cet ouvrage, nous avons critiqué le procédé de MM. Blas et Miest sur deux points principaux :

« 1° Nous contestions la nouveauté de l'invention ;

« 2° Nous déclarions que le défaut principal de la méthode résidait dans l'emploi d'anodes en minerais qui troublaient rapidement la composition du bain.

« Il ne faut jamais perdre de vue, disions-nous, que c'est le bain qu'on électrolyse et non l'anode. Tous les efforts des praticiens doivent donc se concentrer sur ce point : *assurer la constance du bain*, et s'ils ne peuvent y parvenir sans des frais trop considérables, le mieux est d'abandonner le traitement électrolytique pour revenir au traitement métallurgique ordinaire. »

MM. Blas et Miest nous ont écrit pour protester contre nos critiques. Sur le premier point, nous leur donnons volontiers acte qu'ils ne se sont pas inspirés des idées de M. Deligny, puisque

leur brevet a précédé la publication faite par ce dernier de ses expériences.

Sur le second point, nous maintenons, dans son intégrité, notre première appréciation. Nous n'avons pas, il est vrai, assisté aux essais de MM. Blas et Miest, mais nous avons étudié la question *pratiquement* et nos observations personnelles nous ont confirmé dans notre première manière de voir.

Le raisonnement de MM. Blas et Miest était celui-ci : « Notre procédé présente une grande analogie avec celui de M. Marchèse ; or ce dernier réussit à Sestri-Levante et à Stolberg, donc le nôtre peut également très bien réussir. »

Nous avons dit ce que nous pensions du procédé de M. Marchèse et de ses succès ; cela nous dispensera de répéter nos critiques sur le procédé de MM. Blas et Miest, que nous remercions de leur courtoise communication.

Electrolyse des minerais de cuivre et de zinc. Procédés Siemens et Halske. — Le traitement électrolytique des minerais de cuivre et de zinc consiste, en général, à traiter les sulfates de cuivre et de fer qui constituent l'électrolyte du bain dans une série d'éléments séparés par des diaphragmes poreux en positifs et négatifs, anodes et cathodes, et disposés de manière que le liquide traverse : 1° tous les compartiments négatifs dans lesquels la majorité du sulfate de cuivre se décompose en précipitant son cuivre sur les cathodes ; 2° tous les compartiments positifs, où l'oxyde ferreux se transforme en oxyde ferrique sur les anodes insolubles.

Le liquide électrolyte, privé de son cuivre, renferme alors du sulfate ferrique au lieu de sulfate ferreux ; on le mélange aux minerais presque toujours grillés, dont il dissout les sulfures de cuivre avec formation de sulfate de cuivre et transformation du sulfate ferreux en sulfate ferrique.

Le procédé nouvellement proposé par MM. Siemens et Halske a principalement pour objet de faciliter la dissolution du cuivre et du zinc des minerais sulfurés et de perfectionner la disposition des compartiments électrolyseurs, de manière à accélérer leur action rendue plus continue, et à extraire plus facilement les métaux précieux.

Jusqu'ici, on opérait la dissolution du cuivre et du zinc en traitant par des lavages répétés au sulfate ferrique les minerais pulvérisés et disposés sur des filtres dans des réservoirs pourvus d'agitateurs en rotation.

MM. Siemens et Halske remplacent ces appareils à action discontinue par des appareils continus composés essentiellement de longues auges en bois doublées intérieurement de plomb, dans lesquelles on agite constamment le minerai pulvérisé et la dissolution de sulfate ferrique au moyen de deux arbres à palettes tournant en sens contraires.

La dissolution de sulfate ferrique, dans laquelle le minerai se trouve ainsi maintenu en suspension, pénètre par une des extrémités de l'auge, à mesure qu'elle en sort par l'extrémité opposée, avec un débit qui règle à volonté la durée de l'opération. Le bain est en outre chauffé par un tuyau à vapeur en plomb, lorsqu'on procède par chloruration.

Les cloisons des auges sont disposées en zigzag, de manière à obliger le liquide et le minerai en suspension à parcourir un long trajet, de l'entrée à la sortie du système.

Lorsque les minerais renferment de l'or ou de l'argent, MM. Siemens et Halske remplacent le tuyau de chauffage par un cylindre en cuivre qui tourne dans un bain de mercure, de manière à amalgamer les paillettes d'or et d'argent constamment amenées à la surface par le jeu des palettes. Si l'or ou l'argent se trouve dans le minerai à l'état de sels, on ajoute au bain un composé, tel que le cyanure de potassium par exemple, qui les dissout et que l'on soumet ensuite à l'électrolyse entre une anode en carbone et la cathode constituée par le cylindre en cuivre.

Les auges doublées de plomb ont leurs palettes en plomb durci, calées sur des carrelots en fer actionnés par des poulies extérieures; elles sont fermées par des caissons en plomb dur maintenus entre des joues de même métal par des barres articulées par l'une de leurs extrémités à un scellement de la maçonnerie, et serrées à l'autre par une vis.

L'étanchéité est assurée au moyen de garnitures en rondelles d'amiante et de caoutchouc alternées. La charge de liquide et de minerai en poudre fine est introduite à une extrémité et parcourt

les auges avec une vitesse telle que le liquide ne renferme plus d'oxyde de fer, à sa sortie, et se trouve ainsi régénéré, tandis que le minerai a perdu la majorité de son métal.

Le liquide régénéré est séparé de son minerai, que l'on traite, dans un appareil semblable au précédent, par un liquide très chargé d'oxyde de fer, de manière à en séparer le reste du métal. Ce second liquide, qui contient encore du fer, est filtré, puis mélangé à du minerai frais et repassé dans le premier appareil, d'où il s'écoule parfaitement régénéré.

On réalise ainsi une marche tout à fait continue. Les palettes doivent tourner le plus vite possible, à 100 tours environ par minute, de manière à maintenir le minerai en poudre parfaitement en suspension dans son liquide.

Les diaphragmes ordinairement employés pour séparer les compartiments positifs des compartiments négatifs dans la décomposition par électrolyse, présentent, en général, l'inconvénient d'une résistance électrique trop élevée, ou, lorsque leur résistance est modérée, le danger d'une perméabilité trop facile aux liquides qu'ils doivent séparer, et la dépense d'un entretien trop coûteux.

Dans les appareils de MM. Siemens et Halske les auges électrolytiques en bois plombé portent des doubles fonds perforés, au-dessus desquels on place l'anode constituée, par exemple, par des plaques de charbon de cornue reliées électriquement les unes aux autres par des lames de plomb perforées et recouvertes de morceaux de charbon de cornue, ou par une lame de plomb ondulée et perforée. Au-dessus de l'anode, on étend une couche de matière filtrante qui constitue la seule séparation entre le compartiment positif intérieur et celui de la cathode, constituée par une série de cylindres tournant dans l'électrolyte ; on les fait ordinairement en bois enduit de cire et plaqué d'une couche de métal conductrice, reliée électriquement aux tourillons qui leur amènent le courant.

La dissolution régénérée des appareils précédents, composée principalement de sulfates de cuivre et de fer et d'acide sulfurique libre, pénètre continuellement à la partie supérieure du bain et passe, à travers la couche filtrante, dans le compartiment positif inférieur après avoir déposé sur les cathodes la plus

grande partie de son cuivre. Aux anodes, la dissolution s'oxyde graduellement, s'alourdit et descend au bas de l'auge, d'où elle s'échappe par un siphon. Avec une opération bien réglée, la dissolution dépose sur les cathodes environ les deux tiers de son cuivre, et transforme presque tout son sulfate ferreux en sulfate ferrique, de manière à sortir de l'auge prête à servir pour une nouvelle extraction.

Le procédé Siemens et Halske présente peut-être un certain intérêt pour l'installation de petites usines où la qualité du cuivre et son prix de revient n'ont pas une importance capitale; mais, dans la grande industrie, le système Manhès-Thofehrn, inauguré par la Société des Cuivres de France, lui est incomparablement supérieur.

Electrolysation des eaux cuprifères. Procédé Rovello. — Les eaux cuprifères, obtenues dans les méthodes d'extraction du cuivre par voie humide ou par le lavage des cendres provenant du grillage des pyrites, sont ordinairement traitées par des riblons de fer ou de fonte, qui précipitent le cuivre sous la forme d'une masse impure, renfermant environ 75 p. 100 de cuivre, qu'il faut ensuite comprimer, dessécher, fondre et affiner.

Le procédé de M. Rovello a pour objet d'électrolyser ces eaux cuprifères de manière à en précipiter le cuivre sous une forme immédiatement utilisable. Son appareil consiste essentiellement en une grande pile Daniell, dont les éléments électro-négatifs sont en tôle ou en fonte au lieu de zinc et sont séparés des anodes en cuivre par des cloisons poreuses.

La force électromotrice d'un élément de cette espèce (fer-cuivre) étant de 0,6 volt, on obtient, avec une batterie d'une résistance intérieure de 0,003 ohm, un courant de 200 ampères, capable de précipiter, au taux de 4,19 gramme par ampère-heure, 6 kilogrammes de cuivre par heure. Il faut employer, pour abaisser la résistance intérieure à 0,003 ohm, des électrodes à grande surface et des diaphragmes de très faible résistance spécifique.

Les batteries électrolytiques sont constituées par une série de châssis en bois séparant les cathodes des anodes par des membranes de parchemin. Les anodes et les cathodes sont respective-

ment reliées entre elles par des barres de cuivre. Les cadres et les parchemins sont percés de trous dont la réunion forme un ensemble de quatre tubes. Deux de ces tubes communiquent avec les éléments pairs ; les deux autres avec les éléments impairs et à chaque paire de tubes correspond un entonnoir spécial.

On verse le liquide cuprique en un filet mince et continu, par l'un des entonnoirs, dans les éléments cathodes à lames de cuivre ; et la dissolution de sulfate de fer, par l'autre entonnoir, dans les compartiments anodes.

Ces liquides s'échappent séparément par des trop-pleins à mesure qu'ils débordent. La dissolution de sulfate de cuivre, très appauvrie, peut être ensuite complètement épuisée dans un second appareil. L'opération se fait sans le secours d'aucune source d'électricité autre que celle déterminée par la réunion des baigns en court circuit.

CHAPITRE XIX

TRAITEMENT ÉLECTROLYTIQUE DU PLOMB ET DU ZINC

§ I. — PLOMB

Affinage du plomb. Procédé Keith. — La société constituée pour l'exploitation des brevets Keith est l'*Electro-metal Refining* de New-York.

Le plomb à affiner est coulé en plaques que l'on suspend à des traverses métalliques, reliées au pôle positif d'une machine magnéto-électrique ; entre ces plaques se placent des cathodes en plomb pur, reliées au pôle négatif.

Le bain est une solution de sulfate de plomb dans de l'acétate de soude. Les métaux positifs par rapport au plomb, tels que le fer et le zinc, restent presque entièrement en solution, et ne se précipitent qu'à l'état d'oxydes faciles à séparer à la refonte du métal.

Sous l'action du courant, le sulfate de plomb se décompose : le plomb se porte sur la cathode, l'acide sur l'anode où il dissout le plomb, le fer et le zinc du métal à raffiner.

Voici, d'après les expériences de M. Keith, les résultats obtenus en opérant sur quelques tonnes de *base bullion*.

Avec 48 cuves en bois, renfermant chacune 50 plaques de *base bullion* de 16 kilogrammes chacune, la production s'élève à 10 tonnes par vingt-quatre heures, en employant 12 chevaux de force.

Les plaques ont les dimensions suivantes :

Longueur.	1 ^m ,22
Largeur	0 ^m ,38
Épaisseur.	0 ^m ,003

La composition du plomb après et avant le raffinage est celle-ci :

	Avant raffinage.	Après raffinage.
Plomb.	96,36 p. 100	99,9 p. 100.
Argent.	0,5544.	0.000068
Cuivre.	0,315	0,0
Antimoine	4,070	Traces
Arsenic	4,22.	Traces
Zinc, fer, etc.	0,4886.	0,0

Les boues, recueillies dans des sacs de mousseline, sont séchées et fondues dans les creusets avec du nitrate sodique et du borax. L'argent reste à l'état métallique; l'arsenic et l'antimoine forment une scorie que l'on traite par l'eau chaude; l'arséniate de soude se dissout et on le fait cristalliser; l'antimoniade de soude est réduit par le charbon; le fer et le cuivre qu'il peut contenir ne sont pas réductibles.

Le traitement actuel du *base bullion* par la voie sèche coûte 30 francs environ par tonne; le professeur Barker, de Philadelphie, estime qu'avec le procédé Keith la dépense ne dépasserait pas 10 francs. Le bénéfice serait donc de 20 francs par tonne.

Le docteur Hampe signale, à propos de cette méthode, ce fait que le plomb déposé sur la cathode n'est pas absolument pur et qu'il contient particulièrement une certaine proportion de bismuth. Voici les résultats qu'il a obtenus en prenant pour liquide à électrolyser 6 litres d'une solution d'acétate de plomb, contenant 77^{sr},92 de métal par litre, et acidulée avec 4 p. 100 d'acide acétique. Les surfaces des électrodes étaient de 43 000 millimètres carrés.

	Métal brut.	Plomb déposé.	Résidu argentifère.
Plomb (par différence). . .	98,79767	99,99297	23,97
Bismuth	0,00376	0,00305	14,20
Cuivre	0,37108	0,00060	14,44
Antimoine	0,55641	0,00099	29,70
Argent.	0,25400	—	18,435
Étain.	0,00375	0,00041	Traces
Nickel	0,00730	—	0,090
Zinc	0,00271	0,00198	1,80
Soufre	0,00132	—	—
	<hr/> 100,00000	<hr/> 100,00000	<hr/> 99,635

§ II. — ZINC

Procédé Létrange. — Ce procédé appliqué aux minerais de zinc a été essayé en grand à Romilly et à Saint-Denis. Il consiste en principe :

1° A griller modérément les blendes sans coup de feu, pour obtenir du sulfate de zinc en dirigeant les vapeurs sulfureuses sur les minerais oxydés (blendes grillées, calamines calcinées pour les transformer également en sulfates) ;

2° A dissoudre le sulfate de zinc obtenu pour en faire une solution concentrée ;

3° A précipiter le métal de cette solution, en employant comme anodes des plaques de graphite ou d'un métal inattaquable par l'acide sulfurique.

Le point caractéristique du système est l'emploi, comme dissolvant, de l'acide sulfurique emprunté au minerai lui-même. L'inventeur traite n'importe quel minerai et tout spécialement ceux qui sont peu recherchés ou même délaissés par les procédés usuels. La préparation est économique, car il n'est pas nécessaire d'en séparer les substances plombeuses, et, dans bien des cas, on peut y laisser des gangues calcaires, lorsqu'on doit absorber de l'acide sulfurique, produit en excès dans le traitement par réduction du sulfate.

La calamine n'a pas besoin d'être calcinée. Pour la blende, le grillage doit être mené à température modérée, de façon à favoriser la formation de la plus grande somme possible de sulfate de zinc. Les vapeurs sulfureuses qui ne sont pas retenues en combinaison avec le minerai sont mises en contact avec la blende grillée ou la calamine, pour en convertir le zinc en sulfate ou en sulfite, lequel, exposé à l'air, se sulfatise bientôt.

Une faible proportion de blende employée avec la calamine suffit à fournir l'acide consommé par la chaux, le fer et autres matières étrangères.

Dans le grillage de la blende, on doit éviter son broyage, ou, du

moins, ne l'appliquer qu'aux résidus restés réfractaires à une première attaque et devenus plus friables après la calcination.

Après cette préparation sommaire, les minerais se trouvent transformés en sulfate et livrés au traitement électrique. A cet effet, on les dépose dans de grands bassins où un faible courant d'eau vient dissoudre le sulfate de zinc formé. Puis la liqueur sulfatée est dirigée dans une série de bassins qu'elle traverse lentement, en y déposant sous l'action du courant électrique une partie du zinc qu'elle contient. L'acide sulfurique rendu libre s'élève à la surface des baigns et s'écoule par déversement. La liqueur acidulée est déversée sur les tas de minerais, l'acide dissout les oxydes de zinc, et le sulfate de zinc est de nouveau formé. L'opération est conduite d'une manière continue, grâce à une différence de niveau entre les bassins et à un élévateur en un point du circuit.

L'acide étant indéfiniment reproduit dans les bassins de précipitation, il suffit que les minerais contiennent une quantité de sulfate suffisante pour fournir l'acide absorbé par les matières étrangères du bain.

Le plomb, l'argent et autres matières insolubles dans l'acide sulfurique sont recueillis dans le résidu et traités séparément.

Pour la transformation de la blende en sulfate, M. Létrange indique le moyen suivant : Sans se préoccuper de la transformation plus ou moins complète des vapeurs d'acide sulfureux en acide sulfurique, et en évitant la dépense de l'acide azotique, on fait simplement passer les vapeurs produites par le grillage dans les colonnes ou chambres qui contiennent le minerai de zinc entretenu humide par une pluie d'eau. L'acide sulfureux forme des sulfites de zinc solubles qui se transforment en sulfates par une exposition un peu prolongée à l'air libre.

M. Létrange a calculé que, pour produire un million de kilogrammes de zinc par an, les frais d'installation d'une usine sont d'un million de francs avec les procédés usuels, tandis qu'ils ne s'élèveraient qu'à 300 000 francs en agissant par électrolyse et en adoptant son système. Il a également évalué qu'avec un judicieux emploi de l'électricité, on parviendrait à une production de 10 à 22 kilogrammes de zinc par cheval de puissance et par jour.

Ces calculs sont un peu prématurés et n'ont pas de valeur industrielle, car ils sont basés sur des hypothèses discutables au lieu d'être basés sur des essais précis et réitérés.

La seule expérience contrôlée du procédé de M. Létrange a été réalisée en 1882 par M. Cadiat, sous la direction de notre regretté ami Alfred Niaudet. Elle a donné les résultats suivants :

Nombre de bains en tension.	5	
Intensité du courant en ampères.	75	
Force électromotrice en volts	13,05	
Durée de l'expérience.	4 h. 15 m.	
Poids du zinc obtenu	1 kg. 475.	

La dynamo employée dans cette expérience avait 0,75 de rendement mécanique.

Le travail dépensé était donc de :

$$\frac{75 \times 13,05}{0,75 \times 9,81} = 133 \text{ kilogrammètres par seconde.}$$

Ainsi, pour obtenir 1,475 kilogramme de zinc, on consommait 133 kilogrammètres pendant 4 heures 15 minutes, ce qui correspond à 565 kilogrammètres en une heure et à une puissance de 5 chevaux pour 1 kilogramme à l'heure.

Pour connaître le rendement industriel de cette expérience, il faut déterminer la quantité de force motrice nécessaire à la dissociation du zinc de son sulfate.

La chaleur de formation de l'équivalent de sulfate de zinc est de 53,5 calories.

Un équivalent de sulfate de zinc contient 32,7 grammes de zinc.

Pour libérer 1 kilogramme de zinc, il faudra donc : $\frac{53,5 \times 1000}{32,7}$ calories, ce qui correspond à 693 664 kilogrammètres et à 2,6 chevaux pendant une heure.

Théoriquement, 2,6 chevaux doivent libérer un kilogramme de zinc ; dans l'exemple précité, on dépensait 5 chevaux-heure pour le même résultat.

Le rendement était donc de $\frac{2,6}{5} = 0,52$.

La production est de 4 kilogrammes par vingt-quatre heures et par cheval.

En perfectionnant son procédé, M. Létrange parviendra sans

doute à un meilleur résultat, mais il ne dépassera certainement pas 6 à 7 kilogrammes par cheval en vingt-quatre heures; encore faudra-t-il, pour y parvenir, diminuer considérablement la résistance de son bain actuel.

Est-ce possible industriellement? Nous l'ignorons; mais, ce dont nous sommes certain, c'est que le succès ne sera jamais entravé par les dynamos.

La seule chose qui puisse réellement s'opposer à ce que M. Létrange atteigne un rendement élevé, c'est la nécessité où il se trouve de faire usage d'un courant ayant une force électromotrice dépassant 1,5 volt, ce qui entraîne à une décomposition d'eau et par suite à une perte très appréciable du travail moteur.

La force électromotrice nécessaire pour décomposer le sulfate de zinc est en effet de $53,5 \times 0,0438 = 2,34$ volts. Dans son expérience, M. Cadiat avait 13,03 volts pour 5 bains, c'est-à-dire 2,6 volts par bain.

Traitement du zinc. Procédé Lamotte-Doncet. — Ce procédé appliqué aux minerais de zinc a été essayé aux mines de Bleyberg. Il consiste à dissoudre le minerai préalablement grillé dans l'acide chlorhydrique du commerce de façon à obtenir une solution concentrée et neutre de chlorure zincique. Le fer est éliminé au moyen de chlorure de chaux et d'oxyde de zinc, il se précipite à l'état d'oxyde ferrique. Le chlorure de zinc ainsi obtenu est soumis à l'action du courant électrique avec des anodes en graphite et des cathodes en zinc.

Sous l'action du courant le zinc se dépose sur la cathode et le chlore se dégage à l'anode. Dans ces conditions, l'anode se polarise assez vite, et bientôt le courant ne précipite plus de métal.

Traitement du zinc. Procédé Luckow. — Ce procédé repose sur l'emploi direct du minerai de zinc comme anode. L'électrolyse se fait dans de grands bacs rectangulaires. La cathode est formée par une lame de zinc, et l'anode est constituée par une caisse à claire-voie remplie d'un mélange de minerai et de coke. Sous la cathode, on place un cadre de bois lesté de plomb et recouvert d'un tissu épais pour permettre de recueillir le zinc précipité.

Pendant l'opération on est obligé d'enlever de temps en temps l'écume qui se forme sur la surface du liquide.

Lorsqu'on emploie une solution de sulfate de zinc, il faut bien veiller à maintenir le liquide à l'état neutre ; cela est moins nécessaire avec du chlorure de zinc, mais cette dernière solution a l'inconvénient de donner naissance à du chlore à l'anode. Une liqueur convenable, au dire de M. Luckow, pour l'extraction directe du zinc de la blende, est une solution de sel marin faiblement acidulée.

CHAPITRE XX

TRAITEMENT ÉLECTRIQUE DE L'ALUMINIUM ET DE SES ALLIAGES

Anciens procédés de production de l'aluminium. — L'aluminium a été découvert par Wohler en 1827 sous la forme de poudre grise obtenue par l'action du potassium sur le chlorure d'aluminium. Mais c'est à H. Sainte-Claire Deville qu'on doit les premiers lingots d'aluminium et un procédé pour les fabriquer. Ce procédé, qui a été employé industriellement dès 1855, consiste dans la décomposition, par le sodium, d'un chlorure double d'aluminium et de sodium, dans un four à réverbère.

L'usine de Salindres (Gard), la seule usine française qui ait produit de l'aluminium jusqu'en ces dernières années, emploie le procédé Deville. En 30 ans, de 1857 à 1887, la quantité totale d'aluminium fabriquée ainsi s'est élevée à deux tonnes seulement, au prix moyen de 100 francs le kilogramme.

Les procédés chimiques appliqués à l'étranger dérivent tous du système Deville. Citons, parmi les plus réputés, celui de Castner, de Birmingham, qui consiste à calciner, à basse température, un mélange d'alun et de goudron et à soumettre le résidu composé de soufre, de potasse et d'alumine à l'action de la vapeur et de l'air chaud. On transforme ensuite l'alumine en chlorure d'aluminium et on réduit par le sodium.

C'est Bunsen qui, le premier, est parvenu à préparer électriquement et en quantité assez grande, le magnésium, le baryum, l'aluminium et le calcium. Il agissait sur des chlorures de ces métaux, soit en les dissolvant dans l'eau de manière à avoir une dissolution concentrée dont il élevait la température en même

temps qu'il la soumettait à l'action décomposante du courant électrique, soit en les faisant fondre à l'état anhydre dans un creuset de porcelaine fortement chauffé et en se servant pour électrodes de charbon de coke bien réduit¹.

Pour le magnésium, par exemple, Bunsen prenait du chlorure de magnésium bien desséché ; il l'introduisait dans un creuset de porcelaine vernie dont la cavité intérieure était divisée en deux compartiments au moyen d'une paroi en porcelaine poreuse qui ne plonge pas jusqu'au fond ; un couvercle en porcelaine, percé de deux trous pour donner passage aux conducteurs, fermait le creuset : dès que le chlorure était en fusion, il faisait passer un courant de 15 à 20 volts et la décomposition avait lieu immédiatement ; le chlore allait au pôle positif et le magnésium au pôle négatif.

Comme le métal était moins dense que le chlorure, l'opérateur avait soin de le retenir dans le liquide au moyen d'entailles obliques faites au charbon sur lequel il se déposait ; sans cette précaution, le magnésium serait monté à la surface du bain et se serait brûlé.

Bunsen préparait l'aluminium de la même manière en opérant sur un chlorure double d'aluminium et de sodium (le chlorure d'aluminium ne se fondant pas, mais se volatilissant à une température peu élevée).

M. H. Sainte-Claire Deville a perfectionné ce dernier procédé. A cet effet, il préparait le bain à décomposer en mêlant, dans une capsule de porcelaine chauffée à 200 degrés environ, 2 parties de chlorure d'aluminium et 4 parties de sel marin sec et pulvérisé. Il remplissait de ce liquide, jusqu'au même niveau, un creuset en porcelaine vernie et un tube poreux bien sec placé au milieu du creuset. Une lame de platine servait d'électrode négative et une lame de charbon d'électrode positive. Le creuset était chauffé constamment. Dès que le courant électrique passait, l'aluminium se déposait avec du sel marin sur la lame de platine, et le chlore avec un peu de chlorure d'aluminium se dégageait dans le vase poreux. Le dépôt était ensuite traité par l'eau pour dissoudre le

¹ De la Rive, t. III, p. 511 et suivantes.

sel et la poudre grise réunie en culots par plusieurs fusions successives, en employant le chlorure double d'aluminium et de sodium comme fondant.

Depuis les travaux originaux de Bunsen et de Deville, la fabrication de l'aluminium au moyen des courants électriques a été étudiée par beaucoup d'inventeurs ; et nous avons personnellement assisté à de nombreuses expériences ayant pour objet l'obtention de l'aluminium pur ou des bronzes d'aluminium ¹ ; mais rien, dans cette spécialité, n'est entré dans le domaine industriel avant l'apparition du four électrique Cowles.

Procédés Cowles, en Amérique. — MM. A. et E. Cowles, de Cleveland (Etats-Unis), se sont attachés, non à produire directement l'aluminium à l'état pur, mais à l'état d'alliages, plus ou moins riches, avec le cuivre, le fer, etc., par la réduction directe du corindon par le carbone, sous l'action de l'arc voltaïque et en présence du métal servant de base à l'alliage.

Leur usine expérimentale fut installée en 1885 à Cleveland, et, dès l'année suivante, les inventeurs ayant acquis la conviction qu'ils possédaient un moyen tout à fait *industriel* de fabriquer des alliages d'aluminium fondèrent une puissante société et établirent à Lockport, dans l'Etat de New-York, une grande manufacture disposant d'une chute d'eau de 2 000 chevaux.

Le four électrique dans lequel s'opère la fusion est analogue à celui de Siemens. Il consiste en une boîte rectangulaire en briques réfractaires dont les parois ont 0^m,23 d'épaisseur. L'espace intérieur a 1^m,50 de longueur, 0^m,30 de largeur et 0^m,30 de profondeur. Les parois intérieures sont garnies d'une couche de 0^m,10 d'épaisseur de houille finement pulvérisée, lavée à l'eau de chaux et séchée. On introduit dans ce four, successivement, du cuivre et un mélange de corindon et de charbon de bois pulvérisé. L'ensemble est recouvert d'une couche de charbon, et finalement d'un couvercle en fonte percé de deux trous pour le dégagement de gaz. Les parois latérales laissent passer deux grosses électrodes

¹ Parmi les essais les plus remarquables auxquels nous avons été initié dès leur début nous citerons ceux de MM. Gauduin, Faure et Lambert.

en charbon qui aboutissent au sein du mélange à fondre. Ces électrodes, en charbon aggloméré comme celui des crayons de lampes à arc, ont une longueur de 0^m,76 et un diamètre de 0^m,08 ; elles sont reliées aux bornes d'une puissante dynamo par des conducteurs de dimensions suffisantes.

Quand tout est prêt, on envoie dans le four un courant de 3 000 ampères environ, sous 80 volts de chute de potentiel. Au commencement de l'opération, pour éviter de brûler la dynamo par de brusques variations dans le débit, on introduit des résistances métalliques dans le circuit, puis, quand l'échauffement normal de tout le système est obtenu, on retire ces résistances de manière à ce que toute l'énergie électrique serve à la réduction du corindon.

On écarte de temps en temps les électrodes pour que la masse

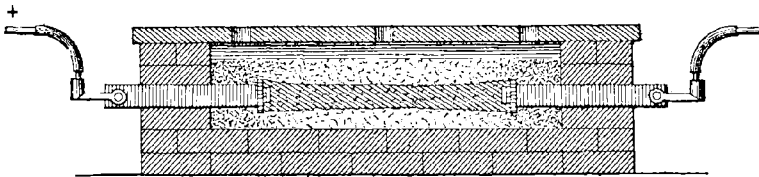


Fig. 42. — Four Cowles, en Amérique.

de minerais soit également chauffée, et on laisse le courant une heure dans chaque four.

Le refroidissement dure également une heure ; de sorte qu'avec trois fours seulement on peut fonctionner sans interruption.

En déchargeant le four, on trouve, sous la couche de charbon fin, une masse oblongue cristallisée de métal blanc formé de cuivre avec 33 à 50 p. 100 d'aluminium et un peu de silicium. Au-dessous de cette masse, on trouve du carbure d'aluminium contenant de 30 à 60 p. 100 de métal.

Le bronze riche est recueilli et fondu en lingots de 25 à 30 kilogrammes dans des creusets ordinaires en graphite. Ces lingots, soigneusement analysés, sont fondus à nouveau avec du cuivre pour être transformés en bronze d'aluminium à 10 p. 100.

Le rendement est d'environ 1 kilogramme d'aluminium pour 60 chevaux-heure.

Procédés Cowles, en Angleterre. — Les procédés Cowles ont reçu une très belle application à Milton, comté de Stafford, en Angleterre, dans le courant de l'année 1888. Voici quelques-unes des particularités de cette usine ¹ :

La dynamo fournit un courant de 5 000 à 6 000 ampères sous 50 à 60 volts.

Le courant est conduit à la salle des fours au moyen de deux

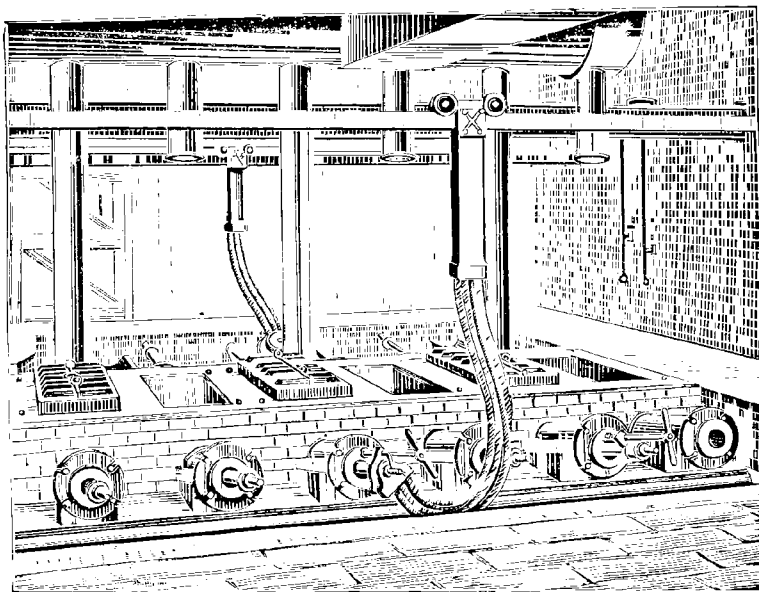


Fig. 43. — Fours Cowles, en Angleterre.

barres en cuivre forgé sur lesquelles circule un contact roulant. A ce contact sont attachés cinq câbles en cuivre, encastrés à leur autre extrémité dans une pièce de bronze qui vient s'adapter à frottement doux sur une tige conique fixée sur chaque électrode.

La salle des fours est divisée en deux ateliers contenant chacun six fourneaux. Dans l'un des ateliers, on fabrique des bronzes d'aluminium ; dans l'autre des ferro-aluminiums, des ferro-chromiums, etc.

Les six fours sont placés l'un à côté de l'autre, au niveau du sol (fig. 43).

¹ *Bulletin de la Société Internationale des Electriciens*, juin 1888.

- Chaque four est formé par une cuve rectangulaire en briques réfractaires, ayant 0^m,60 de longueur, 1^m,40 de largeur et 0^m,50 de profondeur ; à chaque extrémité est une petite voûte qui laisse passer un tuyau en fonte fixé à la tête du four ; c'est dans ce tuyau que se meut, comme un piston dans un cylindre, la pièce qui porte, encastrés dans du cuivre fondu, les charbons formant électrodes. Ces charbons sont au nombre de neuf par électrode ; ils ont 0^m,065 de diamètre et environ 1 centimètre de largeur.

Au fond du four, on met une brasque en charbon granulé et chaulé épaisse de quelques centimètres, suffisante pour isoler la paroi du four de l'action de la chaleur. Le charbon de bois qui est employé est traité par un lait de chaux très clair, de manière qu'une certaine quantité de chaux pénètre dans la masse des charbons. On rapproche ensuite les électrodes de 0^m,05 ou 0^m,06 l'une de l'autre, et l'on place un gabarit en tôle mince qui laisse un espace rectangulaire libre pour la charge au centre du fourneau et permet de faire une brasque de 6 à 8 centimètres d'épaisseur entre la feuille de tôle et la paroi du four. Quand cette brasque est faite, on met alors entre les électrodes, dans l'espace vide qu'elles laissent entre leurs extrémités, des fragments de charbons provenant de débris de crayons électriques, et l'on a bien soin de recouvrir les extrémités encastrées des électrodes de poussières de charbon chaulé et bien damé, en réservant libre tout l'espace destiné à recevoir l'action du courant. C'est dans cet espace que l'on vient mettre la charge, qui se compose, pour le bronze aluminium, de 70 kilogrammes de cuivre et de 37 à 40 kilogrammes de corindon, le tout mélangé d'une certaine quantité de charbon concassé. On place le tout dans la partie laissée vide et au-dessus des électrodes. Lorsque la charge est uniformément répartie, on enlève le gabarit en tôle, on ajoute une certaine quantité de poussier de charbon de bois aux deux extrémités du four, et du charbon de bois concassé sur la partie occupée par la charge. On ferme ensuite le four avec une plaque en fonte qu'on lute pour empêcher les rentrées d'air.

Le courant est envoyé au four, et son débit est réglé par un rhéostat, comme à Lockport.

Au début, les électrodes sont très rapprochées l'une de l'autre,

la résistance étant très grande ; mais quand le four est suffisamment chaud, la résistance diminue et on éloigne les électrodes. Du commencement à la fin de l'opération, on écarte successivement les électrodes, en sorte que l'on obtient une égale résistance jusqu'à ce que la charge entière ait été soumise au courant.

La conduite de ces fours est si facile, que l'ouvrier exercé à cette manœuvre ne laisse pas le temps à l'ampèremètre d'indiquer aucune variation. Les chiffres relevés pendant l'opération, sauf pour le premier quart d'heure nécessaire à l'échauffement, présentent une grande irrégularité.

Chaque opération dure environ une heure et demie à deux heures au maximum. (On a reconnu que l'on n'avait pas intérêt à prolonger l'opération et que le maximum de rendement était atteint dans ce laps de temps.) Quand le dégagement de gaz a été rapide, on arrête l'opération au bout d'une heure un quart ou une heure et demie ; lorsqu'au contraire l'opération a languï, que les gaz ont pendant un certain temps présenté peu de volume, on la prolonge pendant une demi-heure de plus.

Quand l'opération est terminée, on arrête le courant, on enlève les câbles conducteurs fixés aux tiges des électrodes, et, en faisant glisser le petit pont roulant dont nous avons parlé, on les présente devant le four, qui doit être à son tour mis en fonctionnement.

Dès que le four est arrêté, on a soin de retirer les deux électrodes.

Quand le refroidissement est suffisant, on enlève le couvercle en fonte.

Un petit wagonnet est amené près du four. On retire le charbon qui recouvre le métal et la scorie solidifiée. Le métal réduit, mis à part, est pesé. Suivant la cassure du métal, on évalue son pourcentage en aluminium, ce qui est très facile et se fait assez exactement dès que l'on a acquis un peu d'expérience. L'alliage riche que l'on obtient renferme de 14 à 20 p. 100 en moyenne d'aluminium.

A chaque opération, il y a une certaine quantité de minerai non réduit renfermant des globules de cuivre ou de bronze peu riches en aluminium, que l'on fait rentrer dans la charge ultérieure.

Dans une opération telle que nous venons de la décrire, ayant duré une heure et demie, on a obtenu 90 kilogrammes d'alliage renfermant 14 p. 100 environ d'aluminium, soit 12 kg. 6 d'aluminium, avec un courant moyen de 4 250 ampères et 60 volts, ce qui donne :

8	kilogrammes	4	d'aluminium	par	heure	pour	255 000	watts.
1	—	—	—	—	—	—	30 300	—

Une autre opération a donné 85 kilogrammes de métal riche à 15 p. 100 en 1 heure 40 minutes, soit 12 kg. 75 d'aluminium avec un courant moyen de 4 800 ampères et 57 volts, ce qui donne :

7	kilogrammes	65	d'aluminium	par	heure	pour	273 600	watts.
1	—	—	—	—	—	—	35 760	—

A Milton, on obtient en moyenne 1 kilogramme d'aluminium pour 46 chevaux-heure.

Le métal riche provenant d'une série d'opérations est refondu au four à réverbère ou simplement au creuset, en y ajoutant la quantité de cuivre nécessaire pour faire du bronze à 10 p. 100.

Pour avoir le bronze de silicium, il suffit de remplacer dans le four le corindon par le sable blanc ou le grès comme celui de Fontainebleau. Pour le ferro-aluminium, le cuivre est remplacé par des riblons de fer ou de fonte.

Procédés Kleiner. — M. Kleiner, de Zurich, a imaginé une méthode de traitement de l'aluminium qui diffère surtout de celle de Cowles par la nature du minerai employé et par la possibilité d'obtenir directement de l'aluminium à l'état pur.

Le minerai choisi par M. Kleiner est la cryolithe, c'est-à-dire un fluorure double d'aluminium et de sodium. Ce minerai vaut, en Europe, 500 francs la tonne et renferme 13 p. 100 d'aluminium, 33 p. 100 de sodium et 54 p. 100 de fluor.

On commence par le réduire en poudre fine et on l'introduit dans des creusets spéciaux en plombagine. Ces creusets sont munis d'électrodes négatives en baguettes de carbone passées à travers le fond, et d'électrodes positives, également en carbone, plongeant dans la masse du minerai.

Au début de l'opération, on emploie seulement la quantité de cryolithe pulvérisée et sèche, convenable pour remplir le creuset jusqu'à hauteur de l'extrémité des électrodes négatives; on abaisse ensuite l'électrode positive jusqu'à ce que l'arc voltaïque prenne naissance. En quelques minutes, la chaleur développée amène la fusion du minerai au voisinage de l'arc; on remplit alors peu à peu le creuset de manière à produire une masse fluide incandescente au centre du bain. On maintient le bain en fusion pendant deux ou trois heures.

Lorsque le creuset est refroidi et son contenu lavé, le métal se présente en lingots, le fluorure de sodium se dissout, et le minerai non réduit est repris pour être traité de nouveau.

La préparation de l'aluminium pur, ou presque pur, n'exige ainsi que du minerai et de la force motrice.

Dans une expérience à laquelle assistait M. Hopkinston, on a obtenu 3 grammes d'aluminium par cheval-heure. Cet aluminium contenait 98 p. 100 de métal.

Procédés Héroult. Usine de Lauffen. — M. Héroult s'est fait breveter en 1886, pour un procédé consistant à électrolyser la cryolithe mise en fusion par le courant électrique. L'électricité agit donc dans son four de deux manières : 1° pour fondre le minerai et maintenir le bain à l'état de fusion; 2° pour décomposer l'alumine.

Dans les opérations ordinaires de l'électrolyse, on cherche à réduire à son minimum la quantité de chaleur développée dans les bains pour éviter des pertes d'énergie. M. Héroult, au contraire, agissant sur des matières solides, demande à l'électricité d'abord la chaleur nécessaire pour les liquéfier, et ce n'est qu'après avoir rempli cette première fonction, que le courant détermine les décompositions électrolytiques. Les deux effets sont concentrés dans un seul appareil et cette concentration diminue la main-d'œuvre et simplifie dans une grande mesure le matériel de l'usine.

Le creuset en usage à Lauffen (Suisse) est représenté (fig. 44) en plan et en coupe longitudinale.

Il se compose d'un bloc de charbon C contenu dans une boîte en fonte et possédant une cavité dans laquelle la charge est intro-

duite. Il est muni d'un trou de coulée, fermé en temps ordinaire par un tampon en charbon maintenu par un ressort. Le creuset forme la cathode et reçoit le courant par des câbles en cuivre serrés sur l'enveloppe en fonte. L'anode A est formée d'un faisceau de plaques de charbon serrées dans un étrier auquel est attachée

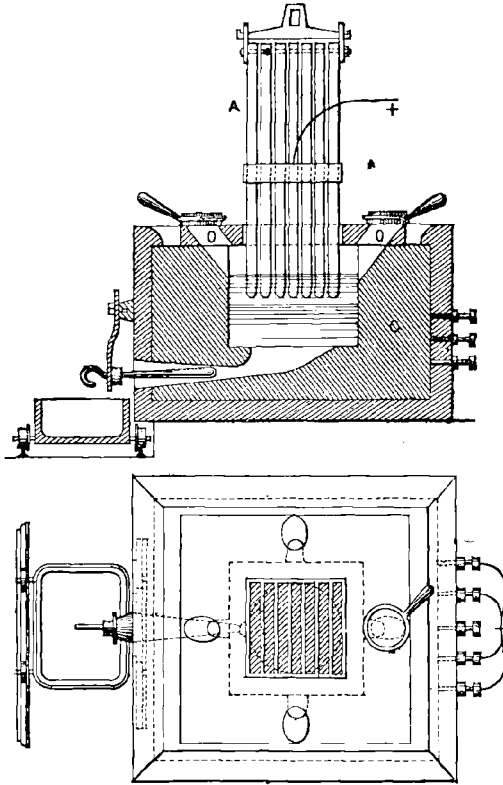


Fig. 44. — Four Héroult.

la prise du courant; elle peut être soulevée ou abaissée à volonté par une grue disposée *ad hoc*.

En outre de l'ouverture centrale, la boîte en fonte possède deux trous OO, fermés par des tampons, qui servent à l'introduction de la charge et au dégagement de l'oxyde de carbone. Les tampons sont en charbon; ils reposent sur des briques réfractaires placées en arrière, à une certaine distance du foyer afin de ne pas être soumises à une trop vive chaleur. Une poche pratiquée au fond

du bassin, fermée également par un tampon en charbon, communique avec un canal évasé, et sert de trou de coulée.

Voici comment s'effectue la marche de l'opération :

On commence par placer au fond du creuset une couche de cuivre en petits morceaux. On fait descendre le faisceau de charbon jusqu'à ce qu'il repose sur cette couche, et on ferme le circuit. Le courant ne tarde pas à mettre le cuivre en fusion ; on enfourne alors le minerai d'alumine $Al^2 O_3$ et on enlève un peu le faisceau. Le minerai fond à son tour et l'électrolyse commence. Cette opération est continuée sans interruption en enfournant alternativement du cuivre et de l'argile.

Deux fois par jour, on coule le bronze d'aluminium, en relevant le faisceau de charbons et en ouvrant le trou de coulée. Le traitement se poursuit des mois entiers sans arrêt, en donnant une production de trois tonnes de bronze à 10 p. 100 en vingt-quatre heures.

L'intensité du courant est de 12 000 ampères sous 12 volts. Le minerai employé à Lauffen est de l'alumine obtenue par voie humide et contenant 40 p. 100 d'eau. On obtient 1 kilogramme d'aluminium avec 29 chevaux-heure.

Procédés Héroult. Usine de Froges. — L'usine de Froges (Isère) appartenant à la Société Electro-Métallurgique Française est installée pour produire des alliages d'aluminium et de l'aluminium pur¹.

Le creuset à alliages est une caisse rectangulaire en fonte, isolée du sol et ayant 1^m,20 de côté et 1 mètre de profondeur.

Les parois intérieures et le fond sont revêtus d'une épaisse garniture en plaques de charbon conducteur, cimentées par du goudron. Vers la partie inférieure de cette garniture se trouve le trou de coulée. Une cavité de 0^m,30 de côté sur 0^m,60 de profondeur constitue le laboratoire de l'appareil.

La caisse et sa garniture sont reliées au pôle négatif de la dynamo.

¹ Nous extrayons des *Annales des Mines* (1890) les renseignements suivants sur l'usine de Froges. Ces renseignements sont donnés par M. Kuss, ingénieur des mines.

Un bain de fonte, ou de cuivre en fusion, suivant l'alliage qu'on veut obtenir, constitue la cathode.

Un prisme en charbon de 0^m,30 de côté et 1^m,20 de longueur constitue l'anode; il est formé d'une série de plaques fortement assemblées au moyen d'une armature métallique.

L'anode est suspendue au-dessus du creuset de manière à pouvoir pénétrer plus ou moins profondément dans la cavité centrale. Le creuset est fermé par un couvercle en matériaux réfractaires portant une trémie par laquelle se fait le chargement des substances à traiter et la sortie des gaz.

L'opération suit les mêmes phases qu'à Lauffen : On introduit d'abord dans le creuset une certaine quantité de cuivre ou de fonte qu'on fait fondre en abaissant l'anode et en fermant le circuit; puis on jette, par petites charges alternatives, des proportions convenables de métal et d'alumine jusqu'à ce que le creuset soit plein. Un ouvrier expérimenté règle la distance des électrodes sur les indications de l'ampèremètre.

Toutes les douze heures, on fait couler l'alliage dans des lingotières. L'opération électrique est continue; on ne l'interrompt que pour remplacer l'anode lorsqu'elle est sur le point d'être consumée.

Le minerai employé est de l'alumine pure préalablement calcinée. Les fabriques de produits chimiques livrent cette alumine à l'état d'hydrate contenant environ 45 p. 100 d'eau, 50 p. 100 d'alumine et 5 p. 100 de carbonate de soude et autres impuretés. Les deux principaux alliages fabriqués à Froges dans les creusets Héroult sont le ferro-aluminium contenant de 8 à 30 p. 100 d'aluminium et le bronze d'aluminium d'une teneur habituelle de 10 à 15 p. 100 d'aluminium.

Pour fabriquer l'aluminium pur, l'usine emploie un four spécial dû à la collaboration de MM. Héroult et Kiliani dont voici la description succincte :

Une cuve cylindrique en tôle de fer de 0^m,60 de diamètre et 0^m,75 de hauteur repose sur un châssis isolé monté sur galets et pouvant recevoir un mouvement de rotation autour de son axe vertical. La paroi cylindrique est percée dans le bas d'un trou de coulée. Le fond de la cuve possède une ouverture centrale qui

laisse passer l'électrode négative en cuivre, isolée électriquement du reste du creuset.

Pour éviter le contact entre la cathode en cuivre et le bain métallique qui sera contenu dans le creuset, on dame dans le fond (après interposition d'une feuille d'amiante) une pâte de charbon peu conductrice. Grâce à cette précaution, les parois métalliques du creuset sont dans un certain isolement par rapport à la cathode. Une potence tient suspendue l'anode et permet de la faire mouvoir verticalement.

L'aluminium s'obtient par la décomposition de l'alumine, sous l'action du courant électrique, dans un bain de cryolithe. Dès que le creuset est rempli de cryolithe, on fait passer le courant qui en détermine la fusion, en deux ou trois heures environ. La partie centrale voisine de l'anode est parfaitement fluide; on y verse de temps en temps de la cryolithe en poudre et de l'alumine calcinée. L'aluminium produit tombe au fond du creuset, l'oxygène se porte sur l'anode qui brûle régulièrement.

Toutes les vingt-quatre heures, on procède à la coulée du métal qui contient, au maximum, 1 à 2 p. 100 d'impuretés.

Par kilogramme d'aluminium produit, on consomme 2 kg. 2 d'alumine calcinée et 1 kg. 6 de cryolithe. Ces deux substances coûtent à l'usine 1. 10 fr. le kilogramme.

La consommation de l'anode est de 1 kg. 60 par kilogramme d'aluminium. Les anodes, fabriquées à l'usine, reviennent à 0,35 fr. le kilogramme. La dépense en travail moteur est de 62 $\frac{1}{2}$ chevaux par kilogramme d'aluminium, ce qui correspond à 16 grammes de métal par cheval-heure.

Un kilogramme d'aluminium coûte, à Froges, 10 francs. Ce prix se décompose ainsi : matières et main-d'œuvre, 4 francs ; frais généraux, 6 francs.

Si la production annuelle, qui ne dépasse pas 100 tonnes, s'élevait à 1 000 tonnes, le prix de revient serait d'environ 5 francs le kilogramme, frais généraux compris.

Procédés Minet. — M. Minet obtient l'aluminium en électrolysant un bain contenant le métal à l'état de fusion.

Pour que l'action électrolytique se produise et se continue

régulièrement lorsqu'on agit par fusion ignée, il est essentiel que le bain se présente avec un état particulier de *fluidité* le plus voisin possible de l'état d'un sel en dissolution. Il faut aussi que la température de volatilisation soit assez éloignée de sa température de fusion pour lui donner une certaine stabilité. Pour parvenir à ce résultat, M. Minet emploie le mélange suivant :

Fluorure double d'aluminium et de sodium.	25 à 40 p. 100.
Chlorure de sodium, de	75 à 60 —

Ce bain ainsi composé est suffisamment fluide dès 900°, et jusqu'à 1100° il n'est presque pas volatil. Le fluorure double d'aluminium et de sodium ou *cryolithe* existe au Groënland en un état de pureté suffisant pour être soumis au traitement dont nous parlons.

A la température de 900°, la masse étant fondue, le bain est très fluide et assez transparent pour qu'on puisse voir le fond du vase sous une épaisseur de 0^m,33 d'électrolyte.

Pendant le passage du courant, l'aluminium se porte au pôle négatif, le fluor se dégage au pôle positif et le fluorure de sodium se précipite au fond du bain, de telle sorte que si on alimentait l'électrolyte avec de la *cryolithe* seule, le bain s'enrichirait rapidement de fluorure de sodium. On évite cet inconvénient en versant dans le bain autour des anodes, pendant que se produit le travail électro-chimique, de l'alumine calcinée, à l'état de poudre très fine.

L'alumine se dissout en partie dans le fluorure de sodium devenu libre et s'électrolyse en même temps que le fluorure d'aluminium. Comme il importe de conserver constante la composition de l'électrolyte pendant tout le temps de la marche de l'opération, il est nécessaire de faire des analyses fréquentes du bain. M. Minet a trouvé une méthode très simple d'effectuer ces analyses, en se basant sur la solubilité du chlorure de sodium et sur l'insolubilité du fluorure double d'aluminium et de sodium.

Cuves et électrodes. — Etant donné l'électrolyte, il fallait trouver des cuves et des électrodes qui ne soient pas attaquées par le bain. C'était là un problème des plus difficiles. Après un grand nombre

d'essais, M. Minet a adopté une cuve en fonte ayant la forme d'un parallélépipède que nous représentons (fig. 45).

La cuve V est revêtue d'une garniture en maçonnerie M qui la protège contre l'action des gaz chauds du foyer extérieur. L'anode A et la cathode C sont en charbon aggloméré. Sous la cathode se trouve placé un creuset qui reçoit le métal au fur et à mesure de sa production. La cuve est établie en dérivation sur la cathode par l'intermédiaire d'une résistance R calculée de façon que le

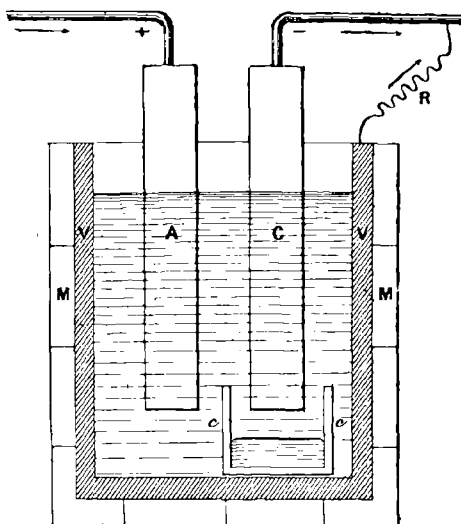


Fig. 45. — Creuset Minet.

vingtième du courant traverse la cuve et les dix-neuf vingtièmes, la cathode et, par suite, l'électrolyte.

Grâce à cette ingénieuse disposition, les parois intérieures de la cuve sont continuellement recouvertes d'une mince couche d'aluminium qui les protège contre l'action corrosive du bain.

Quand l'intensité du courant est considérable, on met deux anodes dont les dimensions sont telles que la résistance de l'électrolyte reste constamment inversement proportionnelle à l'intensité maximum du courant qui traverse la cuve.

Le foyer extérieur, chargé d'amener l'électrolyte à l'état de fusion, ne sert guère qu'au début de l'opération : le courant électrique remplit bientôt un double but ; il maintient le bain fluide en même temps qu'il l'électrolyse.

Cuve cathode. — M. Minet a également combiné une cuve en fonte, servant de cathode et il en a obtenu un très bon résultat industriel.

Cette cuve est garnie intérieurement de charbon aggloméré, très dense, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité, résistant à l'action du bain durant vingt à trente jours sans éprouver de fissure.

L'aluminium s'écoule le long des parois en charbon au fur et à mesure de sa production, et se rassemble au fond du creuset d'où il est extrait par un trou de coulée.

Poids du métal déposé. — La quantité d'aluminium correspondant au passage, dans l'électrolyte, d'une quantité d'électricité égale à un coulomb, déduite de l'équivalent électro-chimique de ce métal, est de 0,000093 gramme et par conséquent, pour une quantité d'électricité égale à 1 ampère-heure, elle est de $3\,600 \times 0,000093 = 0$ gr, 34.

En pratique, le poids de l'aluminium produit varie entre 50 et 80 p. 100 du poids théorique indiqué ci-dessus. Le plus grand rendement a été obtenu avec des électrodes en fer.

Force électromotrice. — M. Minet a établi ainsi qu'il suit la force électromotrice minima nécessaire à son opération :

Composés.	Formules électrolytiques.	Chaleur de formation (c).	Force électromotrice minima.
Fluorure	$Al^{2/3}F$	73,3	3,19
Oxyde	$Al^{2/3}O$	63,3	2,84
Chlorure	$Al^{2/3}Cl$	53,6	2,33

En pratique, la différence de potentiel entre les électrodes varie entre 4 et 6 volts.

Régime. — Le régime du courant peut atteindre l'intensité énorme de 3 ampères par centimètre carré de cathode, ce qui correspond à 30 000 ampères par mètre carré. C'est-à-dire mille fois plus que le régime normal de l'électrolyse du sulfate dans les affineries de cuivre.

La densité du courant dans un électrolyte fondu semble d'ail-

leurs n'avoir d'autres limites que celle pour laquelle les électrodes se désagrègent.

En vue d'obtenir une marche régulière, M. Minet maintient cette densité à 1 ampère par centimètre carré aux anodes et à 2 ampères et demi par centimètre carré aux cathodes.

Température du bain. — La température du bain a varié du rouge naissant, 520°, au blanc éblouissant, 1 500°. Le plus souvent, l'opérateur a maintenu cette température entre 900 et 1 000°.

Avant d'établir une fabrique industrielle, M. Minet a fait une série d'expériences sur ses procédés, dont voici quelques résultats :

DATE de l'expérience	NATURE de la cathode	DURÉE de l'expérience	INTENSITÉ du courant I	DIFFÉRENCE de potentiel aux électrodes E	POIDS du métal		COEFFICIENT de rendement p. 100
					déposé	calculé	
1888							
7 mai . . .	charbon	12 h.	89 amp.	5,5 volts	200 gr.	363	55
8 juin. . . .	charbon	12 h.	124	5,5	320	506	63
13 juillet. . .	charbon	14 h.	90	4,0	260	428	60
25 juillet. . .	charbon	24 h.	113	4,5	570	922	61
22 septembre.	fer	23 h.	100	5,5	400	782	51
30 octobre . .	charbon	12 h.	200	4,25	520	816	63
26 novembre .	charbon	12 h.	142	4,75	380	579	65
10 décembre .	charbon	12 h.	160	5,75	420	653	64
1889							
27 janvier . .	charbon	12 h.	110	5,0	270	449	60
4 février. . .	charbon	13 h.	180	6,0	500	796	62
24 mars . . .	charbon	12 h.	255	5,5	600	1040	57
4 août	charbon	12 h.	360	6,0	1000	1469	68
23 juillet. . .	charbon	22 h.	650	5,8	2430	4860	50
24 juillet. . .	charbon	22 h.	650	5,8	2350	4861	52
30 septembre.	charbon	20 h.	700	5,6	2600	4760	54
10 octobre . .	charbon	20 h.	700	5,6	2600	4760	54
20 novembre .	charbon	20 h.	800	5,6	2800	5440	52
22 novembre .	fer	20 h.	800	5,8	3400	5440	62
5 décembre .	fer	20 h.	800	5,8	3600	5440	66
1890							
15 janvier . .	fer	11 h.	950	6,0	2100	3550	60
20 janvier . .	fer	7 h.	975	6,1	1900	2320	82
7 février. . .	charbon	7 h.	1200	6,35	1680	2860	60
2 mars	charbon	7 h. 1/2	1330	6,00	1850	3393	55

Ce tableau témoigne de la régularité de l'opération. On remarque en effet que, bien que l'intensité du courant variait dans de grandes proportions, puisqu'elle partait d'un minimum égal à 89 ampères, et atteignait un maximum de 1 330 ampères, abstraction faite du courant dérivé sur la cuve, la différence de potentiel aux électrodes restait sensiblement constante.

Ce résultat a été obtenu par la précaution qu'on avait d'augmenter les dimensions des électrodes (cathode et anode), de façon que la densité du courant maximum était toujours la même. Chaque fois qu'on se départait de cette précaution, la marche du phénomène devenait très irrégulière.

Dans sa communication à la Société internationale des Électriciens, M. Minet a donné, en outre des renseignements qui précèdent, les résultats d'expériences de longue durée, qui peuvent être considérées à juste titre, comme étant du domaine industriel. Voici ces résultats :

DATES	NOMBRE de jours	HEURES de marche	HEURES d'arrêt	NOMBRE de cuves	POIDS du métal déposé
Novembre 1888	30	715	5	6	440 ^{kg}
Avril 1889.	30	715	5	6	460
Juillet-Août 1889,	36	858	6	6	288
Septembre-Octobre 1889	42	1001	7	6	504

Toutes ces expériences ont été faites avec des creusets n'ayant que 20 à 40 centimètres de côté, suivant l'intensité du courant.

Consommation d'énergie. — L'inventeur donne les deux expériences suivantes pour servir de base aux calculs de consommation d'énergie par ses procédés :

11 février 1890. — Cuve en dérivation.

Durée d'une coulée.	7 heures.
Nombre de coulées.	3
Durée totale de l'opération	21 heures.
Poids du métal par coulée	1 750 grammes.
Poids par cuve.	5 250 —

Différence de potentiel.	5,75 volts
Intensité du courant.	1 500 ampères.
Force contre-électromotrice.	2 volts.
Résistance de l'électrolyte	0,0025 ohm.
Température	1 000 degrés.
Nombre de cuves en tension	4
Poids du métal en 21 heures	21 000 grammes.
Poids théorique calculé.	41 580 —
Rendement industriel	50 1/2 p. 100.
Poids du métal obtenu par cheval-heure.	21,7 grammes.
Énergie nécessaire pour obtenir 1 kilo-gramme d'aluminium	46 chevaux-heure.

10 décembre 1890. — Cuve cathode.

Durée de l'expérience.	22 heures.
Poids du métal coulé.	6 500 grammes.
Quantité d'électricité	330 ampères-heure.
Rendement industriel.	58 p. 100.
Poids du métal par cheval-heure.	31,9 grammes.
Énergie nécessaire pour 1 kilogramme d'aluminium.	31,3 chevaux-heure.

Usine de Calypso. — MM. Bernard frères et Chevrant viennent d'installer une usine pour l'exploitation des procédés Minet, à 2 kilomètres de Saint-Michel (Savoie) dans un hameau nommé Calypso.

Voici quelques données sur la production de cette usine et sur les frais de fabrication.

La turbine est de la force de 300 chevaux.

La dynamo, type Hillairet, donne 3 600 ampères sous 50 volts.

La production journalière depuis le 19 novembre 1891 est de 120 kilogrammes d'aluminium.

Nombre de cuves électrolytiques, 8.

Production journalière par cuve, 15 kilogrammes.

Le prix de revient de l'aluminium comprend l'amortissement du capital dépensé dans les essais, la prime des brevets, l'intérêt des frais de premier établissement, l'entretien annuel du matériel et des bâtiments, les dépenses courantes en matières premières et en main-d'œuvre et l'ensemble des frais généraux de l'usine. Nous ne possédons pas tous les éléments nécessaires pour calculer ce prix de revient, et nous pensons que les propriétaires de

l'usine seraient eux-mêmes fort embarrassés s'il leur fallait donner un chiffre bien exact, par kilogramme d'aluminium obtenu. La marche de l'usine est si récente que les dépenses courantes applicables aux frais d'installation sont loin d'être épuisées. Tout ce qu'on peut dire, dès aujourd'hui, c'est qu'en pleine période industrielle, les procédés Minet doivent produire l'aluminium *presque pur* à 5 francs le kilogramme, peut-être à moins.

Remarquons qu'une puissance de 300 chevaux, utilisée pendant 24 heures devrait donner : $0 \text{ kg. } 0319 \times 7200 = 229 \text{ kg. } 68$ d'aluminium, si l'on prend pour base l'expérience du 10 décembre 1890, précitée; au lieu des 120 kilogrammes obtenus actuellement.

Pour cette production réduite, la force motrice dépensée correspond à 60 chevaux-heure par kilogramme d'aluminium.

La matière première coûte par kilogramme environ 2 fr. 50 non compris les anodes, les cathodes et les cuves, savoir :

1 kilogramme d'oxyfluorure d'aluminium . . .	1 fr.
4 kilogrammes d'alumine à 0 fr. 30	1 fr. 20
10 kilogrammes de charbon à 0 fr. 03	0 fr. 30

Les procédés Minet pour la fabrication électrolytique de l'aluminium nous paraissent les mieux étudiés et les plus perfectionnés de tous les procédés similaires existant actuellement en France et à l'étranger.

Procédés Hall. — Les procédés Hall ne diffèrent de ceux de M. Minet que par les détails. Ils sont appliqués en Amérique aux usines de Pittsburg, et en Angleterre aux usines de Patricroft près Manchester.

Voici comment on opère dans ces usines :

On mélange du fluorure d'aluminium à du fluorure de calcium, dans la proportion de 169 à 78 en poids. On forme ainsi un fluorure double d'aluminium et de calcium, plus fusible que ses constituants, de formule $\text{Al}^2 \text{Ca Fl}^8$.

On obtient le fluorure d'aluminium en traitant l'alumine hydratée par un excès d'acide chlorhydrique. On emploie aussi, comme bain de fusion, un fluorure triple d'aluminium, de sodium

et de calcium, obtenu par la fusion de 420 parties de cryolithe, 234 parties de fluorure de calcium et 507 parties de fluorure d'aluminium en poids; mais les proportions de ce bain peuvent varier sensiblement, sans en changer l'efficacité.

Le creuset dans lequel s'opère l'électrolyse est chauffé extérieurement et est garni à l'intérieur d'une couche de charbon aggloméré.

Ce garnissage sert de cathode.

L'anode occupe le milieu du creuset.

La densité du bain étant supérieure à celle de l'aluminium, celui-ci tend à flotter à la surface et par suite à s'oxyder au contact de l'air ou de l'anode. Pour éviter cet inconvénient, on ajoute dans le bain du fluorure de lithium ou de potassium. La densité du bain diminue, mais sa consistance s'épaissirait si l'on n'y additionnait de temps en temps du chlorure de calcium.

Dans tous ces bains, la différence de potentiel entre les électrodes est d'environ 7 à 8 volts et l'alimentation est opérée au moyen d'un oxyfluorure ou simplement de l'alumine.

Procédés Faure. — M. Camille Faure, qui a fait une étude approfondie de la fabrication électrolytique de l'aluminium vient de publier une brochure très intéressante¹ sur ses nouveaux procédés. Nous extrayons de cette brochure les renseignements qui suivent. Voici d'abord un extrait de la communication, lue par M. Berthelot, au nom de M. Faure, à l'Académie des Sciences (séance du 30 juillet 1888).

« La méthode classique pour obtenir des chlorures d'aluminium, silicium et autres éléments nécessitant une haute température, consiste à mélanger les oxydes de ces éléments avec du charbon, et à les soumettre à l'action du chlore libre, à une haute température, dans un tube ou récipient qui les protège contre les flammes du foyer.

« Le but que je me suis proposé d'atteindre est de supprimer la majeure partie des désavantages inhérents à ce système, lesquels désavantages résident dans l'usure rapide des récipients, la grande quantité de combustible nécessaire, la lenteur des opé-

¹ Grenoble, décembre 1891.

rations, le coût du chlore, ainsi que les opérations de mélange des matières, etc.

« Les données de la thermochimie font clairement pressentir que le chlore peut être remplacé par l'acide chlorhydrique, qui est bien moins coûteux.

« J'ai résolu de chauffer les matières directement, sans les mélanger de charbon, et de les traiter par le gaz chlorhydrique mélangé avec un hydrocarbure peu coûteux. Pour éviter d'obstruer les pores de la matière, je me sers d'un mélange convenable de naphtaline et de gaz chlorhydrique qui devient, au rouge, indécomposable par la chaleur seule, à la température produite par un fourneau à vent alimenté de charbon; ce mélange se dégage des appareils sous forme d'une fumée épaisse qui attaque, au rouge blanc, tous les corps oxydés qui peuvent obstruer les pores.

« J'ai disposé un fourneau de grandes dimensions, capable de chauffer une masse de matière épaisse de 0^m,50 ayant plusieurs mètres carrés de surface.

« Les flammes d'un four à gaz, muni de récupérateur de chaleur, descendent à travers la matière (bauxite par exemple). Quand on a atteint la température voulue, on ferme les ouvertures d'admission de gaz de chauffe, et l'on fait passer un courant gazeux chlorhydrique en sens inverse.

« Ce procédé permet d'obtenir le chlorure d'aluminium en très grande quantité et à peu de frais. »

Voici maintenant comment on opère pratiquement pour obtenir l'aluminium.

On fait un mélange intime de charbon et de bauxite. Cette matière, moulée en morceaux de la grosseur du poing, est placée dans un haut fourneau ordinaire; elle est chargée par le haut; le résidu, s'il y en a, est évacué par le bas, et le chlorure d'aluminium est reçu par un canal latéral et condensé dans de grandes chaudières en cuivre.

Le haut fourneau est muni de récupérateurs de chaleur; l'air est insufflé à 500° au moins. Quand le fourneau est suffisamment chaud, on arrête le soufflage de l'air et on insuffle de l'acide chlorhydrique, et ainsi de suite alternativement. Cette opération donne en vingt-quatre heures 10 000 kilogrammes de

chlorure qui, comme il vient d'être dit, est condensé fractionnellement; finalement il est coulé dans des cylindres en tôle dans lesquels il se concrète. (Il se conserve indéfiniment et peut être transporté au loin.)

On n'électrolyse pas le chlorure d'aluminium simple parce qu'il se distille à 230° et qu'il fond à 200°; la marge est trop petite. On remédie à cet inconvénient en ajoutant, une fois pour toutes, une quantité définie de sel marin pur et sec au bain d'électrolyse; ce mélange fond à 240° et n'est sensiblement volatil qu'au rouge sombre. Le sel marin, plus stable que le chlorure d'aluminium, ne s'électrolyse pas et ne subit qu'une faible perte; on n'a donc qu'à ajouter le chlorure d'aluminium au fur et à mesure que le niveau du bain tend à baisser. La chose peut se faire automatiquement en conservant un niveau constant. Afin de préserver du chlore les parois en fer, on cloisonne la chambre d'introduction de la matière et on n'y laisse pénétrer que de l'air ou de l'acide carbonique.

Le bain électrolytique est chauffé extérieurement à feu doux. Ce bain est d'une grande largeur et les électrodes présentent une très grande surface. La résistance est donc très faible.

Un courant de 3 000 ampères sous 4 volts produit 1 kilogramme de métal par heure.

Le chlore produit, quelque peu mélangé des vapeurs des chlorures, est d'abord passé dans une chambre de condensation où ces vapeurs se déposent; puis il arrive, après refroidissement, dans des chambres fermées, sur le sol desquelles on a répandu de la chaux éteinte afin de préparer du chlorure de chaux à la manière ordinaire.

Le chlorure de chaux contient environ un tiers de son poids en chlore et deux tiers en chaux éteinte; il se vend par 100 000 tonnes par an à un prix variant entre 150 et 220 francs la tonne, en gros. Le prix minimum correspond à 0 fr. 43 le kilogramme; et comme chaque kilogramme d'aluminium fabriqué donne 12 kilogrammes de chlorure de chaux, il en résulte une recette de 1 fr. 80 par kilogramme d'aluminium à retrancher du prix de fabrication.

Voici, d'après M. Camille Faure, les frais nécessités par la

TRAITEMENT ÉLECTRIQUE DE L'ALUMINIUM ET DE SES ALLIAGES 349

fabrication d'un kilogramme d'aluminium obtenu par ses procédés :

Force motrice	0 fr. 20
Intérêts des installations	0 fr. 30
Bauxite	0 fr. 40
Charbon.	0 fr. 65
Acide chlorhydrique	0 fr. 30
Main-d'œuvre et frais généraux	0 fr. 60
Total.	<u>2 fr. 45</u>
Dont il faut déduire pour le chlorure de chaux	1 fr. 80
Prix de revient	<u>0 fr. 35</u>

Le prix de 35 centimes pour un kilogramme d'aluminium est tellement faible qu'il est bien difficile de l'accepter sans justification. Il est certain que le procédé Faure, s'il est réellement industriel, procurera une grande économie sur les autres procédés ; mais de là à admettre une dépense aussi insignifiante, il y a loin. Un prix de revient permettant de livrer l'aluminium à 4 ou 5 francs le kilogramme, en détail, serait déjà très remarquable, et nous ne pensons pas qu'on descende, d'ici longtemps, au-dessous de cette évaluation, si on tient bien compte de l'intérêt de tous les fonds engagés dans la fabrication et de l'amortissement du matériel.



CINQUIÈME PARTIE

EMPLOIS DIVERS DE L'ÉLECTROLYSE

CHAPITRE XXI

ÉLECTROLYSE DE L'EAU

Conductibilité de l'eau distillée¹. — Kohlrausch a trouvé pour la conductibilité électrique de l'eau distillée, dans le vide, à la température de 18° (celle du mercure étant prise pour unité) :

0,000 000 000 025,

L'eau conduit donc l'électricité 40 milliards de fois moins bien que le mercure.

Comme la résistance d'un ohm correspond à une colonne de mercure de 1^m,06 de longueur sur un millimètre carré de section, on peut représenter l'ohm par une couche d'eau de 100 mètres carrés de surface sur 0^m,265 d'épaisseur. Ces chiffres n'ont rien d'absolu car il suffit de $\frac{1}{10\,000\,000}$ de matière étrangère, saline, acide ou alcaline pour faire varier notablement la conductibilité de l'eau. Ils montrent seulement l'impossibilité matérielle où l'on est d'électrolyser industriellement l'eau distillée.

¹ Nous avons spécialement consulté le *Traité d'électro-chimie* de M. Donato Tommasi pour les premiers paragraphes de ce chapitre.

Expérience de Grove. — Une lame de platine, formant anode d'une pile de 300 éléments, plonge dans un récipient contenant de l'eau distillée. La cathode, formée d'un fil de platine, est rapprochée de manière à toucher un instant la surface de l'eau, et retirée immédiatement à une distance de 6 à 7 millimètres, dès que la décharge s'est produite. L'extrémité du fil fond en globules, tandis que, près de l'anode, il se dégage des gaz provenant de la décomposition de l'eau. Cette expérience classique ne prouve pas qu'il y ait eu une action électrolytique, la décomposition observée pouvant être attribuée à l'action de la chaleur.

Expériences de Tommasi. — M. Donato Tommasi a fait de belles expériences sur la décomposition de l'eau distillée avec des anodes en argent, en cuivre, en platine et en or. Dans les deux derniers cas, même avec un fort courant, il n'a obtenu aucun résultat.

Voici comment se fait l'expérience.

Dans un tube en U rempli d'eau distillée, on plonge deux électrodes en platine éloignées l'une de l'autre de 1 centimètre environ, et reliées avec deux éléments Daniell en tension ; aucun effet visible ne se produit ; le courant ne passe pas. Mais si on remplace l'anode de platine par une anode d'argent on observe les faits suivants. Après dix-huit heures on ne remarque aucun changement appréciable dans le liquide ; cependant si, après avoir retiré l'anode, on verse, dans la branche où il plongeait, une goutte d'acide chlorhydrique, on voit apparaître un trouble blanc très manifeste ayant tous les caractères du chlorure d'argent. L'acide chlorhydrique n'a fait autre chose que précipiter la faible quantité d'oxyde d'argent qui se trouvait en dissolution dans l'eau. Et, comme l'argent ne décompose pas l'eau à la température ordinaire, M. Tommasi en conclut que l'eau a dû se décomposer par le courant. Avec le cuivre on obtient le même résultat. Avec l'or, on ne constate aucune décomposition électrolytique.

Nous ne savons pas exactement ce qui se passe dans les expériences précitées, mais nous ne saurions accepter les conclusions de M. Tommasi. A la même température, un liquide ne peut pas changer de conductibilité s'il ne change pas de nature ; les anodes

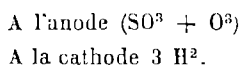
en argent et en cuivre ne peuvent qu'amener dans l'eau les traces de matières étrangères qui, d'après ce que nous disions tout à l'heure, changent notablement sa conductibilité. L'or et le platine conservent à l'eau sa pureté; l'argent et le cuivre l'altèrent; voilà tout.

Théories sur l'électrolyse de l'eau acidulée. — Pour électrolyser l'eau, on l'emploie généralement mélangée avec $\frac{1}{20}$ d'acide sulfurique.

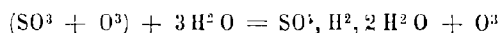
Diverses théories ont été émises pour expliquer la décomposition électrolytique de l'eau acidulée.

D'après Gordon, on peut considérer l'électrolyse de l'eau acidulée comme due seulement à la décomposition de l'acide sulfurique $\text{SO}^4 \text{H}^2$; le radical SO^4 se portant sur l'anode où il se combine avec l'eau de la solution pour reformer l'acide $\text{SO}^4 \text{H}^2$; en sorte qu'avec quelques gouttes d'acide on peut obtenir la décomposition d'une quantité notable d'eau.

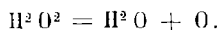
Selon Bourgoïn, l'acide sulfurique se concentre régulièrement à l'anode dans les solutions très étendues, par exemple $\text{SO}^4 \text{H}^2$ 100 Ag, et même $\text{SO}^4 \text{H}^2$ 250 Ag; et le seul groupement qui s'électrolyse est l'acide $\text{SO}^4 \text{H}^2, 2 \text{H}^2\text{O}$ et l'on aurait :



Par suite d'une réaction secondaire entre l'eau et $(\text{SO}^3 + \text{O}^3)$, il se reformerait $\text{SO}^4 \text{H}^2, 2 \text{H}^2\text{O}$ et on aurait ainsi à l'anode :



Suivant Janeczek, le dégagement d'oxygène dans l'électrolyse de l'eau proviendrait de la décomposition de l'eau oxygénée, laquelle se décomposerait ensuite en oxygène et eau :



Quantité d'eau décomposée par cheval-heure. — Nous avons vu dans les *notions préliminaires* que, pour décomposer 1 kilogramme d'eau, il fallait dépenser théoriquement une énergie de 1623430 kilogrammètres. Ce qui correspond à une puissance de 6 chevaux-heure.

Un cheval-vapeur peut donc décomposer, théoriquement, par heure :

$$\frac{1\ 000}{6} = 167 \text{ grammes d'eau,}$$

et recueillir :

$$\begin{aligned} & 48,56 \text{ grammes ou } 207 \text{ litres d'hydrogène} \\ & \text{et } 148,44 \text{ grammes ou } 103,5 \text{ litres d'oxygène} \end{aligned}$$

En pratique, les résistances de toutes sortes augmentent considérablement le travail nécessaire à la décomposition de l'eau. M. Gramme, qui s'est incidemment occupé de la question, a fait quelques expériences assez précises au moyen d'un voltamètre de sa construction, et il est parvenu à décomposer 50 grammes d'eau par cheval et par heure. En tenant compte du travail calorifique absorbé par le circuit, le rendement dépassait certainement 50 p. 100, puisqu'il atteignait $\frac{60}{167} = 33$ p. 100 du travail nécessité par l'électrolyse proprement dite.

Jusqu'aux expériences de M. le commandant Renard, dont nous allons parler, nous considérons donc qu'en pratique, un cheval-vapeur, pendant une heure, décompose 60 grammes d'eau et met en liberté :

$$\begin{aligned} & 6,67 \text{ grammes ou } 74,4 \text{ litres d'hydrogène} \\ & \text{et } 53,33 \quad \text{»} \quad 37,2 \text{ litres d'oxygène.} \end{aligned}$$

Procédé Renard pour la décomposition de l'eau. — A la suite de nombreuses expériences, M. Renard est parvenu à combiner des voltamètres réellement pratiques et à décomposer l'eau d'une manière tout à fait industrielle. L'inventeur a présenté ses appareils à la Société de Physique en 1890, et c'est de sa communication que nous extrayons ce qui suit :

En admettant le chiffre de 1 volt 5 pour la force contre-électromotrice d'un voltamètre à eau (chiffre déduit de la chaleur de combustion de l'hydrogène et de l'oxygène gazeux formant de l'eau liquide), et en comptant sur un rendement total de $\frac{1}{2}$, l'énergie nécessaire pour libérer l'équivalent électro-chimique d'hydrogène, soit 0,0000104, n'est que de trois joules. On en déduit facilement les données numériques suivantes, l'hydrogène étant supposé à la température de + 10° et à la pression 0,76 m.

Volume d'hydrogène produit par ampère-heure	0 l. 433
» » par watt-heure	0 l. 144
Dépense en ampères-heure par mètre cube d'oxygène	2 310
» en watts-heure » » 	6 930
Nombre de chevaux-heure » » »	9,4 chevaux-heure

Pratiquement, on peut compter sur une dépense de 10 chevaux-heure par mètre cube d'hydrogène.

Comme on produit en même temps 500 centimètres cubes d'oxygène, on voit que l'on obtient 1^{me},500 de gaz pour une dépense de 10 chevaux-heure.

Or, avec une bonne machine à vapeur, 10 chevaux-heure représentent 10 kilogrammes de charbon dont le prix varie en France de 0 fr. 12 à 0 fr. 30; on voit que la consommation de combustible par mètre cube de gaz produit peut varier de 0 fr. 08 à 0 fr. 20, suivant les circonstances.

Il suffit donc de transformer le voltamètre de laboratoire en appareil industriel.

Or, cette transformation présente des difficultés. D'une part, les cloisons étanches servant à séparer les deux gaz rendent la résistance intérieure des voltamètres ordinaires très grande. D'autre part, la nécessité d'employer le platine comme électrode conduit à des appareils d'un prix inabordable. Une batterie de voltamètres du système ordinaire, pouvant produire 20 mètres cubes à l'heure, coûterait près d'un million de francs.

On arrive à tourner ces difficultés :

- 1° En séparant les gaz par des cloisons poreuses convenables;
- 2° En substituant l'électrolyte alcalin (dissolution de soude caustique) à l'électrolyte acide; ce qui permet d'employer le fer, la fonte ou l'acier, comme électrode, aux deux pôles.

L'emploi des cloisons poreuses permet de multiplier, autant qu'on le veut, la surface des électrodes et de les rapprocher l'une de l'autre. On obtient ainsi des appareils très peu résistants.

Les cloisons poreuses doivent s'opposer efficacement au mélange des gaz. Il suffit pour cela qu'elles aient une *réaction capillaire* de quelques centimètres d'eau.

Si une cloison poreuse sépare un gaz d'un liquide, et qu'on

veuille faire passer le gaz à travers la cloison, il faudra pour cela un excès de pression P du gaz sur le liquide adjacent. C'est cet excès P que nous appelons *réaction capillaire* de la cloison. Elle est mesurée en colonne d'eau.

On détermine sa valeur, pour des cloisons très poreuses, au moyen de l'appareil suivant. La membrane coiffe un tube de verre gradué et ouvert par en bas. En enfonçant ce tube dans le liquide, l'air s'échappe d'abord en bulles à travers la cloison; mais ces bulles s'arrêtent dès que la colonne d'air restant dans le tube est réduite à P . Pour la toile d'amiante, employée dans nos voltamètres, P varie de 0^m,03 à 0^m,05 d'eau.

Une expérience élémentaire fait voir ensuite que, malgré l'agitation tumultueuse de bulles d'air lancées violemment dans un sac de cette toile plongé dans l'eau, aucune d'entre elles ne traverse les parois du sac.

L'expérience réussit même avec des cloisons très grossières (gaze de soie, canevas à tapisserie, toile métallique).

Pour éviter que la différence de pression entre l'atmosphère d'hydrogène et celle d'oxygène dépasse P dans le voltamètre, on fait passer les gaz dans un *compensateur* hydraulique qui prévient automatiquement toute différence de ce genre.

On peut employer aussi la terre poreuse comme cloison, mais sa résistance électrique est beaucoup plus grande que celle de la toile d'amiante et celle-ci se prête beaucoup mieux à la construction de grands appareils. M. le commandant Renard nous a montré des diagrammes (caractéristiques de voltamètres) qui font voir que la *résistance électrique* de la toile d'amiante est presque négligeable.

Une dissolution de soude caustique à 13 p. 100 présente aussi peu de *résistance électrique* que l'eau acidulée à 27 p. 100 employée dans les voltamètres ordinaires. Elle permet, comme nous l'avons dit, d'employer le fer et ses dérivés comme électrodes, ce qui rend les appareils très pratiques et très économiques.

La disposition la plus simple qui a servi à des expériences en grand, pendant une année, à l'établissement de Chalais, est la suivante : Un grand vase cylindrique en tôle commune sert à la fois de vase pour l'électrolyte et d'électrode négative. Un tube

perforé, également en tôle, porté par un couvercle en tôle ou en fonte fermant hermétiquement le vase extérieur, mais isolé de ce vase, sert d'électrode positive. Un grand sac d'amiante, ligaturé sur l'électrode intérieure au moyen de fil de cuivre isolé, sert à séparer les deux gaz. L'oxygène se dégage à l'intérieur du tube central, et l'hydrogène dans l'espace annulaire compris entre ce tube et le vase extérieur.

M. le commandant Renard a construit plusieurs petits voltamètres de ce système dont l'un, du poids de 2 kilogrammes, peut laisser passer 25 ampères sous 2,7 volts, et produit environ 12 litres d'hydrogène à l'heure. Il a également combiné un grand voltamètre de 365 ampères sous la même différence de potentiel, produisant 158 litres d'hydrogène à l'heure.

Ce voltamètre industriel se compose d'un grand cylindre en fer de 3^m,405 de longueur et de 0^m,300 de diamètre.

L'épaisseur du fer est de 2 millimètres.

L'électrode intérieure est enfilée dans un sac en toile d'amiante fermé par le bas et ligaturé à la partie supérieure. Elle est percée de trous qui permettent l'ascension des gaz à l'intérieur du cylindre. Sa longueur est de 3^m,290 sur 0^m,174 de diamètre.

L'appareil est hermétiquement clos à sa partie supérieure, les électrodes étant isolées par une lame de caoutchouc. Au-dessus du niveau du liquide, l'électrode intérieure forme canal pour le gaz. L'hydrogène et l'oxygène, s'échappant par les orifices supérieurs, se rendent au compensateur.

Un robinet permet d'introduire dans le voltamètre de l'eau distillée venant d'un réservoir situé au-dessus.

Le prix de ce voltamètre ne dépasse pas 100 francs.

Une batterie de 2 voltamètres de ce type a fonctionné à Chalais pendant dix mois. Au bout de ce temps, les deux électrodes et le sac d'amiante étaient en parfait état. Les deux gaz ont toujours été purs et aucun mélange n'a pu être constaté. L'oxygène obtenu ne contient pas d'ozone à cause de la nature alcaline du liquide. Aussi n'attaque-t-il pas les joints en caoutchouc du couvercle et des tubes de dégagement. Une dissolution d'acide tartrique suffit pour arrêter les traces de soude entraînées.

Une usine électrolytique de 36 voltamètres de ce type, étudiée

par M. le commandant Renard produirait 5 700 litres d'hydrogène et 2 850 litres d'oxygène à l'heure ; soit en tout 8 550 litres de gaz pouvant être comprimés à 120 ou même à 200 atmosphères dans des tubes d'acier dont l'usage se généralise de plus en plus, et être employés au loin, soit pour les usages thérapeutiques, soit pour l'obtention de la lumière oxhydrique, soit pour la fusion des métaux réfractaires et les expériences de laboratoire, soit enfin, en ce qui concerne l'hydrogène, pour le gonflement des aérostats.

Le prix de revient d'une semblable usine n'excéderait pas 40 000 francs. En fonctionnant nuit et jour, elle produirait :

Hydrogène	137 mètres cubes par jour
Oxygène	68 » »
Hydrogène	4 110 mètres cubes par mois
Oxygène	2 040 » »
Hydrogène	49 320 mètres cubes par an
Oxygène	24 480 » »

Le prix de revient de ces gaz, en tenant compte de tous les frais accessoires, y compris ceux de leur compression à 120 atmosphères, ne dépasserait pas 0 fr. 60 le mètre cube.

Procédés Latchinow pour la décomposition de l'eau. — M. Latchinow, professeur à Saint-Pétersbourg, a également étudié la question de la décomposition électrolytique de l'eau, en vue du gonflement des ballons. Ses procédés diffèrent de ceux de M. le commandant Renard ; le but seul est commun aux deux savants.

Voici d'abord les considérations qui ont amené M. Latchinow à s'occuper de la question :

« La fabrication de l'hydrogène, pour le gonflement des ballons militaires, écrit l'éminent professeur russe, peut se faire sur place. Elle exige alors, pour un ballon de 640 mètres cubes, un matériel très lourd (acier, fer, générateur, etc.), de 1 600 kilogrammes environ, qui doit suivre le ballon jusqu'à l'endroit de son gonflement ; ce poids nécessite un train de 36 voitures et de 78 chevaux ; le prix du gonflement revient, dans ces conditions, à 2 000 francs environ.

« Il est préférable de transporter l'hydrogène tout préparé. C'est ainsi qu'on a opéré, pour la première fois, pendant l'expédition

des Anglais en Egypte. Le gaz, comprimé sous une pression de 120 à 130 atmosphères, était renfermé dans des cylindres en acier, qui pouvaient ainsi en contenir chacun jusqu'à 4 mètres cubes.

« Le matériel est alors réduit à 4 000 kilogrammes et peut être transporté par 10 voitures et 20 chevaux. La production de l'hydrogène revient à 80 francs environ, soit deux fois et demie moins cher que par la méthode ordinaire. Il est facile de comprendre que cette fabrication, exécutée dans des installations convenables, peut être faite avec plus de soin et moins de précipitation que sur le théâtre des opérations militaires.

Le dispositif imaginé par l'inventeur se compose d'une batterie de 132 éléments placés sur 3 rangs et couplés en tension dans chaque rang. On fait passer entre ces éléments le courant d'une machine dynamo-électrique de 100 chevaux, fournissant, avec une différence de potentiel de 100 volts, un courant de 600 ampères. Chaque rangée d'éléments reçoit ainsi 200 ampères. Or, la décomposition de l'eau nécessite $1\frac{1}{2}$ volt ; pour tenir compte de la résistance de l'élément, nous augmenterons ce chiffre de 67 p. 100 et nous admettrons $2\frac{1}{2}$ volts par élément. Dans ces conditions, il est facile de calculer que l'on pourra produire 264 mètres cubes d'hydrogène par jour, soit 660 mètres cubes en deux jours et demi. Il se produira dans le même temps 330 mètres cubes d'oxygène.

Chacun des deux gaz se recueille au moyen d'appareils spéciaux, passe dans un séchoir, puis dans un réservoir d'où il est conduit dans les cylindres en acier servant au transport du gaz.

Au lieu de diriger le gaz par des procédés mécaniques, l'inventeur propose d'employer un élément compresseur communiquant avec deux récipients, l'un pour l'hydrogène, l'autre pour l'oxygène. Un dispositif spécial établit l'équilibre de pression des deux gaz à l'intérieur de l'élément compresseur et empêche leur mélange.

Les gaz ne rencontrant pas d'issue se compriment d'eux-mêmes dans les cylindres en acier ; ceux destinés à l'oxygène sont naturellement deux fois moins volumineux que les autres.

L'auteur fait ensuite le calcul du prix de revient de l'hydrogène fabriqué par l'électrolyse pour un ballon de 640 mètres cubes. En tenant compte du prix de la force motrice, de la dynamo, de

l'amortissement des frais d'installation, de l'entretien des appareils, etc., il arrive au chiffre de 80 francs.

Mais il a produit en même temps 330 mètres cubes d'oxygène pur qui, à raison de 4 francs le mètre cube, représentent la somme de 1 320 francs. « Il en résulte, dit M. Latchinow, que la fabrication de l'hydrogène donne un bénéfice de 470 francs qui pourra être utilisé pour l'entretien des cylindres en acier et la condensation de l'hydrogène. »

En résumé, le prix de l'hydrogène obtenu par voie électrolytique n'est pas supérieur à celui du même gaz préparé chimiquement, et si l'on peut tirer profit de la vente de l'oxygène, on aura largement de quoi couvrir tous les frais de fabrication.

Nous avons donné la description ci-dessus d'après le journal russe *Rousskii Invalid*; mais nous ne dissimulerons pas qu'elle est un peu incomplète et que les procédés Latchinow ne nous paraissent pas encore bien entrés dans la pratique industrielle. Les idées sont parfaitement justes, mais les résultats indiqués sont plutôt, croyons-nous, à l'état d'espérance qu'à l'état de certitude.

Epuration électrique des eaux potables. — La *Stanley Electric Company*, de Philadelphie, étudie actuellement un procédé de purification des eaux par l'électricité. Le pouvoir réducteur de l'oxyde de fer vis-à-vis des matières organiques en constitue le principe. L'eau passe dans un électrolyseur contenant, comme électrodes négatives, des plaques de charbon, et comme électrodes positives, des lames de fer; ces électrodes sont reliées respectivement aux bornes correspondantes d'une source d'électricité, telle qu'une dynamo. Une petite quantité d'eau se décompose, et l'oxygène naissant attaque la surface des lames de fer; l'oxyde se détache naturellement, et vient flotter à la surface du bain, tandis que les matières organiques sont détruites.

L'appareil de la *Stanley Electric Company* comprend trois parties distinctes : le réservoir, l'électrolyseur et le filtre.

L'eau est accumulée dans le réservoir, et de là envoyée d'une façon continue dans l'électrolyseur au moyen d'une pompe.

L'électrolyseur contient les plaques de fer et de charbon placées parallèlement entre elles et perpendiculairement à la direction du

courant d'eau. Il est muni de deux tuyaux de déversement, l'un à la partie supérieure, par lequel s'échappera l'écume d'oxyde de fer, et l'autre au niveau de l'électrode supérieure, qui conduira l'eau purifiée dans le filtre.

C'est dans ce dernier que s'accumule l'eau électrolysée, mais il est bon de l'y laisser séjourner quelque temps, pour permettre à la petite quantité d'oxyde de fer maintenu en suspension de se déposer. Un robinet de vidange permet d'évacuer le dépôt.

Le procédé de la *Stanley Electric Company* pourrait, croyons-nous, être avantageusement appliqué dans les villes à la purification de l'eau potable.

CHAPITRE XXII

BLANCHIMENT. — FABRICATION DU CHLORE

Premières tentatives de l'application de l'électrolyse au blanchiment. — Dès 1843, M. Becquerel signalait dans son *Electro-chimie* la possibilité d'électrolyser le chlorure de sodium pour obtenir du chlore et de la soude¹.

Quelques années plus tard, Bouis, reprenant les expériences de Kolb qui était parvenu à transformer par électrolyse la solution de chlorure de potassium en chlorate, reconnut qu'avec un même nombre d'éléments les réactions obtenues étaient différentes suivant la température à laquelle on opérait, et que si l'on s'arrangeait de façon que celle-ci ne dépasse pas une limite donnée, on obtenait de l'hypochlorite de potasse et non du chlorate. Il se forme, à la cathode, de la potasse, par la réaction du potassium rendu libre sur l'eau de la solution ; et l'hypochlorite de potasse naît par l'action du chlore dégagé de l'anode sur la potasse de la cathode.

Depuis, plusieurs inventeurs ont, comme Becquerel, cherché à obtenir industriellement de la soude et du chlore par l'électrolyse des chlorures ; mais aucun des procédés proposés alors n'est devenu pratique.

En 1882, MM. Dobbies et Huncheson proposèrent d'appliquer le système *Ostersetzer*, pour instituer un mode de blanchiment, en électrolysant une dissolution assez concentrée de chlorure de sodium. La même année, MM. Naudin et Bidet ont repris, sans

¹ Voir la *Lumière Electrique* du 11 octobre 1890.

plus de succès, la même question. Ces inventeurs ont montré que dans l'électrolyse du chlorure de sodium, en tenant compte des pertes inhérentes aux manipulations industrielles, on peut faire servir indéfiniment une petite quantité de chlore qui, au contact de la matière organique, se transforme rigoureusement en une quantité équivalente d'un composé chloré susceptible de donner le chlore.

C'est également en 1882 que MM. Lidoff et Tichomirowitch ont publié, dans le *Journal russe de la Société physico-chimique*, leurs expériences relatives à l'action du courant d'une dynamo sur des solutions de chlorure de sodium, de gallium et de calcium. La même année, ces Messieurs exposaient, à Moscou, des fils et des tissus de coton, de lin et de chanvre, blanchis avec les hypochlorites provenant de l'électrolyse.

« La théorie de la formation des hypochlorites au moyen du courant électrique est très simple ¹. Le courant agissant sur une solution de chlorure, par exemple sur une solution de chlorure de sodium, décompose le sel en sodium métallique et en chlore. Le sodium métallique mis en contact avec de l'eau se transforme en hydrate de sodium avec élimination de l'hydrogène. Le chlore et l'hydrate de sodium soluble dans l'eau entrent en réaction, et il se forme de l'hypochlorite de sodium, du chlorure de sodium et de l'eau.

« En laissant agir une demi-heure le courant d'une dynamo sur une assez grande quantité de solution, on obtient un liquide qui a des propriétés décolorantes plus prononcées que la solution de chlorure de chaux ordinairement employée dans les manufactures. Du reste, il faut dire que cette quantité d'hypochlorite n'est pas fixe pour tous les cas, mais qu'elle dépend de l'intensité du courant, de la forme et de la composition des électrodes, de la température, du degré de concentration de la solution, de la durée de l'opération, etc... »

Procédé Hermite. — Nous voici en présence d'un excellent procédé qui rend déjà de grands services et qui est appelé, dit-on, à se généraliser dans une foule d'industries.

¹ Extrait d'une brochure publiée en 1883 à Moscou, par MM. Lidoff et Tichomirowitch.

Le procédé Hermite est basé sur les opérations suivantes :

Quand on électrolyse une dissolution de chlorure de magnésium du commerce, ou une dissolution de sel marin contenant du chlorure de magnésium, dans un appareil convenable, le chlorure de magnésium est décomposé en même temps que l'eau. Le chlore provenant du chlorure de magnésium, et l'oxygène provenant de l'eau, qui prennent naissance sous l'action du courant, se réunissent au pôle positif et produisent un composé oxygéné du chlore instable qui est doué d'un très grand pouvoir décolorant. L'hydrogène et le magnésium vont au pôle négatif ; ce dernier décompose l'eau et forme de l'oxyde de magnésium, tandis que l'hydrogène est mis en liberté.

Si l'on introduit dans ce liquide des fibres végétales colorées, l'oxygène se combine avec la matière colorante qu'il oxyde pour donner naissance à de l'acide carbonique ; le chlore se combine avec l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, lequel, se trouvant en présence de la magnésie dans le liquide, se combine avec elle pour reformer le chlorure de magnésium primitif.

Dans ce cycle, le chlorure de magnésium sert indéfiniment.

M. Hermite a le premier reconnu :

1° Que, dans la décomposition électrolytique d'une solution de chlorure, il se forme un composé oxygéné du chlore qui prend naissance au pôle positif, et non pas seulement du chlore, comme on l'avait supposé jusqu'à présent ; ou bien des hypochlorites, produits par la combinaison du chlore mis en liberté avec l'alcali formé au pôle négatif ;

2° Que le chlorure de magnésium est préférable aux autres chlorures alcalins ou alcalino-terreux ; et que, de tous les chlorures, c'est celui qui donne les résultats les plus complets et les plus économiques.

Le fait est démontré par l'expérience suivante :

On prend deux volumes égaux d'une dissolution nouvellement électrolysée de chlorure de magnésium et d'une dissolution d'hypochlorite de chaux ; ces deux dissolutions étant titrées par l'acide arsénieux et ramenées au même titre, on y ajoute le même poids de fibres végétales pour être blanchies dans chaque solution. On voit que le blanchiment s'opère beaucoup plus rapi-

dement dans la solution électrolysée que dans celle de chlorure de chaux ; mais ce qui est plus remarquable, c'est que, lorsque les deux échantillons sont arrivés au même degré de blancheur, la solution électrolysée a seulement perdu en oxygène environ la moitié de ce qu'a perdu le chlorure de chaux.

M. Hermite a également employé un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium, parce qu'il a trouvé que le courant électrique décompose le chlorure de magnésium, même en présence d'une grande quantité de chlorure de sodium.

Dans les localités où l'on trouve le chlorure de sodium ou sel

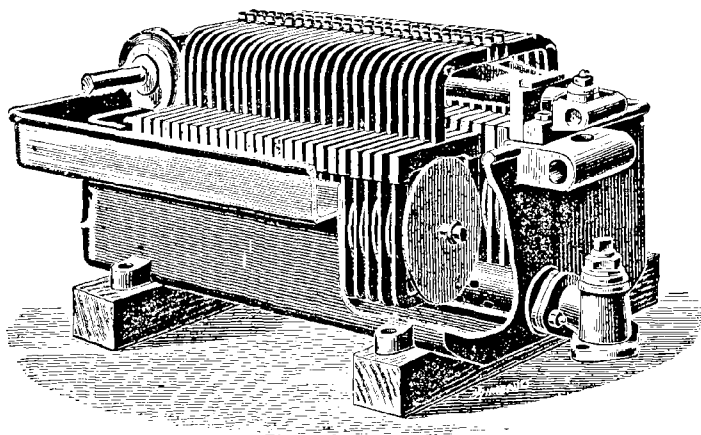


Fig. 46. — Electrolyseur Hermite.

marin à bas prix, et où le prix du chlorure de magnésium devient trop élevé à cause du transport, on emploie un mélange des deux sels ; le chlorure de magnésium fait le travail chimique et le chlorure de sodium sert de conducteur.

Comme il est utile d'avoir toujours un excès de magnésie libre dans le bain, on en prépare en précipitant une dissolution concentrée de chlorure de magnésium par une dissolution de soude, jusqu'à précipitation complète, mais en laissant un léger excès de chlorure de magnésium afin d'être certain de ne pas avoir de soude caustique en excès.

Pour électrolyser le chlorure de sodium et le chlorure de magnésium, M. Hermite fait usage d'un appareil représenté (fig. 46).

qu'il a étudié et fait breveter en collaboration avec MM. Pater-son et Cooper.

Cet appareil appelé *électrolyseur* se compose d'une cuve en fonte galvanisée ayant à la partie inférieure un tube perforé d'une grande quantité de trous par lesquels entre le liquide. La partie supérieure possède un rebord formant canal d'évacuation. Le

liquide est donc en circulation continuelle du bas au haut de l'appareil.

Les cathodes sont formées par des disques en zinc montés sur deux arbres parallèles qui tournent lentement.

Les anodes, placées entre chaque paire de cathodes, ont la forme indiquée figure 47. Leur surface active est constituée par la toile de platine maintenue par un cadre en ébonite et soudée, en haut, à une pièce de plomb qui fait communiquer l'anode à un conducteur en cuivre traversant l'électrolyseur. Chaque anode peut, à volonté,

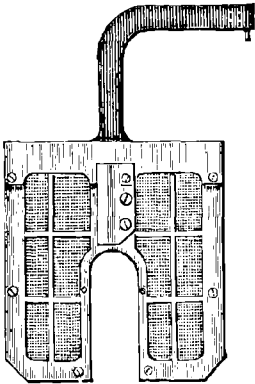


Fig. 47. — Anode Hermite.

être retirée du circuit, même pendant la rotation des cathodes.

Le pôle positif de la dynamo est relié avec le conducteur en cuivre, et le pôle négatif communique avec les cathodes par l'intermédiaire de la boîte en fonte qui sert de cuve.

Les cathodes sont maintenues en bon état de propreté par des lames flexibles en ébonite placées sur les anodes et pressant contre les disques en zinc.

Quand on emploie plusieurs électrolyseurs, on les couple en tension. L'intensité du courant qui traverse les baigns est de 1 000 à 1 200 ampères. La chute de potentiel est de 5 volts par appareil. L'électrolyte se compose de :

Eau	1 000 litres
Chlorure de sodium	50 kilogrammes
Chlorure de magnésium	5 kilogrammes.

On ajoute à ce bain une petite quantité d'hydrate de magnésie, et à l'aide d'une pompe rotative, on le fait constamment circuler dans l'électrolyseur où passe le courant électrique fourni par

une dynamo. Sous l'action du courant, il se forme un composé oxygéné de chlore doué d'un grand pouvoir décolorant ; quand la dissolution est arrivée à un certain titre, on l'envoie sur les matières à blanchir placées dans les appareils ordinaires de blanchiment et on le ramène dans les électrolyseurs après action sur les fibres textiles : de cette façon, le pouvoir décolorant du liquide est constamment régénéré, et la seule perte du bain est celle qui résulte de la quantité de liquide restée dans les matières textiles après tordage ou compression.

Blanchiment des pâtes à papier. — Le procédé Hermite est maintenant en grande faveur chez les fabricants de papier ; notamment chez MM. Darblay, de Montgolfier, Lacroix, Corbin et Weibel, pour ne citer que les principaux, et son emploi s'y développe d'autant plus vite qu'il apporte dans le blanchiment des pâtes une économie considérable.

La figure 48 montre l'installation complète du système dans une papeterie.

La liqueur contenant une petite quantité de magnésie libre passe, de la cuve supérieure A, dans un ou plusieurs électrolyseurs B, et se rend par le conduit D dans la pile blanchisseuse E. Un tambour laveur F envoie la liqueur dans une cuve G, lorsqu'elle a terminé son action sur la pile. Une pompe centrifuge H remonte le liquide dans la cuve A. La pâte à blanchir doit préalablement passer sur un presse-pâte qui ne doit pas lui laisser plus d'eau que le presse-pâte J sur lequel elle passe après blanchiment. Une pompe K remonte en A le liquide qui s'écoule de ce dernier presse-pâte.

Comme la pâte contient ordinairement 60 p. 100 d'eau, on perd, par 100 kilogrammes de pâte sèche, 150 kilogrammes de dissolution. La dissolution contenant 5 p. 100 de chlorure de sodium et 0, 5 p. 100 de chlorure de magnésium, la perte de ces sels par 100 kilogrammes de pâte blanchie est donc de 8^{kg},500 de chlorure de sodium et 0^{kg},75 de chlorure de magnésium.

M. Hermite a présenté son procédé en mai 1891 à la Société d'encouragement, et il en a fait ressortir les avantages économiques suivants :

La quantité de pâte à papier sèche blanchie par jour à l'aide de ce procédé s'élève actuellement à plus de 25 tonnes.

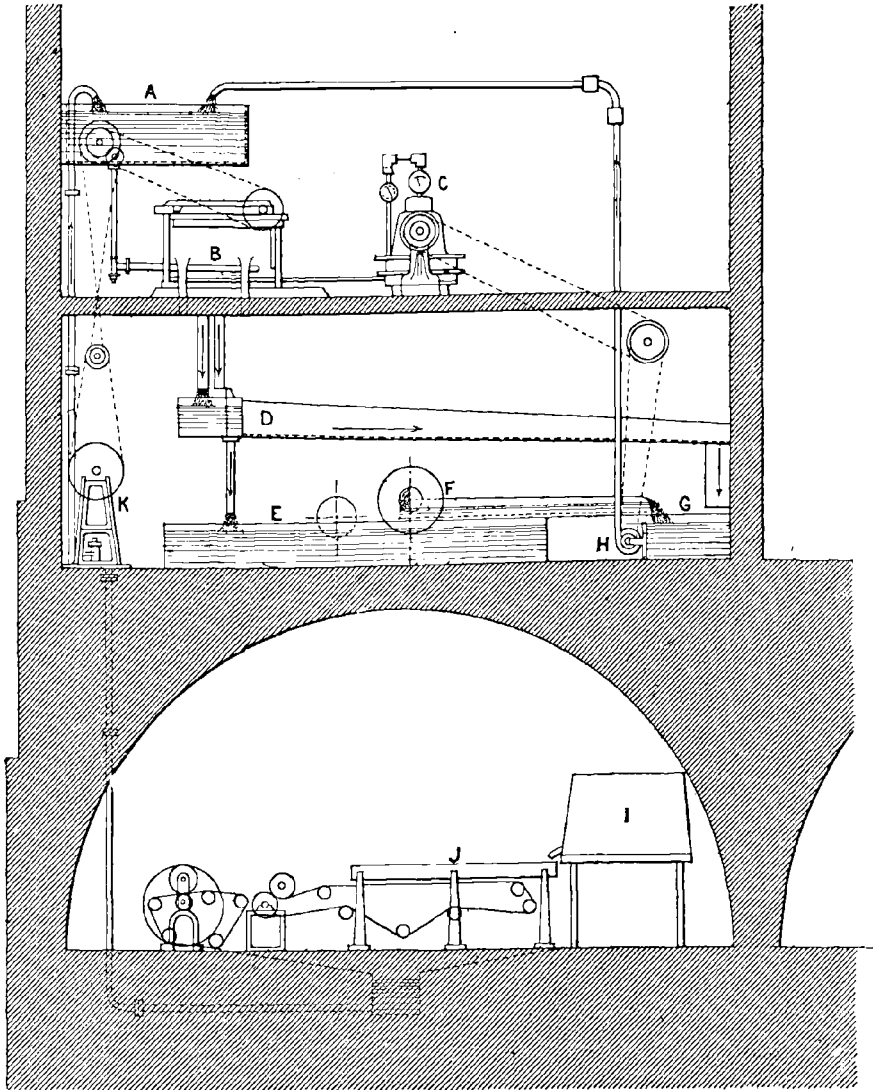


Fig. 48. — Procédé Hermite appliqué à une papeterie.

Un électrolyseur produit, en 24 heures, l'équivalent de 100 kilogrammes de chlorure de chaux sec, en employant 10 chevaux de

force. Le chlorure de chaux coûte de 20 à 22 francs les 100 kilogrammes *franco* dans les papeteries.

Voici à quel prix on obtient, par le procédé électrolytique, l'équivalent de ces 100 kilogrammes de chlorure de chaux :

1° USINES A FORCE HYDRAULIQUE

10 chevaux de force hydraulique.	Mémoire
Sel marin 30 kilos à 0 fr. 03 le kilogramme	1,50
Chlorure de magnésium 6 kilos à 0 fr. 12 le kilogramme.	0,72
Amortissement du matériel électrique.	3,00
Total.	<u>5,22</u>

2° USINES A FORCE VAPEUR

10 chevaux de force vapeur pendant 24 heures, soit 240 kilos de charbon à 20 francs la tonne Fr.	4,80
Sel marin, 30 kilos à 5 francs.	1,50
Chlorure de magnésium, 6 kilos à 12 francs	0,72
Amortissement du matériel électrique	3,00
Total Fr.	<u>10,02</u>

Ces chiffres sont basés sur une marche industrielle de deux années.

La main-d'œuvre est la même que pour le blanchiment au chlorure de chaux.

Avec l'emploi de la force hydraulique, nous pouvons évaluer la dépense totale à 7 francs, et avec l'emploi des machines à vapeur, en admettant du charbon à 30 francs la tonne, à 12 fr. 50. Dans le premier cas, l'économie sur les procédés ordinaires sera de 70 p. 100, et, dans le second, de 40 p. 100.

En terminant sa communication, M. Hermite a fait remarquer que, dans les usines où l'on fait le blanchiment à chaud des pâtes de bois ou de paille, l'économie est encore plus considérable.

Voici ses calculs :

Pour obtenir de beaux blancs avec des pâtes de sapin chimique ou de paille, on maintient ordinairement la pâte dans la pile blanchisseuse environ 18 heures, à 30° centigrades. — Or il est facile de calculer que, pour maintenir cette température, dans les conditions les plus favorables, il faut brûler de 160 à 180 kilogrammes de charbon par 100 kilogrammes de pâte délayée dans environ 3 000 litres de liquide.

Le prix de revient du blanchiment, à 30°, de 500 kilogrammes de pâte de sapin chimique par le chlorure de chaux est ainsi de :

100 kilos de chlorure de chaux à 20 francs	20,00 fr.
160 kilos charbon à 20 francs la tonne	3,20
Total	<u>23,20 fr.</u>

Le prix de revient du blanchiment à froid de 500 kilogrammes de pâte de sapin chimique par le procédé Hermite :

10 chevaux pendant 24 heures, soit 240 kilos de charbon à 20 francs la tonne.	4,80 fr.
Sel marin, 30 kilos à 5 francs.	1,50
Chlorure de magnésium, 6 kilos à 12 francs les 100 kilos.	0,72
Total.	<u>7,02 fr.</u>

Ce procédé procure donc une économie de 32 fr. 36 par tonne de pâte de sapin chimique ou une économie totale de 70 p. 100 sur le chlorure de chaux.

Chacun peut, sur cette grande économie, attribuer la somme qu'il jugera convenable pour l'amortissement du matériel, qui s'use très peu, et dans lequel entre pour une forte somme du *platine qui conserve toujours sa valeur intrinsèque*.

Blanchiment de la cire. — Pour blanchir la cire au moyen du procédé Hermite, on opère de la manière suivante :

On place la cire à blanchir avec le liquide décolorant dans un appareil assez semblable à une baratte, et on chauffe l'appareil à la vapeur jusqu'à ce que la cire soit bien fondue ; puis on brasse le tout énergiquement et on laisse refroidir. La cire blanche vient former un gâteau à la surface du liquide. On soutire le liquide que l'on envoie à l'électrolyseur pour être électrolysé à nouveau et servir à une nouvelle opération.

Si la cire n'est pas assez blanche en une opération, il suffit de recommencer avec du liquide nouvellement électrolysé.

Quand la proportion de ce liquide décolorant est bien calculée, par rapport à la quantité de cire, le blanchiment se fait facilement en une seule opération. Le liquide ne renfermant rien autre chose que des sels inertes, et le chlore n'agissant que sur

la matière colorante de la cire, il n'y a aucun danger d'altérer cette cire.

Comme le même bain ressert toujours, la dépense se réduit à peu près au prix de la force motrice nécessaire pour produire le liquide électrolysé.

Blanchiment électrique. Procédé Kellner¹. — M. le docteur Kellner s'occupe exclusivement du blanchiment des pâtes à papier. Comme M. Hermite, il prépare d'avance sa solution décolorante dans des appareils électrolyseurs. Ceux-ci sont constitués par une cuve formée de cellules étroites dans lesquelles sont insérées des cathodes en zinc et des anodes en platine ou en charbon. La liqueur de chlorure de sodium, additionnée d'une petite quantité de sel ammoniac ou d'azotate de potasse, arrive par le fond de la cuve, traverse les cellules et sort par la partie supérieure, d'où elle se rend dans les récipients contenant la pâte à papier ou les fibres de bois.

Ces récipients sont disposés pour recevoir l'application de la chaleur, si efficace dans la préparation de la pâte de bois.

Les procédés Kellner sont exploités à Hallein, près Salzbourg, dans une papeterie disposant d'une force hydraulique de 800 chevaux, et à Boregaard (Norvège), à côté de la célèbre chute de Sarpfos, de plusieurs milliers de chevaux de puissance. Ces deux fabriques peuvent donc fonctionner dans des conditions de bon marché indispensables au succès des industries électrochimiques.

Blanchiment électrique. Procédé Andreoli. — Le procédé de M. Andreoli consiste aussi dans l'électrolyse du sel marin, avec un dispositif permettant d'éviter, ou tout au moins d'atténuer les réactions secondaires qui limitent ordinairement le rendement des agents décolorants.

Ce résultat est atteint en employant pour un certain nombre d'anodes deux cathodes de petite surface. Les anodes sont des

¹ Pour les procédés Kellner et Andreoli, voir *La lumière électrique*, n° du 11 octobre 1890.

baguettes de charbon disposées à une petite distance les unes des autres dans des supports de cuivre. Pour assurer un bon contact, chaque charbon est cuivré et étamé à sa partie supérieure. Les supports sont revêtus d'un vernis isolant et entourés de cadres en bois.

Vingt anodes semblables, de 0^m,80 de hauteur, composées chacune de 16 baguettes en charbon, sont disposées parallèlement dans une cuve doublée d'ardoise, d'une capacité de 50 litres. A chacune des deux extrémités de cette cuve, on place une cathode faite en treillis de fil de fer. Ces cathodes sont logées entre deux paniers de bois de 0^m,82 de hauteur, recouverts d'un enduit protecteur. Les paniers, percés de trous, sont remplis de bioxyde de manganèse qui a pour but d'empêcher l'hydrogène dégagé à la cathode d'aller réduire les composés oxygénés du chlore formés à l'anode. Les baguettes en charbon peuvent être remplacées par des cadres de cuivre vernis sur lesquels on rive des feuilles de platine.

La solution à électrolyser marque 5 à 8 degrés Baumé ; elle est additionnée de 1 gramme de carbonate de soude par 100 litres.

Pour 20 cuves de 50 litres avec une dynamo de 1 000 ampères sous 100 volts, en admettant que le rendement en chlore soit de 1 gramme par ampère-heure, on aurait dans chaque cuve 1 kilogramme de chlore (20 grammes par litre de liquide), ce qui correspond à une solution de chlorure de chaux marquant 5 degrés Baumé.

Pratiquement, pour obtenir cette concentration rapide, il y a échauffement de liquide et production de chlorates ; aussi ne fait-on passer le courant que pendant dix minutes dans chaque cuve jusqu'à ce que le titre de la solution soit d'environ 3 grammes de chlore par litre. Les cuves disposées les unes au-dessous des autres permettent une circulation continue de la solution.

Pour produire la quantité de liquide décolorant équivalant à une tonne de chlorure de chaux, il faut un travail mécanique de près de 4 000 chevaux-heure. A raison de 1 kg. 5 de houille par cheval-heure, on a une dépense de 6 tonnes à 20 francs qui est encore inférieure de plus de moitié du prix du chlorure de chaux.

Le procédé Andreoli est ou doit être exploité par *The London*

electrical Bleaching and Co pour le blanchiment des textiles et de la pâte à papier.

Blanchiment électrique. Procédé Bonneville. — M. Bonneville se sert de courants électriques pour la régénération des bains qui servent dans le blanchiment des tissus. Cette opération s'effectue de la manière suivante :

On verse dans une solution froide de brome (au centième de brome) 1 p. 100 de soude caustique à 36 degrés Baumé. Le tissu végétal préalablement humecté est plongé dans cette solution, et y reste jusqu'à ce qu'il se décolore. On le passe ensuite à l'eau acidulée et l'on rince pour terminer.

Après un certain nombre d'opérations, le bain est épuisé ; on le reconstitue en y ajoutant 1 p. 100 d'acide sulfurique qui libère le brome. On y remet ensuite de la soude caustique pour reproduire l'hypobromite de soude. L'addition d'acide hydrofluosilicique pendant la formation des bromures et des bromates, donne un fluosilicate insoluble de soude que l'on élimine finalement par décantation. Dans ce cas, il n'y a ni nitrates, ni sulfates mélangés au bain.

En plaçant dans la solution deux électrodes de charbon, reliées à une source d'électricité, l'oxygène actif est constamment renouvelé par la régénération de l'acide hypobromeux. On a vérifié qu'un bain entièrement épuisé peut, par ce moyen, être très vite régénéré.

M. Bonneville recommande donc l'emploi du brome et des hypobromites pour le blanchiment des tissus végétaux, la régénération des bains par l'acide hydrofluosilicique, et la reconstitution du pouvoir décolorant au moyen de courants électriques.

Blanchiment électrique. Procédé Stépanoff. — M. Stépanoff a fait breveter un procédé de blanchiment basé sur l'emploi d'une dissolution de chlorure de sodium qu'on électrolyse.

L'appareil électrolytique se présente sous la forme d'une caisse divisée en dix compartiments qui communiquent entre eux, et dans lesquels sont placées les électrodes en platine et en plomb. La dissolution de sel marin arrive par un tuyau dans les dix compar-

timents à la fois. L'appareil de Stépanoff exige un courant de 40 ampères et 45 volts; ses dimensions ont été calculées de manière à fournir, pendant une heure, 300 litres de liquide chloré, c'est-à-dire 72 hectolitres pendant vingt-quatre heures. Cette quantité est équivalente à 37 kg. 5 de chlorure de chaux.

Le prix de cet appareil, y compris la dynamo, fournissant l'équivalent de 16 kilogrammes de chlorure de chaux par jour, serait de 2 160 francs.

Pour faire apprécier l'avantage de ce système, l'inventeur cite les chiffres suivants :

La dépense de 16 kg. 36 de chlorure de chaux peut être remplacée par une quantité de liquide qui provient de la décomposition de 16 à 24 kilogrammes de sel marin, et par un travail de 1,5 cheval-vapeur.

1,5 cheval-vapeur coûte de	0,95 à 1,20 fr.
24 kilogrammes de sel marin de	0,70 à 0,95
20 p. 100 amortissement et réparation de	0,50 à 0,50
	<hr/>
	2,15 à 2,65 fr.

Comme les 16 kg. 5 de chlorure de chaux coûtent, en Russie, de 5 francs à 6 fr. 75, il y aurait, avec l'électricité, une économie de 3 fr. 35.

Blanchiment électrique. Procédé Villon. — L'hydrosulfite de soude est un sel peu répandu dans le commerce des produits chimiques; il est presque exclusivement employé dans l'industrie de la teinture, soit à décolorer les bains d'indigo, soit à blanchir la soie et la laine. Presque toujours, on le prépare sur place par le procédé Schützenberger qui consiste à faire réagir le zinc sur une solution de bisulfite de soude. Ces manipulations sont longues et le bain revient à un prix assez élevé.

M. Villon a trouvé un procédé électrolytique plus rapide et qui paraît plus économique que le premier. Il réduit le bisulfite de soude par l'hydrogène électrolytique; 88 kilogrammes de bisulfite de soude exigent, pour être entièrement transformés, 3 kilogrammes d'hydrogène au lieu de 2 kilogrammes, chiffre théorique.

L'opération se fait dans une cuve en bois de sapin divisée en

deux compartiments par une cloison poreuse en terre de pipe. Un compartiment renferme les cathodes en charbon qui plongent dans 300 litres de solution de bisulfite de soude marquant 33° Baumé ; les anodes baignent dans de l'acide sulfurique étendu de 10 fois son volume d'eau.

La cuve est hermétiquement fermée et on laisse passer le courant jusqu'à ce qu'il se soit formé 4 kilogrammes d'hydrogène : cette opération correspond à une dépense moyenne de 350 chevaux-heure.

L'hydrosulfite est alors prêt pour l'emploi. Le prix de revient de ces 300 litres est de 6 francs avec emploi d'une force hydraulique, et de 18 francs avec l'emploi d'une machine à vapeur.

Pour blanchir la laine avec cette solution, on doit l'étendre de 3 fois son volume d'eau et plonger les écheveaux, ou les pièces, pendant six heures dans le bain.

Lorsque le bain a cessé de blanchir, on peut le régénérer ; mais il faut alors moins diluer la liqueur que précédemment. Au lieu de 3 volumes d'eau, un seul suffit. Le courant traversant le bain reproduit son hydrogénation.

Electrolyse du chlorure de sodium. Procédé Fogh. — M. Jean Fogh a étudié d'une manière approfondie les phénomènes que présente l'électrolyse des solutions aqueuses de chlorures.

Il résulte de ses observations qu'il faut éviter la formation de composés solubles qui peuvent réagir ultérieurement les uns sur les autres. Ainsi, par exemple, dans l'électrolyse du chlorure de sodium, le chlore et la soude produits peuvent se combiner pour donner de l'hypochlorite de sodium. On peut empêcher cette réaction en interposant un diaphragme entre les deux électrodes.

M. Fogh, s'appuyant sur la faible solubilité du carbonate et du bicarbonate de soude dans une solution saturée de sel marin, a essayé, par l'introduction d'acide carbonique, de produire la décomposition directe du chlorure de sodium en chlore et en carbonate de soude.

La difficulté consistait dans le choix d'un diaphragme.

La terre poreuse se perce trop rapidement. Le papier parchemin, de même que le parchemin véritable, ne peuvent résister

à l'action prolongée du chlore et des alcalis. La pâte d'amiante elle-même, employée sans précaution spéciale, devient tellement molle qu'au bout de quelques jours la pression seule des liquides suffit pour la faire céder.

Dans l'appareil de M. Fogh, les électrodes sont constituées par des plaques circulaires perforées ; la cathode est en fer, l'anode en charbon. Le diaphragme se compose d'une couche de pâte d'amiante, maintenue serrée entre les deux électrodes.

A chacune de ces dernières correspond une cuve contenant une solution de chlorure de sodium, dont on entretient la saturation par l'introduction de morceaux de sel marin. La cuve de l'anode porte un tube de dégagement pour le chlore ; celle de la cathode présente une ouverture assez large, servant à l'introduction de l'acide carbonique par un tube spécial, et à l'extraction du carbonate de soude formé.

Le diaphragme, après un fonctionnement ininterrompu de huit jours et huit nuits, était encore intact.

Le carbonate de soude produit est pur, et le chlore presque chimiquement pur.

A l'ébullition, l'appareil fonctionne encore, mais le rendement est moins considérable qu'à la température ordinaire, par suite de la plus grande solubilité du carbonate.

Pour la décomposition du sel, il faut une tension de 3,2 volts, et pour contrebalancer la force due à la polarisation des électrodes, il faut une tension de 2,5 volts, ce qui exige une tension totale de 5,7 volts.

Avec un courant de 1,73 ampère, produit au moyen d'éléments Bunsen ordinaires, on obtient 0 gr. 930 de chlore.

Une force motrice d'un cheval actionnant une dynamo donne 64 grammes de chlore et 25 grammes de $\text{Na}^2 \text{CO}^3 + 10 \text{H}^2 \text{O}$ par heure.

Le chlore est reçu dans une solution d'iodure de potassium de laquelle on tire l'iode mis en liberté.

De la quantité de chlore trouvée on déduit la quantité de carbonate de soude formé.

Procédé Mary. — L'appareil imaginé par M. Mary se compose

de deux chambres, l'une à anode, l'autre à cathode, communiquant entre elles par un espace rempli du liquide à électrolyser et fermé par deux cloisons poreuses en tôle fixées sur un grillage.

Sur les parois latérales des chambres se trouvent des supports, percés de trous, qui contiennent le sel à électrolyser sous forme solide. Celui-ci se dissout au fur et à mesure. La liqueur se maintient saturée pendant toute l'opération.

Dans la cuve de la cathode pénètre un tube qui, recourbé à angle droit, se trouve pourvu de nombreux trous dans la partie horizontale. C'est par ce tube qu'on fait arriver le gaz carbonique qui se répartit également dans toute la masse liquide de la cathode, et se combine avec la soude formée en donnant un précipité de bicarbonate de soude insoluble qui tombe au fond de la cuve.

Là, une vis d'Archimède l'entraîne dans un récipient collecteur d'où une chaîne à godets l'élève ensuite et le déverse à l'extérieur.

L'acide carbonique en excès peut s'échapper par une ouverture à la partie supérieure en même temps que l'hydrogène formé par l'électrolyse.

La couche liquide qui occupe l'espace entre les diaphragmes est constituée par la solution salée qui est soumise à l'action du courant. Pour arrêter l'acide carbonique s'il tendait à passer dans la chambre de l'anode, on ajouterait de la chaux entre les diaphragmes.

Le chlore qui se dégage sur l'anode sort à l'extérieur par un tube placé dans le couvercle, et est ainsi soustrait à l'action du courant et de la solution saline.

CHAPITRE XXIII

APPLICATIONS DIVERSES

PRÉPARATION ÉLECTROLYTIQUE DU FLUOR

La préparation du fluor par l'électrolyse est due à M. Henri Moissan ; elle est basée sur la conductibilité électrique, découverte par le même savant, de l'acide fluorhydrique dissous dans le fluorure de potassium. Pour électrolyser ce liquide, M. Moissan s'est servi d'un tube de platine en U, d'une capacité de 160 centimètres cubes, pouvant contenir pendant la préparation environ 1 décilitre d'acide fluorhydrique. Les électrodes étaient en platine pur. Dans le but de débarrasser le fluor des vapeurs d'acide fluorhydrique, M. Moissan disposait à la suite de l'électrolyseur un petit serpentin en platine, maintenu dans du chlorure de méthyle à très basse température (environ -50°), servant de condensateur. A la suite de ce petit serpentin, deux tubes en platine, remplis de fragments de fluorure de sodium fondu, s'emparaient très énergiquement de l'acide fluorhydrique à la température ordinaire.

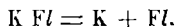
Le courant électrique provenait d'une pile Bunsen de 25 éléments en série. Le fluor ainsi obtenu ne produit pas de fumée dans l'air sec et il peut être conduit au moyen de petits tubes flexibles en platine dans les appareils destinés à le recevoir.

Voici comment M. Moissan explique la façon dont se produit cette électrolyse¹ :

« Nous avons pensé au début de ces recherches que, sous l'action du courant, le fluorure de potassium en solution dans

¹ *Lumière électrique*, n° du 29 novembre 1890.

l'acide fluorhydrique se dédoublait en donnant du fluor gazeux au pôle positif et du potassium au pôle négatif.



« En vertu d'une action secondaire, le potassium mis en liberté au pôle négatif décomposait l'acide fluorhydrique et dégageait un volume d'hydrogène correspondant à celui du fluor.



« Mais il suffit de suivre attentivement la décomposition, au moyen d'un voltmètre et d'un ampèremètre placés dans le circuit, pour voir que cette préparation n'est pas aussi régulière que la formule précédente semble l'indiquer. En effet, dans notre nouvel appareil, au début de l'électrolyse, la décomposition est irrégulière, saccadée, et elle ne semble acquérir une régularité relative qu'après une ou deux heures de marche. Si l'on démonte alors l'appareil, on voit très nettement que la tige en platine sur laquelle le fluor se dégage est fortement corrodée. On trouve aussi, au fond du liquide, une boue noire que nous avons prise d'abord pour du platine métallique et qui, à l'analyse, nous a donné pour un équivalent de potassium un équivalent de platine. De plus, il est facile de remarquer que l'acide fluorhydrique contient en solution une petite quantité de fluorure de platine. En réalité, l'électrolyse est plus compliquée que nous ne le jugions au début; le mélange d'acide et de fluorure alcalin fournit bien du fluor au pôle positif, mais ce corps gazeux attaque le platine, produit du fluorure de platine, et ce n'est que lorsque la solution en renferme une petite quantité que l'électrolyse prend une certaine régularité. Ainsi, l'acide fluorhydrique, après un certain temps, contient en solution du fluorure de potassium et du fluorure de platine; l'électrolyse de ce mélange salin donne alors au pôle négatif un composé complexe renfermant à la fois du platine, du potassium et du fluor. »

M. Moissan, en possession du fluor électrolytique, a fait sur ce gaz une série d'expériences et de déterminations très curieuses.

Il s'est d'abord assuré que le platine n'est pas attaqué par le

fluor tant que la température n'atteint pas 500°. Entre 500 et 600° il se produit du bifluorure de platine.

Puis il a déterminé la densité du fluor qui s'est trouvée être de 1,265. Théoriquement la densité de l'hydrogène étant de 0,06927 et l'équivalent du fluor de 19, la densité de ce dernier gaz est donc de 1,316, c'est-à-dire de 0,05 plus élevée que la densité expérimentale. (Reste à savoir si l'équivalent du fluor n'est pas en réalité un peu plus faible que 19.)

La couleur du fluor observée par M. Moissan sur une épaisseur d'un mètre est d'un jaune verdâtre très net.

Le charbon de bois bien sec brûle dans le fluor comme il le fait dans l'oxygène, en produisant un corps gazeux qui est le fluorure de carbone.

En terminant sa très intéressante note, M. Moissan fait observer que ce qu'il a de plus important à signaler sur le fluor, c'est son activité chimique; il n'y a pas d'élément connu qui nous présente des réactions aussi énergiques. En effet, le fluor se combine directement à l'hydrogène et au carbone sans l'intervention d'une énergie étrangère, et sa chaleur de combinaison avec l'hydrogène est supérieure à celle de tous les hydracides.

Ajoutons que le fluor décompose l'eau à la température ordinaire en fournissant de l'ozone assez concentré et que son action énergique sur le silicium et sur tous les métalloïdes est bien connue de tous les expérimentateurs.

DOSAGES ÉLECTROLYTIQUES DES MÉTAUX

Procédé Clasen. — M. A. Clasen a fait de nombreuses expériences de dosages et de séparation des métaux par voie électrolytique.

Voici un résumé de ces expériences, d'après une communication de M. Francken aux ingénieurs de Liège :

Le métal à essayer sert d'anode; la cathode est une capsule de platine bien polie, portée par un support métallique.

Le générateur d'électricité est une pile Bunsen de 2 éléments,

associés en quantité ou en tension suivant les cas, ou une petite dynamo dont on peut faire facilement varier la vitesse.

Cobalt. — Si l'on ajoute à la dissolution d'un sel de cobalt un excès d'oxalate de potassium neutre et si on soumet à l'électrolyse la dite dissolution claire d'oxalate, la coloration rouge intense passe bientôt au vert sombre qui devient de plus en plus faible à mesure que le cobalt est séparé comme métal à l'électrode négative. Par le courant, l'oxalate de potassium est transformé en carbonate; il se dépose donc aussi peu à peu à côté du cobalt métallique un précipité de carbonate de cobalt. On réussit à dissoudre ce précipité, en ajoutant avec précaution de l'acide oxalique ou de l'acide sulfurique étendu, et, par l'influence continue du courant jusqu'à nouvelle réaction alcaline de la liqueur, à séparer tout le cobalt.

La séparation électrolytique du cobalt marche beaucoup plus vite si on remplace l'oxalate de potassium par l'oxalate d'ammonium qui forme aussi, avec les combinaisons du cobalt, un sel double facilement soluble, et si on a soin d'ajouter seulement autant d'oxalate ammonique qu'il est nécessaire pour former le sel double de cobalt.

Il se sépare, à côté du cobalt, de l'oxalate de cobalt rouge et insoluble qui n'est réduit que lentement par le courant.

Pour empêcher cette séparation, la liqueur à laquelle on ajoute de l'oxalate ammonique en excès est chauffée, et alors on dissout encore 3 à 4 grammes d'oxalate ammonique solide. La solution bouillante, exposée à l'influence du courant, abandonne alors le cobalt en forme d'enduit solidement adhérent et de couleur grise. D'après ce procédé, on parvient à séparer, avec le secours de deux éléments Bunsen, à peu près 0 gr. 2 de cobalt, en une heure. Lorsque la réduction est terminée (on s'en assure le plus simplement en ajoutant du sulfhydrate ammonique à une petite éprouve prise avec un tube capillaire), on retire l'électrode positive de la liqueur, on transvase le liquide et on lave le précipité plusieurs fois à l'eau, on chasse les dernières traces d'eau, d'abord avec de l'alcool et ensuite avec de l'éther absolu. Le résidu de cobalt, desséché à 100° au bain d'air, donne, après quelques minutes, un poids constant.

Nickel. — On procède précisément comme pour la détermination du cobalt, c'est-à-dire qu'on ajoute à la dissolution de l'oxalate ammonique en excès, l'on chauffe et l'on ajoute encore à peu près $\frac{1}{4}$ grammes de sel solide.

La séparation du nickel se fait tout aussi vite que celle du cobalt; le nickel est précipité en couche grise compacte qui reste solidement attachée à l'électrode.

Fer. — Dans les essais, on a employé une solution de chlorure et une solution de sulfate, avec lesquelles on a procédé comme ci-dessus. L'électrolyse marche parfaitement sans séparation d'aucune combinaison de fer, à condition qu'il y ait une quantité suffisante d'oxalate ammonique.

Le fer se sépare en masse brillante d'un gris d'acier solidement attachée au platine. Le fer réduit peut être exposé des jours entiers à l'air sans qu'on puisse apercevoir d'oxydation.

Zinc. — Le zinc se sépare de la dissolution comme sel double aussi facilement et aussi rapidement que les métaux précédents. Le zinc réduit possède une couleur d'un gris sombre et reste attaché assez solidement à la cathode. Le métal séparé ne peut être dissout en chauffant avec des acides assez étendus; en règle générale, il se présente sous forme d'un enduit sombre qui ne se laisse détacher qu'en faisant rougir la capsule et en traitant ensuite de nouveau le résidu avec de l'acide.

Manganèse. — On sait que le manganèse peut être séparé à l'état de peroxyde de la dissolution à laquelle on a ajouté de l'acide nitrique. Mais la précipitation n'est complète qu'à la condition d'agir sur de petites quantités, d'employer peu d'acide nitrique et de rincer sans interrompre le courant. Si, par l'introduction d'un excès d'oxalate de potassium, on transforme le manganèse en combinaison double soluble et si ensuite on l'électrolyse, toute la quantité de manganèse est précipitée à l'électrode positive. Si on emploie de l'oxalate ammonique, la précipitation n'est pas quantitative. Le peroxyde séparé ne s'attachant pas solidement à

l'électrode, on est forcé de filtrer le précipité et de le transformer en $Mn^3 O^4$ par le feu.

Bismuth. — La détermination du bismuth présente quelque difficulté. On ne parvient pas à séparer le métal en masse compacte sur le platine et on obtient toujours le bismuth sous le même état, qu'on le précipite d'une solution acide, d'une solution de sel double d'ammonium et d'acide oxalique ou d'une solution à laquelle on a ajouté du tartrate de potassium. Si on donne au platine la plus grande surface possible et si on remplit la capsule jusqu'au bord, on peut, avec une faible quantité de bismuth, effectuer, sans perte, le rinçage par l'eau, l'alcool et l'éther.

Lorsque, dans cette opération, des particules de métal se détachent de la capsule, elles doivent être recueillies sur un filtre pesé, puis déterminées séparément. Pour les essais, on a ajouté à une dissolution nitrique de bismuth un excès suffisant d'oxalate ammonique. Dans la décomposition électrolytique, on remarque à l'électrode positive une précipitation de peroxyde qui disparaît cependant lentement.

Pour préserver le métal réduit de l'oxydation, il est nécessaire d'éloigner les dernières traces d'eau par un lavage abondant à l'alcool et à l'éther anhydre.

Plomb. — Dans une dissolution nitrique, le plomb se comporte comme le manganèse. Lorsque la quantité de peroxyde séparé est si considérable qu'elle ne reste plus attachée solidement et qu'elle passe mécaniquement à l'électrode négative, on ne peut plus parvenir à réaliser le dosage sans une perte résultant de la dissolution du peroxyde. Alors les résultats sont fort peu certains.

Si l'on soumet le sel double d'acide oxalique à l'électrolyse, toute la quantité de plomb sera bien séparée à l'état de métal, mais ce dernier s'oxyde tellement vite à l'air qu'on ne réussit que rarement à sécher le résidu sans décomposition, alors même que cette opération est exécutée dans un courant de gaz d'éclairage. Des nombreux essais tentés, quelques-uns seulement ont réussi. Le dosage électrolytique de ce métal ne peut donc être recommandé.

Cuivre. — Le cuivre se sépare très rapidement et sans aucune difficulté du sel double qu'il forme avec l'acide oxalique et l'ammonium, si l'on a seulement soin d'ajouter un excès suffisant d'oxalate ammonique. De faibles courants ne peuvent être utilisés pour la détermination de quantités importantes de cuivre; car dans ce cas le métal ne s'attache pas assez solidement à la cathode.

Cadmium. — Si l'on soumet l'oxalate d'ammonium et de cadmium à l'électrolyse, on obtient le cadmium sous forme d'enduit gris qu'on ne peut dessécher complètement qu'avec de grandes précautions.

Étain. — L'étain se sépare aussi bien d'une solution chlorhydrique que d'une dissolution de sel double d'oxalate d'ammoniaque à l'état d'un bel enduit gris d'argent. Si l'on remplace l'oxalate d'ammoniaque par le sel de potassium, l'électrolyse présente des difficultés, car alors il se produit au pôle opposé un sel basique qui ne se réduit pas. Si l'on sépare l'étain dans une solution acide, il ne faut pas interrompre le courant pendant le rinçage.

Antimoine. — On précipite l'antimoine à l'état métallique en employant une dissolution chlorhydrique. Si l'on ajoute à la dissolution du trichlorure, de l'oxalate de potassium, l'antimoine est facilement réduit, mais le métal s'attache encore à l'électrode. On obtient un enduit solidement attaché par l'addition de tartrate alcalin, mais alors la séparation a lieu trop lentement

La précipitation de l'antimoine réussit très bien dans une dissolution de ses sulfosels. On ajoute de l'hydrogène sulfuré à la liqueur qui peut contenir de l'acide chlorhydrique libre, on neutralise, et on verse du sulfhydrate d'ammonium en excès.

La réduction est accélérée par l'addition d'un peu de sulfate ammonique.

DOSAGE DU CUIVRE. PROCÉDÉ A.-H. LOW

L'appareil imaginé par M. Low pour le dosage du cuivre est assez semblable au bain simple usité en galvanoplastie, dans lequel le cylindre en terre poreuse est remplacé par un diaphragme en parchemin.

Cet appareil comprend :

1° Un vase extérieur en verre de 45 millimètres de diamètre et de 65 millimètres de hauteur.

2° Un tube de verre épais, d'un diamètre un peu plus petit que celui du vase extérieur, ouvert à ses deux extrémités et dont la partie inférieure est rodée légèrement en cône. Cette ouverture inférieure est fermée par un diaphragme de papier parchemin, tendu à l'aide d'un anneau en argent, ajusté sur la partie rodée du tube. L'orifice supérieur est bouché avec un tampon de bois percé à son centre pour laisser passer la tige de zinc amalgamé qui doit pénétrer jusqu'au fond du tube. Une rainure, pratiquée sur le côté du tampon, permet aux gaz de s'échapper.

3° Une électrode de platine qui se place au fond du vase extérieur. Cette électrode est formée d'une plaque circulaire d'un aussi grand diamètre que l'orifice du verre le permet, et à laquelle sont soudées, à l'or, plusieurs parois cylindriques concentriques de même métal et d'environ 13 millimètres de hauteur. Un fil de platine, fixé à l'électrode, sert à établir la communication avec le zinc. Le poids de l'électrode est d'environ 8 grammes, sa surface totale de 130 centimètres carrés. Le tube de verre est maintenu par un collier à ressort muni de deux bras horizontaux qui s'appuient sur les rebords du vase extérieur. On peut faire varier à volonté la hauteur du tube en le faisant glisser dans son collier.

La dissolution contenant le cuivre à doser est légèrement acidulée à l'acide sulfurique; on y ajoute 3 grammes de chlorate de potasse; son volume doit être tel qu'il occupe dans le vase une hauteur de 2 centimètres environ. Si la substance à analyser contient une quantité de fer appréciable, ce fer doit être préalablement éliminé, afin de diminuer la résistance électrique de la

dissolution. Cela fait, on introduit dans le tube un mélange de 4 parties d'eau et 1 partie d'acide sulfurique formant une colonne de 25 millimètres de hauteur; on place la tige de zinc reliée à l'électrode de platine et on abaisse le tube jusqu'à ce que le diaphragme vienne au contact de la dissolution contenant le cuivre. Le dépôt du métal commence à se produire immédiatement, et il est terminé suivant la richesse en cuivre de la liqueur à examiner, au bout d'une heure ou deux. On opère généralement sur des échantillons de 1 gramme. Si, vers la fin de l'opération, la dissolution s'échauffait par trop, le vase devrait être plongé dans l'eau froide afin d'éviter que, par suite de l'élévation de température, la liqueur acide n'attaque le cuivre déposé et ne le redissolve. L'opération est terminée lorsque des bulles de gaz s'échappent de l'électrode de platine et que la dissolution ne précipite plus par l'hydrogène sulfuré.

Le tube et l'électrode de platine sont alors retirés du vase, puis détachés l'un de l'autre. Après lavage à l'eau, puis à l'alcool, l'électrode est séchée et pesée.

Pour débarrasser l'électrode du cuivre déposé, il suffit de la plonger dans l'acide azotique; le diaphragme peut servir plusieurs fois si l'on prend soin de le laver après chaque opération afin d'enlever l'acide dont il est imprégné.

Des essais faits par ce procédé sur différents minerais de cuivre ont donné des résultats identiques à ceux obtenus par l'électrolyse ordinaire d'un bain actionné par un courant extérieur.

TRAITEMENT DU SUCRE ET DES MÉLASSES

Le traitement électrique des mélasses a été essayé dès 1848 par M. Clément, qui chauffait les jus à haute température et les électrolysait au moyen de piles Bunsen. Sous l'action du courant, les sels contenus dans les mélasses, et notamment les carbonates et les saccharates, se décomposaient : l'acide carbonique et le sucre se portaient au pôle positif; les métaux au pôle négatif. Le liquide chaud présentait moins de résistance électrique et était

assez fluide pour ne nécessiter aucune addition d'eau. Les expériences de M. Clément, qui n'ont donné aucun résultat industriel faute d'assez puissants générateurs d'électricité, furent reprises, sans plus de succès d'ailleurs, par M. Piéron en 1867, et par MM. René et Auguste Collette en 1875. MM. Collette opéraient avec le concours de M. Gramme, au moyen d'un appareil aussi simple qu'ingénieux, comprenant un grand bac, des électrodes de platine et des cloisons en papier parcheminé. Le bac qui contenait 14 hectolitres de mélasses recevait le courant de deux dynamos Gramme du type normal. Après vingt-cinq heures de marche, on constatait que plus de la moitié des sels étaient décomposés. Le problème paraissait résolu et il ne s'agissait plus que de déterminer le prix de revient de l'opération et d'établir des appareils industriels. Une grande maison de distillation s'offrit même à faire une installation complète dans l'une de ses usines; mais il se produisit, vers cette époque, un grand progrès dans la fabrication du sucre (nous voulons parler de la diffusion) qui vint contrecarrer les calculs des inventeurs et leur fit abandonner leurs travaux électrolytiques.

Tout récemment, M. Despeissis reprit le problème de l'extraction complète du sucre contenu dans les jus de saturation et adopta également le traitement électrolytique.

Son procédé ne nous paraît pas essentiellement différent des précédents; nous y retrouvons des électrodes en platine, des cloisons en parchemin et des sirops chauffés. Mais l'étude des phénomènes qui ont lieu dans l'opération électrolytique elle-même sont mieux définis qu'autrefois. M. Despeissis insiste sur ce fait que non seulement le traitement par l'électricité donne tout le sucre contenu dans les jus et mélasses, mais que le sucre ainsi obtenu est d'une qualité supérieure, d'une pureté plus parfaite. Nous ne savons pas si M. Despeissis a continué ses recherches; toujours est-il que nous ne connaissons pas en Europe d'application vraiment industrielle de ce traitement.

A la Havane, MM. Maigrot et Sabates ont imaginé une méthode qui réunit à la fois l'osmose et l'électrolyse pour débarrasser les jus sucrés des sels qu'ils contiennent.

Leur installation consiste en une suite de cuves plates et

allongées, dont chacune est partagée par deux membranes poreuses en trois compartiments. On met le jus sucré dans le compartiment du milieu, entre les deux membranes. Comme dans l'osmogène de Dubrunfaut, les deux autres compartiments sont pleins d'eau.

Dans chaque compartiment se trouve une rangée d'électrodes en charbon. Celles qui plongent dans l'eau forment la cathode et celles qui plongent dans le jus sucré forment l'anode. Une série de cuves est disposée pour recevoir successivement les liquides. Le jus sucré, en traversant les cuves, se purifie des sels, tandis que l'eau s'en charge de plus en plus. Le transport mécanique des éléments de l'électrolyte, d'un pôle à l'autre, active notablement la vitesse de diffusion à travers les membranes poreuses.

M. Fahrig d'Eccles (Lancastershire) se sert de l'électricité, non pour retirer les sels contenus dans les jus, mais pour raffiner ces jus. Son procédé consiste à séparer le sucre des matières colorantes et à le blanchir au moyen de l'ozone. Cet ozone est produit en faisant passer des décharges électriques dans le liquide. Les électrodes sont en treillis métallique recouvert d'une couche de platine; elles sont séparées par des plaques de poterie perforées.

Le sucre ainsi traité subit ensuite une seconde purification et est soumis à l'action d'une dynamo à faible tension avec des électrodes en charbon séparées par une cloison poreuse. Le sucre est placé du côté de cette cloison et de l'autre côté on fait circuler de l'eau qui entraîne toutes les impuretés mises en liberté par le courant électrique.

DÉSINFECTION DES EAUX D'ÉGOUT

Deux procédés pour la désinfection électrolytique des eaux d'égout sont actuellement expérimentés.

L'un, dû à M. Webster, a été appliqué par lui, et à ses frais, dans une usine de démonstration capable de traiter 4 500 mètres cubes par jour et installée à Crossness, endroit où les eaux d'égout refoulées de Londres sont repompées de nouveau pour être jetées à la mer. L'autre, plus récent, a été imaginé par M. Hermite et essayé d'abord à Rouen.

Procédé Webster. — L'électrolyse de la matière a lieu entre des électrodes de fer, l'oxygène et le chlore naissant étant transportés, sous forme d'acide hypochloreux, à l'électrode positive où ils oxydent rapidement les matières organiques.

Le fer est dissous au taux de 30 milligrammes par litre de matières traitées, et, se combinant sous forme d'hypochlorite avec les matières en suspension, les coagule en flocons. Ces flocons supportés par les bulles d'hydrogène surnagent, laissant au-dessous un liquide transparent.

Les eaux ainsi traitées sont écoulées dans un réservoir; après deux heures de repos, les parties coagulées, libérées par l'hydrogène qui se dégage graduellement, tombent au fond sous forme de boues et le liquide peut être écoulé.

Le procédé, appliqué sur une aussi petite échelle, coûte 3 fr. 60 les 1 000 mètres cubes et, comme la totalité des eaux d'égout de Londres est évaluée à 351 000 mètres cubes par jour, il coûterait 475 000 francs par an s'il était adopté. On pense que cette dépense serait inférieure au coût du traitement chimique actuellement en usage et qui consiste à ajouter 45 milligrammes de chaux et 45 milligrammes de sulfate de fer par litre de matière traitée. Ajoutons que le traitement chimique, tel qu'il est pratiqué, ne semble pas donner des résultats satisfaisants.

Dans le procédé Webster, les eaux d'égout parcourent un long chenal en pente, muni de groupes de plaques de fer placées parallèlement entre elles et aux côtés du chenal. L'espace libre est de 26 millimètres sur toute la profondeur du chenal. Entre les plaques alternativement positives et négatives on établit une chute de potentiel de 2 volts et demi. La densité du courant est de 4 ampère par mètre carré d'électrodes. La durée d'écoulement varie avec la densité de la matière de deux à dix minutes.

Procédé Hermite. — Le procédé dû à M. Hermite, complètement différent du précédent, ne constitue qu'une variante de sa méthode de blanchiment électrique que nous avons décrite dans le précédent chapitre. Dans cette méthode, l'inventeur soumet, comme nous l'avons dit, à l'action du courant électrique une solution de chlorure de magnésium, dont les produits de décomposition sont

doués d'un pouvoir oxydant énergique. Le même électrolyte pourrait être employé pour la désinfection des eaux vannes; mais, en raison du prix élevé du chlorure de magnésium, on s'est servi à Rouen de sel marin.

Puisque ce procédé nécessite l'emploi d'un chlorure, le cas le plus favorable est celui où l'on peut disposer d'eau en contenant naturellement en solution; quand par exemple la ville est un port de mer. Dans ce cas, pour le nettoyage des rues et des ruisseaux, on remplacera l'eau de source, ordinairement employée, par de l'eau de mer qui aura préalablement passé dans les électrolyseurs, et en laissant couler cette eau dans les ruisseaux, on assainira l'atmosphère, en même temps que les égouts qui ne pourront plus infecter le port.

Pour obtenir ce résultat, il suffit d'avoir une usine contenant simplement des machines motrices, des dynamos et une batterie d'électrolyseurs.

Quand les villes ne sont pas situées au bord de la mer, le procédé ne présente pas le même avantage, puisqu'il faut ajouter le chlorure; mais s'il se trouve sur place des usines en produisant comme résidus de fabrication, l'addition de ce sel ne présentera aucun obstacle économique; c'est le cas de la ville de Rouen.

En dehors du traitement des eaux vannes, M. Hermite propose d'appliquer son procédé à la désinfection des navires, des salles d'hôpital, des casernes, etc...

Pour les casernes et les hôpitaux, au lieu d'employer le chlorure de chaux, dont l'odeur est si pénétrante, il suffit de soumettre à l'action des électrolyseurs de l'eau ordinaire à laquelle on aura ajouté environ 2,5 kilogrammes de sel marin par mètre cube et d'employer ce liquide au nettoyage des planches et des murs.

Dans les expériences faites à Rouen, une locomobile actionnait un arbre de couche dont le mouvement était transmis à la pompe élévatoire des matières à désinfecter, à la dynamo et à l'électrolyseur. La dynamo fournissait un courant de 1 200 ampères sous 7 volts.

Les essais ont donné des résultats sinon décisifs, du moins fort encourageants.

TANNAGE ÉLECTRIQUE ¹

Le traitement des peaux par les courants électriques n'est pas une idée nouvelle ; car, depuis plus de quarante ans, on a étudié l'action électrolytique sur le tannage dans le but de diminuer la durée de la fabrication. Tout d'abord les succès sont venus, comme dans presque toutes les applications électriques tentées avant l'invention de la dynamo Gramme, faute d'un bon générateur de courants ; cependant, dès les premières expériences avec la pile, on constatait l'influence considérable de l'électricité sur la durée du tannage.

Nous citerons, parmi les premiers expérimentateurs, Crosse en 1850, Ward en 1860, Rehn en 1861, de Méritens en 1874 et Gaulard et Kresser en 1876.

Le procédé de Méritens, appliqué, croyons-nous, à une tannerie des environs de Saint-Petersbourg, était réalisé au moyen de l'appareil suivant :

Dans le fond d'une cuve, on plaçait une grande plaque de charbon communiquant avec le pôle positif d'une dynamo. Sur cette électrode, on empilait les peaux recouvertes de tan. A la partie supérieure, terminant l'empilage, on mettait une plaque de zinc formant le pôle négatif. La cuve étant remplie de liquide, on faisait passer le courant d'une dynamo Gramme et on admettait qu'en opérant la séparation des éléments décomposables de l'électrolyte et leur mouvement vers les électrodes, on facilitait le passage de la solution tannique au travers des peaux. Le tannage ne durait que trente-cinq jours.

MM. Gaulard et Kresser, croyant que le tannage du cuir était dû à la décomposition de l'eau des jus par le tannin qui s'empare de l'oxygène, tandis que l'hydrogène se porte sur la matière azotée pour la transformer en ammoniaque, se servaient du courant dans le seul but d'engendrer de l'oxygène et de l'hydrogène pour activer le tannage.

¹ Voir pour renseignements plus complets la *Lumière électrique*, n° des 3 juillet 1890 et 29 août 1891.

Leur appareil se composait d'une fosse munie d'un double fond à claire-voie. Le courant d'une dynamo pénétrait par ce double fond par une plaque en charbon et sortait par une autre plaque de charbon après avoir traversé les peaux empilées dans la fosse et immergées dans le jus de tannin.

Nous avons vu à Londres, en 1883, des peaux tannées par ce procédé, qui, au dire de personnes compétentes, ne laissaient absolument rien à désirer.

En 1887, trois nouveaux procédés furent imaginés : l'un en Suède, par MM. Abom et Landin ; le second en France, par MM. Worms et Balé, et le troisième en Angleterre, par M. Groth.

Procédé suédois. — MM. Landin et Abom se servent de courants alternatifs qui offrent, paraît-il, le grand avantage de pouvoir être employés dans les tanneries sans changer les dispositions existantes. Une machine à courants alternatifs, pouvant suffire à 6 ou 8 tonneaux d'une contenance de 100 cuirs, coûte environ 7 400 francs, y compris les fils. Dans la fabrique de M. Nielson, où fonctionne ce procédé, les pôles conducteurs sont faits avec deux plaques de cuivre très longues et très minces, tendues dans des cadres en bois et reliées aux deux côtés des cuves.

Entre ces plaques on suspend sur des perches les peaux en fabrication. On peut également mettre les peaux les unes sur les autres dans les jus ; mais, dans ce cas, l'un des pôles doit être au fond de la cuve et l'autre au-dessus.

Ce procédé est beaucoup moins rapide que le système français, car pendant que ce dernier tanne des bœufs lourds en quatre-vingt-seize heures, le procédé suédois demande quarante-cinq jours.

M. le docteur Zerenar, de Berlin, qui a étudié le traitement suédois, affirme que les cuirs sont très bien tannés et que le rendement est supérieur de 6 à 8 p. 100 sur celui des anciens procédés.

Procédés français. — M. Müntz, professeur à l'Institut agronomique, a tout particulièrement étudié le procédé de MM. Worms et Balé et il le considère comme remplissant très bien toutes les conditions du problème : rapidité de fabrication, qualité des produits, rendement supérieur, etc...

L'accélération du tannage est ici obtenue :

1° Par l'agitation des peaux noyées dans un bain de liquide tannique;

2° Par la circulation d'un courant électrique au sein de ce liquide.

Les peaux dessaignées et épilées sont mises, avec une solution tannique obtenue au moyen d'extrait d'écorce de chêne ou de châtaignier, dans un tambour cylindrique qui tourne autour d'un axe horizontal.

Chaque tambour reçoit 500 à 700 kilogrammes de peaux et 1 200 à 1 500 litres de liquide tannant auquel on ajoute une petite quantité d'essence de térébenthine.

Le tambour est mis en rotation. En même temps, on fait passer, dans un faisceau de huit fils de cuivre, disposés suivant les génératrices du cylindre et constamment baignés par le liquide tannique, un courant produit par une dynamo d'une intensité de 10 ampères et d'une force électromotrice de 100 volts.

Tous les échantillons obtenus par cette méthode ont l'aspect, la couleur, les qualités constituantes du cuir ordinaire. Rien n'indique qu'ils aient été obtenus par un procédé différent des procédés usuels.

En essayant ces cuirs à l'acide acétique qui met en évidence les parties non tannées, M. Müntz a constaté que les peaux de veau sont complètement tannées après quarante-huit heures de séjour dans l'appareil, celles de la vache, du bœuf et du cheval demandent de soixante-douze à quatre-vingt-seize heures; le tannage durera donc quatre jours au maximum, au lieu d'un minimum de six mois, exigé par le procédé ordinaire.

Ces cuirs ont été soumis à l'analyse chimique, qui permet seule de déterminer le véritable degré de combinaison du tannin, celui qui n'est pas combiné pouvant être enlevé par les dissolvants neutres.

Les conclusions du rapport de M. Müntz sont les suivantes :

1° Dans les cuirs tannés par le procédé qui emploie le concours de l'électricité, le tannin est bien combiné au cuir de la même manière qu'il l'est avec le tannage ordinaire, et par suite, on a bien affaire à du cuir réel, jouissant de toutes ses propriétés;

2° Malgré la courte durée du contact de la peau avec la matière tannante, presque tous les cuirs examinés sont tannés à fond, autant qu'ils le sont par les procédés de tannage ordinaire ;

3° Si quelques-uns des échantillons ont un tannage insuffisant, cela n'est attribuable qu'à ce que le temps du tannage a été par trop écourté ; quelques heures de séjour en plus dans les appareils eussent complété le tannage ;

4° Les peaux de diverses natures peuvent être tannées par ce procédé, avec la seule différence d'une durée plus ou moins longue ;

5° Le degré hygrométrique des cuirs tannés par ce nouveau procédé est sensiblement le même que dans les cuirs ordinaires.

« En conséquence, dit M. Müntz en terminant, ce procédé constitue un progrès considérable, par la rapidité avec laquelle il transforme la peau en cuir. »

Procédé anglais. — Le système L.-A. Groth semble un dérivé de celui de MM. Worms et Balé, car dans les deux systèmes les peaux et les matières tannantes sont mises en mouvement.

A l'usine de Bermondsey où sont installés les appareils Groth, on a constaté qu'il fallait seize fois moins de temps pour tanner à l'électricité que par les méthodes usuelles et que la qualité du cuir est exactement la même dans les deux cas.

Dans cette usine, les électrodes sont placées le long d'une cuve ; ce sont de simples bandes de cuivre disposées en forme de gril ; 4 de ces bandes, longues de 1 275 millimètres, et larges de 50 millimètres, sont placées à 20 millimètres l'une de l'autre et sont réunies ensemble, en haut et en bas, par des bandes de même largeur. Toute la surface représente un peu plus de 2 mètres carrés.

MM. Trotter et Ridcal ont fait une série d'expériences à Bermondsey, en faisant mouvoir les peaux en avant et en arrière et en modifiant la densité du courant ; ils ont constaté que les courants de faible tension et faible intensité donnaient les meilleurs résultats et que l'agitation mécanique accélérât le tannage.

D'après les expérimentateurs, la marche du tannage sous l'influence combinée de l'agitation et du courant est quatre fois plus rapide que lorsqu'il n'y a qu'agitation, et seize fois plus rapide que

lorsqu'il n'y a ni agitation ni courant, comme dans le tannage ordinaire.

A la fin de chaque expérience, on a constaté que les peaux étaient complètement tannées au sortir de la cuve; et quand le travail de corroirie a été fini, les experts ont déclaré que le cuir était d'excellente qualité.

Comme on le voit, les conclusions de MM. Trotter et Ridcal, au point de vue du grand progrès réalisé en tannerie par l'emploi de l'électricité, sont les mêmes que celles de M. Müntz.

RETAILLAGE DES LIMES ¹

Parmi les divers procédés proposés pour le retailage des limes par l'électricité nous citerons celui de M. Landrin, qui date de 1857; celui de MM. de la Tour du Breuil, Baynen, Brochocki et Werdermann, inventé en 1868, et celui de M. Personne, breveté en 1888.

Procédé Landrin. — M. Landrin opérait ainsi :

Les limes étaient placées sur deux lignes parallèles dans un bain d'acide sulfurique qui était traversé par le courant d'une pile Bunsen. Les limes de la première série servaient d'anodes et les autres de cathodes. Après la première demi-heure, on changeait le sens du courant et on continuait ainsi cette inversion de demi-heure en demi-heure, pendant deux heures. Cela fait, on activait l'effet du courant en changeant le sens toutes les dix minutes. Lorsqu'on jugeait la taille faite aux trois quarts, on inversait le courant toutes les cinq minutes, et cela jusqu'à ce que les angles des dents fussent suffisamment aigus.

Procédé La Tour du Breuil. — Ce procédé que nous avons expérimenté il y a vingt ans donnait d'assez bons résultats, mais les limes retaillées étaient cependant assez inférieures aux limes

¹ *Bulletin de la Société d'encouragement*, mai 1891.

neuves pour que le succès n'ait pas couronné les efforts des inventeurs. Voici en quoi il consiste :

Les limes, bien nettoyées par de l'eau chaude et de la soude, sont suspendues au pôle positif dans un bain composé de 40 parties d'acide sulfurique, 80 parties d'acide nitrique et 1 000 parties d'eau.

Le pôle négatif est formé par une spirale en cuivre entourant les limes sans les toucher et se terminant par un fil remontant à la surface. Le courant est fourni par 12 éléments Bunsen. Au bout de dix minutes, les limes sont lavées et séchées. Si cette action n'est pas suffisante, on la répète une ou deux fois. Après la troisième opération, les limes peuvent fournir en moyenne 72 heures de travail.

Procédé Personne. — Dans sa manière d'opérer, M. Personne a supprimé l'emploi des piles extérieures et il emploie un bain simple dans lequel la lime joue le rôle de cathode.

A cet effet, la lime, préalablement nettoyée et dégraissée, est plongée dans l'eau acidulée entre deux charbons. Le circuit électrique est fermé en établissant directement la communication entre les charbons et la soie de la lime au moyen d'une pièce métallique qui lui sert de support. Par suite de l'attaque du métal par l'eau acidulée, le contact électrique s'établit ; l'eau est décomposée, et son oxygène se porte sur la taille de la lime, tandis que l'hydrogène se fixe à l'état de bulles sur les dents et les protège contre l'attaque de l'eau acidulée qui creuse librement la taille. Après quelques minutes d'immersion, la lime est retirée et brossée à grande eau pour remettre à nu le fond de la taille, puis remise au bain. Lorsque la taille est jugée suffisamment refaite, la lime est retirée, immergée pendant quelques minutes dans un bain alcalin, et finalement séchée et brossée. Le bain qui donne le meilleur résultat est composé de 4 parties d'acide sulfurique, 8 parties d'acide azotique et 100 parties d'eau.

Des essais complets du procédé Personne ont été faits par le Service des forges de l'Artillerie ; ils ont donné de bons résultats : des limes retaillées ont été essayées par des moyens automatiques comparativement à des limes neuves ; elles ont fourni une durée

de service de 50 à 70, la durée de service des limes neuves étant représentée par 100. A la suite de ces essais, M. le ministre de la guerre a acheté à M. Personne une licence par laquelle les établissements du département de la guerre sont autorisés à employer son procédé. L'économie réalisée dans la première année a dépassé la somme totale payée par l'Etat à l'inventeur. C'est le plus bel éloge que nous puissions faire du procédé dont nous venons de parler.

TRAITEMENT DES ALCOOLS¹

Le traitement des alcools par l'électricité remonte à plusieurs années, et, dès 1881, M. Naudin, de Rouen, a indiqué un procédé de rectification des alcools par l'électricité qui a déjà été appliqué industriellement.

On sait que l'alcool, dont la formule est $C^4 H^6 O^2$, est le produit de la distillation de matières sucrées fermentées.

Pendant la distillation, il arrive qu'une fraction très faible de l'alcool obtenu se déshydrogène en donnant lieu à l'aldéhyde $C^4 H^4 O^2$, qui communique au tout une saveur désagréable.

En principe, la rectification de l'alcool consiste donc à l'hydrogéner de façon à transformer l'aldéhyde qu'il contient en alcool; et, à cet effet, M. Naudin soumettait primitivement le liquide à l'action d'un couple voltaïque zinc-cuivre. Sous l'influence de l'hydrogène dégagé, la réaction s'opérait; mais ce procédé était très dispendieux, à cause de la consommation de zinc. Aussi a-t-on été amené à lui substituer celui consistant à produire l'hydrogène nécessaire, en soumettant l'alcool, additionné légèrement d'acide sulfurique, au courant d'une dynamo.

On arrive ainsi à augmenter d'environ 20 p. 100 le rendement en alcool bon goût.

L'alcool, rectifié par ce moyen, n'a pas encore les qualités requises pour être livré immédiatement à la consommation; il faut

¹ Extrait d'une note de M. Faivelay, publiée dans le *Bulletin technologique* de la Société des anciens élèves des Ecoles nationales d'Arts et Métiers.

le laisser vieillir, et c'est précisément pour remédier aux inconvénients de l'immobilisation d'une grande quantité d'alcool qu'on a songé à produire artificiellement cet effet.

On sait que le moyen ordinairement employé pour bonifier l'alcool consiste à le laisser séjourner dans des fûts qu'on bouche mal ou qu'on débouche *tout à fait*, de façon à laisser le liquide en contact avec l'air ambiant. Si, au contraire, l'alcool est contenu dans un récipient parfaitement clos, sa qualité demeure invariable. De ces deux faits, on peut en conclure que la bonification de l'alcool résulte de la combinaison de certains de ses éléments constitutifs et de l'air.

Or, étant donnée la composition de l'alcool, il est évident que seul l'oxygène de l'air peut réagir sur lui et transformer les huiles essentielles, qu'il contient en dissolution, en matière huileuse qu'on trouve à la partie inférieure des fûts.

L'alcool débarrassé de ces produits acquiert un degré de finesse qu'il était loin de posséder primitivement, et le temps nécessaire à cette bonification varie entre cinq à six ans.

Étant admis que l'amélioration de l'alcool est due à l'oxygène, on devait naturellement songer à le soumettre à l'action directe de ce dernier ou même à celle d'un agent encore plus oxydant. C'est pourquoi on a eu recours à l'ozone, qui est un oxyde d'oxygène.

Procédé Broyer et Petit. — Pour vieillir les alcools au moyen de l'ozone, MM. Broyer et Petit ont imaginé divers appareils réellement industriels qui fonctionnent chez M. Teilliard à Tournus et qui donnent de bons résultats. Le principal de ces appareils, celui où se forme l'ozone, est ainsi constitué :

Deux spirales en aluminium sont placées l'une à l'intérieur, l'autre à l'extérieur d'un tube de verre d'environ 4 centimètre de diamètre et 0^m,45 de longueur ; le tout est enfermé dans un second tube également en verre ayant ses deux extrémités soudées avec celles du premier. De petits orifices sont percés dans le tube intérieur près des soudures, établissant la communication entre les deux tubes. Les extrémités opposées des deux spirales aboutissent à deux bornes placées à l'extérieur du gros tube.

Si on relie ces deux bornes au circuit secondaire d'une bobine d'induction excitée par une source d'électricité quelconque, et si l'on fait circuler un courant d'oxygène dans les tubes sous l'influence des décharges obscures qui se produisent entre les deux spirales d'aluminium, cet oxygène se transformera en ozone. Il y a trois tubes à ozone placés en tension et alimentés chacun par une bobine d'induction. L'oxygène employé traverse successivement ces trois tubes en s'ozonisant de plus en plus. Cet appareil, dont le tube Houzeau fait la base, permet d'obtenir 10 mètres cubes d'ozone par heure.

L'ensemble de l'installation de M. Teilliard comprend un gazomètre à oxygène de 20 mètres cubes, deux appareils à ozone, une dynamo, un moteur à vapeur, 6 cuves contenant chacune 5 hectolitres d'alcool et réunies entre elles par des siphons en verre, une pompe à oxygène, une pompe à alcool et divers appareils accessoires.

Tous les robinets sont en bois, les tuyaux en verre et les tampons en liège, l'ozone détruisant le caoutchouc et oxydant énergiquement les métaux.

Pour faire une opération, on emplit les cuves jusqu'à ce qu'elles renferment chacune 500 litres d'alcool. Quand le liquide, qui est introduit par la pompe, est arrivé à la hauteur du robinet de jauge, on ferme l'ouverture de la première en la mastiquant à la chaux pour éviter toute fuite de gaz.

On met ensuite la pompe à oxygène en marche, ainsi que la dynamo à ozone. L'oxygène refoulé par la pompe se rend d'abord dans un réservoir faisant office de régulateur de pression et retenant en même temps l'eau qui pourrait être entraînée mécaniquement. En quittant le réservoir, l'oxygène traverse une allonge remplie de chlorure de calcium qui le débarrasse complètement de son humidité et il arrive dans la première batterie de tubes où il se transforme en ozone, et de là dans un flacon à trois tubulures disposées de manière à empêcher l'alcool d'arriver dans les tubes à ozone, au cas où une dépression accidentelle viendrait à se produire.

Au sortir du flacon de sûreté, l'ozone arrive à la première cuve dans laquelle il pénètre par la partie inférieure, traverse l'alcool

qu'elle contient en oxydant les huiles essentielles qui y sont mélangées, en sort par la partie supérieure pour se rendre dans la seconde, puis dans la troisième cuve.

En quittant la troisième cuve, l'ozone n'est plus suffisamment concentré pour agir efficacement dans les suivantes; aussi, après avoir traversé un flacon laveur à trois tubulures contenant de l'eau dans laquelle il abandonne les vapeurs d'alcool dont il s'est chargé, et une seconde allonge à chlorure de calcium analogue à la première, il est soumis de nouveau à l'action d'une seconde batterie de tubes où il se régénère.

L'ozone régénéré traverse une nouvelle série de flacons et de cuves pour retourner enfin au gazomètre d'où il est aspiré de nouveau par la pompe, pour recommencer le même cycle pendant toute la durée de l'opération.

Le volume d'ozone nécessaire au traitement de l'alcool est d'environ six fois le volume de ce dernier; aussi la durée d'une opération complète est, selon que l'alcool est à 50 ou 60° de cinq ou six heures. La dépense d'oxygène par hectolitre d'alcool s'élève de 50 à 60 litres.

L'alcool ainsi traité se repose pendant un temps variant entre quatre et cinq mois dans les foudres où il abandonne les huiles essentielles saponifiées par l'ozone. Le déchet est d'environ un demi-litre par hectolitre. Après ce séjour dans les foudres, l'alcool possède toute la qualité qu'il aurait acquise au bout de plusieurs années et est prêt à être livré à la consommation. L'usine de M. Teilliard, qui est installée depuis plus de deux ans, peut traiter 120 hectolitres d'alcool en vingt-quatre heures. Ses produits sont excellents.

ÉTALONNAGE DES AMPÈREMÈTRES

M. Thomas Gray a fait, au sujet de l'étalonnage des instruments de mesure par l'électrolyse, une série d'expériences très précises auxquelles il sera bon de se reporter lorsqu'on voudra vérifier les indications d'un ampèremètre.

M. Thomas Gray se sert le plus souvent d'un électrolyte de

nitrate d'argent avec électrodes d'argent pur, maintenues verticalement, très légères afin de permettre l'usage de la balance sensible.

Quand les surfaces des électrodes sont bien proportionnées au courant, la perte de poids de l'anode correspond au gain de la cathode ; le contrôle est important, car le dépôt métallique risque souvent d'être entraîné dans les opérations de lavage.

Le voltamètre à cuivre est d'une manipulation plus facile, les dépôts sont très adhérents ; mais l'argent est préférable lorsqu'on recherche une haute précision.

Les meilleurs résultats s'obtiennent avec une solution contenant 5 p. 100 en poids de nitrate d'argent et des électrodes dont la surface peut varier entre un et deux décimètres carrés par ampère.

Pour préparer les plaques d'argent, M. Gray arrondit d'abord les angles et polit la surface avec du sable fin, pour enlever la couche qui a été en contact avec le laminoir ; il rince ensuite les plaques dans un courant d'eau, les lave au savon, les place quelques minutes dans une solution bouillante de cyanure de potassium, lave à l'eau claire sans toucher avec les doigts, les sèche sans altérer la surface et ne les pèse que lorsqu'elles sont revenues à la température ambiante.

Lorsque l'électrolyse est terminée, il procède au lavage en plaçant les plaques dans un baquet d'eau distillée et en agitant l'eau avec précaution pour enlever la solution de nitrate encore adhérente ; cette opération est renouvelée deux fois (l'eau du premier lavage doit être fraîchement distillée, car la moindre impureté amènerait des erreurs). Les plaques sont ensuite séchées à l'air chaud, entre deux feuilles de papier buvard.

L'installation pour l'étalonnage des ampèremètres destinés à mesurer des courants compris entre 10 et plusieurs centaines d'ampères, est la suivante : une batterie d'accumulateurs, capable de fournir le courant maximum pendant dix heures, étant reliée à un commutateur approprié, on place dans le circuit le bain électrolytique, l'ampèremètre à étalonner et, s'il y a lieu, un ampèremètre plus sensible pour accuser les faibles variations de courant. Un rhéostat en dérivation permet de régler l'intensité pendant les

mesures. L'électrolyse se continue généralement pendant une heure.

FABRICATION DE LA CÉRUSE

La céruse est généralement obtenue par la méthode hollandaise qui consiste à soumettre le plomb métallique à l'action simultanée des vapeurs d'acide acétique, de l'oxygène de l'air et de l'acide carbonique ; ou par la méthode Thénard, dite de Clichy, fondée sur ce fait bien connu qu'un courant d'acide carbonique dirigé à travers une solution d'acétate basique de plomb précipite du carbonate de plomb et régénère l'acétate neutre susceptible de dissoudre de nouveau l'oxyde de plomb et de reproduire de l'acétate basique.

Ces méthodes, qui présentent de grands dangers pour la santé des ouvriers, ne donnent pas de la céruse bien pure et sont assez coûteuses, aussi a-t-on depuis longtemps cherché à les perfectionner, mais on n'est pas parvenu à supprimer leurs graves inconvénients par les procédés chimiques.

Par l'électrolyse seulement, on obtient une céruse très pure, de qualité supérieure.

Voici comment on opère généralement :

Dans un bain de nitrate d'ammoniaque et de nitrate de soude saturé d'acide carbonique à l'état naissant, on plonge deux saumons de plomb du commerce, qui servent d'anode et de cathode. On relie ces saumons aux pôles d'une dynamo et on fait traverser l'électrolyte par un courant dont l'intensité est de 15 ampères par chaque dix décimètres carrés de surface de plomb. Lorsque ce courant électrique passe, la céruse apparaît à la surface des morceaux de plomb ; il suffit de continuer à saturer le bain d'acide carbonique pour transformer tout le plomb en céruse. La dépense de cette fabrication est bien moins grande qu'avec les autres procédés et, comme nous le disons plus haut, la céruse obtenue est d'excellente qualité.

M. Swinburne remplace les bains de nitrate par des bains de

carbonate ou de bi-carbonate de soude et il diminue notablement le régime. La cêruse qu'il obtient est également de très bonne qualité.

FABRICATION DU VERMILLON

The Electrician a publié le procédé suivant pour la fabrication électrolytique du vermillon.

Dans une cuve en bois de 1 mètre de diamètre et de 2 mètres de profondeur contenant du mercure, on dispose des plateaux circulaires de 15 centimètres de diamètre le long des parois. Ces plateaux sont reliés au pôle positif d'une dynamo. Au fond de la cuve se trouve une feuille de cuivre recouverte électrolytiquement de fer et reliée au pôle négatif de la machine. La cuve est remplie avec une solution de 8 p. 100 de nitrate d'ammoniaque et 8 p. 100 de nitrate de soude. Un serpentin, perforé dans toute sa longueur, amène un courant régulier d'acide sulfurique. Un agitateur à hélice mélange le tout intimement. Dès que le courant passe, il se forme un précipité de sulfure de mercure. On peut éviter d'envoyer un courant d'acide sulfurique en employant un bain composé ainsi : eau, 100 litres ; nitrate d'ammoniaque 8 kilogrammes ; nitrate de soude, 8 kilogrammes ; sulfure de sodium, 8 kilogrammes ; soufre, 8 kilogrammes. Dans ces conditions, il suffit d'ajouter de temps à autre du soufre et du mercure pour obtenir un précipité de vermillon qui peut rivaliser avantageusement avec celui obtenu par les autres procédés.

FABRICATION DU CHLORATE DE POTASSE

La Société l'*Electro-Chimie* a fondé une usine à Villers-sur-Hormes (Oise) pour l'exploitation des brevets Gall et Montlaur, relatifs à la fabrication électrolytique du chlorate de potasse. Elle organise une seconde usine plus importante à Vallorbe (Suisse).

La matière première est le chlorure de potassium en solution aqueuse; les électrodes sont entourées de diaphragmes dont la composition est tenue secrète. Le courant produit la décomposition du chlorure de potassium d'après la formule; $\text{KCl} + 3\text{H}^2\text{O} = \text{KClO}^3 + 6\text{H}$.

En pratique, plusieurs bains sont montés en tension; et à l'usine de Villers-sur-Hormes, le courant est de 1000 ampères sous 25 volts. Le rendement est actuellement de 1 kilogramme de chlorate de potasse par 20 chevaux-heure, ce qui correspond à une dépense de 25 kilogrammes de charbon.

Ce procédé, fort intéressant, est surtout applicable lorsqu'on peut disposer d'une force motrice naturelle.

CHAPITRE XXIV

TABLEAUX DIVERS

Résistance des métaux et alliages usuels. — Conductibilités relatives des métaux. — Influence de la température sur la résistance des métaux et du cuivre pur. — Résistance des fils et barres de cuivre pur. — Conductibilité de divers cuivres. — Résistance de différentes solutions salines. — Résistance de divers acides. — Équivalents chimiques et électrochimiques. — Chaleurs dégagées par la formation des principaux corps binaires et ternaires. — Forces motrices nécessaires pour séparer différents métaux de leurs solutions. — Limites de l'électrolyse, expériences de M. Berthelot.

RÉSISTANCE DES MÉTAUX ET ALLIAGES USUELS A 0° C. (MATTHIESSEN).

NOM DES MÉTAUX.	RÉSISTANCE d'un centimètre cube entre ses faces opposées.	QUANTITÉ pour 100 d'augmenta- tion de résistance par degré centigrade.	OBSERVATIONS.
	Microhms.		
Argent recuit.....	4,524	0,377	Ces nombres, publiés dans les <i>Comptes rendus de l'Association britannique</i> , ont été acceptés jusqu'à présent sans discussion pour les mesures pratiques.
Argent écroui.....	1,652	»	
Cuivre recuit.....	1,616	0,388	
Cuivre écroui.....	1,652	»	
Or recuit.....	2,081	0,365	
Or écroui.....	2,118	»	
Aluminium recuit....	2,945	»	
Zinc comprimé.....	5,689	0,365	
Platine recuit.....	9,158	»	
Fer recuit.....	9,825	0,630	
Nickel recuit.....	12,600	»	
Etain comprimé.....	13,360	0,365	
Plomb comprimé....	19,850	0,387	
Antimoine comprimé.	35,900	0,389	
Bismuth comprimé...	132,700	0,354	
Mercure liquide.....	99,740	0,072	
2 argent, 1 platine...	24,660	0,031	
Argent allemand.....	21,170	0,044	
2 or, 1 argent.....	10,990	0,065	

CONDUCTIBILITÉS RELATIVES DES MÉTAUX
PAR RAPPORT A L'ARGENT ET AU CUIVRE PUR (LAZARE WEILLER).

DÉSIGNATION DES MÉTAUX.	CON- DUCTIBI- LITÉ.	OBSERVATIONS.
1. Argent pur.....	100	<p>Ces expériences ont été faites avec une série de barrettes spécialement préparées pour cette étude. Ces barrettes ont été fondues sous un diamètre de 13 millimètres environ. Elles ont été recoupées ensuite de façon à rendre apparent le grain de la cassure, et la partie détachée a été étirée en fils sur lesquels ont été faites les expériences dont les résultats sont consignés ci-contre.</p> <p>Pour ceux de ces alliages qui ne se laissent ni étirer ni laminier facilement, tels que certains siliciures ou phosphures, les mesures ont été prises directement sur les barrettes par la méthode de sir W. Thomson.</p> <p>Les mesures ont été faites à l'aide d'un pont de Wheatstone à curseur, d'un galvanomètre différentiel et d'une pile de quatre éléments.</p>
2. Cuivre pur.....	100	
3. Cuivre pur suraffiné et cristallisé..	99,9	
4. Bronze silicieux télégraphique....	98	
5. Alliage cuivre et argent à 50 pour 100.....	86,65	
6. Or pur.....	78	
7. Siliciure de cuivre à 4 pour 100 de silicium.....	75	
8. Siliciure de cuivre à 12 pour 100 de silicium.....	54,7	
9. Aluminium pur.....	54,2	
10. Etain sodé à 12 pour 100 de sodium.....	46,9	
11. Bronze silicieux téléphonique.....	35	
12. Cuivre plombifère à 10 pour 100 de plomb.....	30	
13. Zinc pur.....	29,9	
14. Bronze phosphoreux téléphonique..	29	
15. Laiton silicieux à 25 pour 100 de zinc.....	26,49	
16. Laiton à 35 pour 100 de zinc.....	21,15	
17. Phosphure d'étain.....	17,7	
18. Alliage or et argent à 50 pour 100.	16,12	
19. Fer de Suède.....	16	
20. Etain pur de Banca.....	15,45	
21. Cuivre antimonieux.....	12,7	
22. Bronze d'aluminium à 10 pour 100.	12,6	
23. Acier Siemens.....	12	
24. Platine pur.....	10,6	
25. Amalgame de cadmium à 15 pour 100 de cadmium.....	10,2	
26. Bronze mercuriel Dronier.....	10,14	
27. Cuivre arsenical à 10 pour 100 d'arsenic.....	9,1	
28. Plomb pur.....	8,88	
29. Bronze à 20 pour 100 d'étain.....	8,4	
30. Nickel pur.....	7,89	
31. Bronze phosphoreux à 10 pour 100 d'étain.....	6,5	
32. Phosphure de cuivre à 9 pour 100 de phosphore.....	4,9	
33. Antimoine.....	3,88	

TABLEAUX DIVERS.

407

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA RÉSISTANCE DES MÉTAUX (MATTHIESSEN).

Suivant la formule $R = r(1 + at + bt^2)$.

R résistance à t° ; r résistance à 0° ; t représente des degrés centigrades.

Valeur des coefficients numériques a et b pour quelques métaux.

MÉTAUX.	VALEUR DE a.	VALEUR DE b.
Métaux très purs	+ 0,0038240	+ 0,000001260
Mercure	+ 0,0007485	- 0,000000398
Argent allemand	+ 0,0004433	+ 0,000000152
Alliage d'argent et platine . .	+ 0,0003100	»
Alliage d'argent et d'or	+ 0,0006999	- 0,000000062

CONDUCTIBILITÉ DES MÉTAUX (MATTHIESSEN).

Coefficients pour la température : t en degrés centigrades.

MÉTAUX.	COEFFICIENTS.
Argent	$C = 100 - 0,38278 t + 0,0009848 t^2$
Cuivre	$C = 100 - 0,38701 t + 0,0009009 t^2$
Or	$C = 100 - 0,36745 t + 0,0008443 t^2$
Zinc	$C = 100 - 0,37047 t + 0,0008274 t^2$
Cadmium	$C = 100 - 0,36871 t + 0,0007575 t^2$
Étain	$C = 100 - 0,36029 t + 0,0006136 t^2$
Plomb	$C = 100 - 0,38756 t + 0,0009146 t^2$
Arsenic	$C = 100 - 0,38996 t + 0,0008879 t^2$
Antimoine	$C = 100 - 0,39826 t + 0,0010364 t^2$
Bismuth	$C = 100 - 0,35216 t + 0,0005728 t^2$
Moyenne	$C = 100 - 0,37647 t + 0,0008340 t^2$

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA RÉSISTANCE ET LA CONDUCTIBILITÉ DU CUIVRE PUR.

TEMPÉRATURE CENTIGRADE.	RÉSISTANCE.	CONDUCTIBILITÉ.	TEMPÉRATURE CENTIGRADE.	RÉSISTANCE.	CONDUCTIBILITÉ.
0°	1,00000	1,00000	16°	1,06168	0,94190
1	1,00384	0,99624	17	1,06563	0,93841
2	1,00756	0,99250	18	1,06959	0,93494
3	1,01135	0,98878	19	1,07356	0,93148
4	1,01515	0,98508	20	1,07742	0,92814
5	1,01896	0,98139	21	1,08164	0,92452
6	1,02280	0,97771	22	1,08553	0,92121
7	1,02663	0,97406	23	1,08954	0,91782
8	1,03048	0,97042	24	1,09356	0,91445
9	1,03433	0,96679	25	1,09763	0,91110
10	1,03822	0,96319	26	1,10161	0,90776
11	1,04199	0,95970	27	1,10567	0,90443
12	1,04599	0,95603	28	1,11972	0,90113
13	1,04990	0,95247	29	1,11382	0,89784
14	1,05406	0,94893	30	1,11782	0,89457
15	1,05774	0,94541			

RÉSISTANCE DES FILS ET BARRES DE CUIVRE PUR RECUIT A 0°.

DIAMÈTRE en millimètres.	SECTION en milli- mètres carrés.	POIDS par mètre en grammes.	LON- GUEUR en mètres par kilogr. cuivre nu.	RÉSISTANCES.		
				Ohms par mètre.	Mètres par ohm.	Ohms par kilogr.
0,5	0,1963	1,74	376,0	0,081	12,305	46,81
1,0	0,7854	6,99	144,0	0,020	48,872	2,95
1,5	1,7670	15,75	64,0	0,0091	109,75	0,574
2,0	3,1420	27,95	36,0	0,0051	193,15	0,185
2,5	4,9087	43,70	23,0	0,0032	308,60	0,0745
3,0	7,0690	62,93	16,0	0,0023	439,10	0,0365
3,5	9,6214	85,67	11,7	0,00165	605,00	0,0193
4,0	12,566	111,9	8,94	0,00129	777,00	0,01150
4,5	15,900	141,8	7,05	0,001014	989,00	0,00713
5	19,630	174,8	5,76	0,000810	1231,0	0,00468
6	28,276	251,7	4,00	0,000580	1756,3	0,00232
7	38,486	342,7	2,92	0,000412	2420,0	0,00120
8	50,264	447,3	2,23	0,000321	3008,0	0,000718
9	63,601	567,0	1,76	0,000253	3956,0	0,000445
10	78,540	699,0	1,44	0,000203	4878,2	0,000295
11	94,250	840,0	1,20	0,000167	5854,0	0,000202
12	113,10	1007,0	1,00	0,000145	7023,2	0,000145
13	133,45	1190,0	0,847	0,000118	8293,0	0,0001035
14	153,94	1371,0	0,730	0,000103	9680,0	0,0000750
15	176,70	1575,0	0,630	0,0000910	10975,0	0,0000574
16	201,04	1789,0	0,556	0,0000804	12032,0	0,0000449
17	227,70	2001,0	0,500	0,0000692	14430,0	0,0000346
18	254,41	2268,0	0,440	0,0000632	15824,0	0,0000278
19	283,32	2520,0	0,400	0,0000556	17561,0	0,0000227
20	314,20	2795,0	0,360	0,0000510	19515,0	0,0000185
25	490,87	4370,0	0,230	0,0000324	30860,0	0,00000745
30	706,90	6293,0	0,160	0,0000230	43907,0	0,00000365
35	962,14	8567,0	0,117	0,0000165	60500,0	0,00000193
40	1256,6	11184,0	0,0894	0,0000129	77700,0	0,000001150
45	1590,0	14175,0	0,0705	0,00001011	98900,0	0,000000713
50	1963,0	17480,0	0,0576	0,00000810	123050,0	0,000000468

CONDUCTIBILITÉ DU CUIVRE ALLIÉ A DES SUBSTANCES ÉTRANGÈRES.
Cuivre pur = 100 (Matthiessen).

SUBSTANCES ALLIÉES AU CUIVRE PUR.	Conductibilité par rapport au cuivre.	Température C.	SUBSTANCES ALLIÉES AU CUIVRE PUR.	Conductibilité par rapport au cuivre.	Température C.
0,18 — de soufre.....	92,08	19°,4	1,66 — —	28,01	13°,1
0,13 — de phosphore...	70,34	20°,0	1,33 — d'étain	50,44	16°,8
0,95 — —	24,16	22°,1	2,52 — —	33,93	17°,1
2,5 — —	7,52	17°,5	4,9 — —	20,24	14°,4
Cuivre avec des traces d'arsenic.	60,08	19°,7	1,22 — d'argent....	90,34	20°,7
2,8 pour 100 d'arsenic.....	13,66	19°,3	2,45 — —	82,52	19°,7
5,4 — —	6,42	16°,8	3,5 — d'or.....	67,94	18°,1
Cuivre avec des traces de zinc.	88,41	19°,0	10,0 — d'aluminium.	12,68	14°,0
1,6 pour 100 de zinc.....	79,37	16°,8	0,31 — d'antimoine..	64,5	12°,0
3,2 — —	59,23	10°,3	0,29 — de plomb...		

TABLEAUX DIVERS.

409

CONDUCTIBILITÉ RELATIVE DU CUIVRE DE DIVERSES PROVENANCES (MATTHIESSEN).

SUBSTANCES.	CONDUCTIBILITÉ.	TEMPÉRATURE.
1° Espagnol de Rio-Tinto avec 2 pour 100 d'arsenic, traces de plomb, de nickel, d'oxydure	14,24	44°,8
2° Russe de Demidoff, avec traces arsenic, fer, nickel, oxydure.....	59,34	42 ,7
3° <i>Tough cake</i> de fabrication non spécifiée, avec traces de plomb, de fer, de nickel, d'antimoine, d'oxydure.	71,03	47 ,3
4° <i>Best selected</i> de fabrication non spécifiée, avec traces de fer, de nickel, d'antimoine, d'oxydure.	81,35	44 ,2
5° Australien de Burra Burra, traces de fer et d'oxydure.	88,86	44 ,0
6° Américain, lac Supérieur, traces de fer et d'oxydure et 0,03 pour 100 d'argent.	92,57	45 ,0

INFLUENCE DE L'OXYDURE (MATTHIESSEN).

FILS ÉTRIRÉS A FROID.	MODE DE PRÉPARATION.	POUVOIR CONDUCTEUR	TEMPÉRATURE.
Cuivre pur.	Oxyde réduit par l'hydrogène.....	93,00	18°,6
Id.	Cuivre galvanique non fondu.	93,46	20 ,2
Id.	Cuivre du commerce non fondu.....	93,02	18 ,4
Id.	Le précédent après fusion dans l'hydrogène.	92,76	19 ,3
Id.	Le précédent avec courant d'hydrogène à travers le métal en fusion.	92,99	17 ,5
NOTA. — Le pouvoir conducteur augmente de 2,5 p. 100 environ quand on fait recuire les fils.			
	Cuivre contenant de l'oxydure dont la proportion n'a pu être déterminée avec exactitude.	73,32	19 ,5
	Cuivre galvanique extrait d'un lingot dense, fondu sous le charbon et coulé dans le gaz.	93,3	12 ,8
	Cuivre d'un lingot poreux du même cuivre que le précédent, mais versé dans un moule dans les conditions ordinaires.....	94,8	13
	Cuivre galvanique cimenté avec du charbon et contenant du silicium et des traces de phosphore et de fer.	62,8	13

RÉSISTANCE DE DIFFÉRENTS LIQUIDES.

CHLORURE DE SODIUM (SEL MARIN).		NITRATE DE POTASSE (SALPÊTRE).	
Poids contenu dans 100 grammes d'eau.	Résistance en ohms à 18° centigrades.	Poids contenu dans 100 grammes d'eau.	Résistance en ohms à 18° centigrades.
25,8758	0,38106	18,9167	0,53018
24,4033	0,36917	13,7647	0,70436
20,9787	0,40647	10,4840	0,86019
17,0174	0,45275	6,6079	1,24140
10,4525	0,66172	4,3964	2,11790
6,0937	0,9907	1,5452	4,06427
3,6880	1,56940		
1,7177	3,54370		

ÉLECTROLYSE.

RÉSISTANCE SPÉCIFIQUE DES SOLUTIONS DE SULFATE DE CUIVRE A 10° C.
(EWING ET MAC GREGOR).

DENSITÉ.	RÉSISTANCE SPÉCIFIQUE.	DENSITÉ.	RÉSISTANCE SPÉCIFIQUE.
1,0167	164,4	1,1386	35,0
1,0216	134,8	1,1432	34,1
1,0318	98,7	1,1679	31,7
1,0622	59,0	1,1823	30,6
1,0858	47,3	1,2051 (saturée).	29,3
1,1174	38,1		

RÉSISTANCE SPÉCIFIQUE DES SOLUTIONS DE SULFATE DE CUIVRE (FLEMING JENKIN).

SULFATE DE CUIVRE.	TEMPÉRATURE CENTIGRADE.	14°.	16°.	18°.	20°.	24°.	28°.	30°.
		8 parties..	Eau: 100 parties	43,7	43,7	41,9	40,2	37,1
12 —	—	36,3	34,9	33,5	32,2	29,9	27,9	27,0
16 —	—	31,2	30,0	28,9	27,9	26,1	24,6	24,0
20 —	—	28,5	27,5	26,5	25,6	24,1	22,7	22,2
24 —	—	26,9	25,9	24,8	23,9	22,2	20,7	20,0
28 —	—	24,7	23,4	22,1	21,0	18,8	16,9	16,0

EXPÉRIENCES DE WIEDEMANN (1856).

SOLUTION DE SULFATE DE CUIVRE : SO ⁴ .CuO + 5HO à 14° C.		
315,47 soit	195,95 sulfate anhydre dans 1 litre.....	124,3 ohms.
62,34 —	39,90 —	70,2 —
77,92 —	49,87 —	59,9 —
93,51 —	59,85 —	54,8 —
124,68 —	79,80 —	45,7 —
155,85 —	99,75 —	39,9 —
187,02 —	119,70 —	36,3 —

RÉSISTANCE SPÉCIFIQUE DES SOLUTIONS D'ACIDE SULFURIQUE (FLEMING JENKIN).

DENSITÉS.	TEMPÉRATURES.							
	0°.	4°.	8°.	12°.	16°.	20°.	24°.	28°.
1,10	1,37	1,17	1,04	0,925	0,845	0,786	0,737	0,709
1,20	1,33	1,11	0,926	0,792	0,666	0,567	0,486	0,411
1,25	1,31	1,09	0,896	0,743	0,624	0,509	0,434	0,358
1,30	1,36	1,13	0,94	0,79	0,662	0,561	0,472	0,394
1,40	1,69	1,47	1,30	1,16	1,05	0,964	0,890	0,839
1,50	2,74	2,41	2,13	1,89	1,72	1,61	1,32	1,43
1,60	4,32	4,16	3,62	3,11	2,75	2,46	2,21	2,02
1,70	9,41	7,67	6,25	5,12	4,23	3,57	3,07	2,74

TABLEAUX DIVERS.

411

RÉSISTANCE SPÉCIFIQUE DES SOLUTIONS D'ACIDE SULFURIQUE (MATTHIESSEN).

POIDS SPÉCIFIQUE.	PARTIES POUR 100 en poids d'ACIDE SULFURIQUE.	TEMPÉRATURE CENTIGRADE.	RÉSISTANCE.
1,003	0,5	16° 4	16,010
1,018	2,2	15 2	5,470
1,053	7,9	13 7	1,884
1,080	12,0	12 8	1,368
1,147	20,8	13 6	0,960
1,190	26,4	13 0	0,871
1,215	29,6	12 3	0,830
1,225	30,9	13 6	0,862
1,252	34,3	13 5	0,874
1,277	37,3	"	0,930
1,348	45,4	17 9	0,973
1,393	50,5	14 5	1,086
1,493	60,6	13 8	1,549
1,638	73,7	14 3	2,786
1,726	81,2	16 3	4,337
1,827	92,7	14 3	5,320

RÉSISTANCE SPÉCIFIQUE DE L'ACIDE NITRIQUE (D=1,36).

DENSITÉ.	2°.	4°.	8°.	12°.	16°.	20°.	24°.	28°.
1,36	1,94	1,83	1,65	1,50	1,39	1,30	1,22	1,18

CONDUCTIBILITÉ DES SOLUTIONS DE SEL MARIN A 13° C. (MATTHIESSEN).

Cuivre pur = 100.000.000.	SEL MARIN CONCENTRÉ.	Avec un égal volume d'eau.	Avec 2 volumes d'eau.	Avec 3 volumes d'eau.
Conductibilités.....	31,52	23,08	17,48	13,58

RÉSISTANCE SPÉCIFIQUE DE DIFFÉRENTS LIQUIDES.

LIQUIDES.	RÉSISTANCE.
Chlorure de potassium (27,6 dans 500 grammes d'eau).....	1,13 ohm.
— volume d'eau double.....	2,16 —
— quadruple.....	3,92 —
Chlorure de sodium (27,6 dans 500 grammes d'eau).....	1,13 —
— volume d'eau double.....	2,91 —
Chlorure de calcium dissous, densité 1,04.....	1,30 —
Chlorure de magnésium.....	1,30 —
Chlorure de zinc.....	2,14 —

ÉQUIVALENTS CHIMIQUES ET ÉLECTRO-CHIMIQUES.

NOMS DES CORPS.	SYMBOLES.	ÉQUIVALENTS		POIDS DÉGAGÉ par 1 AMPÈRE pendant UNE HEURE.
		chimi-ques.	électro-chimiques.	
Hydrogène.....	H	1	milligr. 0,01036	grammes. 0,0375
Aluminium.....	Al	13,7	0,1425	0,5137
Antimoine.....	Sb	122	1,2688	4,575
Argent.....	Ag	108	1,1232	4,05
Arsenic.....	As	75	0,7800	2,8125
Azote.....	Az	14	0,1450	0,5250
Baryum.....	Ba	68,5	0,7124	2,568
Bismuth.....	Bi	210	2,184	7,875
Bore.....	Bo	11	0,1144	0,4125
Brome.....	Br	80	0,832	3
Cadmium.....	Cd	56	0,5824	2,095
Calcium.....	Ca	20	0,208	0,75
Carbone.....	C	6	0,0624	0,2250
Chlore.....	Cl	35,5	0,3692	1,3312
Chrome.....	Cr	26,2	0,2725	0,9825
Cobalt.....	Co	29,5	0,3068	1,1062
Cuivre.....	Cu	31,8	0,3307	1,1925
Étain.....	Sn	59	0,6136	2,2125
Fer.....	Fe	28	0,2912	1,05
Fluor.....	Fl	19	0,1976	0,7125
Iode.....	I	127	1,3208	4,7625
Magnésium.....	Mg	12,2	0,1269	0,4575
Manganèse.....	Mn	27,5	0,286	1,0312
Mercure.....	Hg	100	1,036	3,75
Nickel.....	Ni	29,5	0,3068	1,1062
Or.....	Au	98,3	1,0223	3,6862
Oxygène.....	O	8	0,0832	0,3
Palladium.....	Pd	53,2	0,5533	1,9947
Phosphore.....	Ph	31	0,3224	1,1625
Platine.....	Pt	98,6	1,0254	3,6975
Plomb.....	Pb	103,5	1,0764	3,8812
Potassium.....	K	39	0,4056	1,4625
Sélénium.....	Se	39,8	0,4139	1,4925
Silicium.....	Si	14	0,1450	0,525
Sodium.....	Na	23	0,2392	0,8625
Soufre.....	S	16	0,1664	0,6
Strontium.....	Sr	43,8	0,4555	1,6425
Zinc.....	Zn	32,7	0,3401	1,2262

ÉQUIVALENTS CHIMIQUES ET ÉLECTRO-CHIMIQUES (SUITE).

NOMS DES CORPS.	SYMBOLES.	ÉQUIVALENTS		POIDS DÉCOMPOSÉ par 1 AMPÈRE pendant UNE HEURE.
		chimi-ques.	électro-chimiques.	
Eau.....	H ² O	9	milligr. 0,09328	grammes. 0,3375
Acide acétique.....	C ² H ⁴ O ⁴	60	0,6240	2,25
— azotique monohydraté....	AzO ⁶ H	63	0,6552	2,3625
— chlorhydrique (gaz).....	HCl	36,5	0,3796	1,3687
— chromique.....	CrO ³	50,2	0,5221	1,8825
— oxalique.....	C ² H ² O ⁸	90	0,936	3,375
— phosphorique hydraté....	PhO ⁵ ,3HO	98	1,0192	3,675
— sulfurique monohydraté..	SO ⁴ H	49	0,5096	1,8375
— tartrique.....	C ⁸ H ⁶ O ¹²	150	1,56	5,625
Oxyde d'argent (proto).....	AgO	116	1,2064	4,35
— de cuivre.....	CuO	39,7	0,4129	1,4887
— de fer (proto).....	FeO	36	0,3744	1,35
— — (per).....	Fe ² O ³	80	0,832	3
— de manganèse (bi).....	MnO ²	43,5	0,4524	1,6312
— de mercure.....	HgO	108	1,1232	4,05
— de nickel.....	NiO	37,5	0,39	1,4062
— de plomb (bi).....	PbO ²	119,5	1,2428	4,4812
— de potassium (anhydre)...	KO	47,0	0,4869	1,7625
— de sodium —	NaO	31	0,3224	1,1625
— de zinc —	ZnO	40,7	0,4216	1,5262
Ammoniaque.....	AzH ³ O,HO	35	0,3640	1,3125
Azotate d'argent.....	AzO ⁶ Ag	170	1,768	6,375
Chlorure d'ammonium.....	AzH ⁴ Cl	53,5	0,5564	2,0062
— de fer.....	FeCl	63,5	0,6604	2,3812
— — (per).....	Fe ² Cl ³	162,5	1,6900	6,0840
— de nickel.....	NiCl	65	0,676	2,4375
— d'or (per).....	Au ² Cl ³	303,1	3,14	11,3662
Cyanure d'ammonium.....	C ² Az ² H ⁴	44	0,4576	1,65
— d'argent.....	C ² AzAg	134	1,3936	5,025
— de potassium.....	C ² AzK	65	0,673	2,4375
Sulfate d'ammonium.....	SO ⁴ Az ² H ⁶	84	0,8736	3,15
— de cuivre anhydre.....	SO ⁴ Cu	79,8	0,8289	2,9887
— — cristallisé.....	SO ⁴ Cu,5HO	121,8	1,2969	4,6762
— de fer.....	SO ⁴ Fe,7HO	139	1,4456	5,2125
— de nickel.....	SO ⁴ Ni,7HO	140,5	1,4612	5,2687
— de potasse.....	SO ⁴ K	87	0,9018	3,2625
— de soude.....	SO ⁴ Na	71	0,7384	2,6625
— de zinc.....	SO ⁴ Zn	80,7	0,8393	3,0262

ÉLECTROLYSE.

FORMATION DES PRINCIPAUX OXYDES.

NOMS.	ÉLÉMENTS COMPOSANTS.	ÉQUI- VALENTS.	CHALEUR DÉGAGÉE.	
			État solide.	État dissous.
Eau.....	H+O	9	+ 35,2	+34,5
Potasse.....	K+O+HO	56	+ 69,8	+82,3
Soude.....	Na+O+HO	40	+ 67,8	+77,6
Lithine.....	Li+O+HO	24	»	+83,3
Ammoniaque.....	Az+H ³ +2HO	35	»	+21,0
Chaux.....	Ca+O+HO	37	+ 73,5	+75,05
Strontiane.....	Sr+O+HO	60,8	+ 74,3	+79,1
Magnésie.....	Mg+O+HO	29,2	+ 74,9	»
Alumine.....	Al ² +O ³ +3HO	78,4	+3×63,3	»
Protoxyde de manganèse (hydraté).....	Mn+O	35,5	+ 47,4	»
Bioxyde de manganèse (hydraté).....	Mn+O ²	43,5	+ 58,1	»
Acide chromique.....	Cr ² O ³ hydraté + O ³	100,4	+ 3,1	1,4×3
Protoxyde de fer (hydraté).....	Fe+O	36,0	+ 34,5	»
Peroxyde de fer (hydraté).....	Fe ² +O ³	80	+31,9×3	»
Oxyde de nickel (hydraté).....	Ni+O	37,5	+ 30,7	»
— de cobalt (hydraté).....	Co+O	37,5	+ 32,0	»
— d'or (hydraté).....	Au ³ +O ³	220,6	— 5,6	»
— de zinc (hydraté).....	Zn+O+HO	49,7	+ 41,8	»
— de cadmium (hydraté).....	Cd+O	64	+ 33,2	»
— de plomb (hydraté).....	Pb+O+HO	120,5	+ 26,7	»
Protoxyde de cuivre.....	Cu ² +O	71,6	+ 21,0	»
Bioxyde de cuivre (hydraté).....	Cu+O+HO	48,8	+ 19,0	»
Protoxyde d'étain (hydraté).....	Sn+O	67	+ 34,9	»
Bioxyde d'étain (hydraté).....	Sn+O ²	75	+ 67,9	»
Protoxyde de mercure.....	Hg ² +O	208	+ 21,1	»
Bioxyde de mercure (jaune).....	Hg+O	108	+ 15,5	»
Oxyde d'argent.....	Ag+O	116	+ 3,5	»
Protoxyde de platine.....	Pt+O	106,6	+ 7,5	»
Oxyde de bismuth.....	Bi+O ³	234	+ 68,9	»
— antimonieux (hydraté).....	Sb+O ³	146	+ 88,7	»
Acide antimonique.....	Sb+O ⁵	162	+114,4	»

FORMATION DES PRINCIPAUX CYANURES.

NOMS.	ÉLÉMENTS COMPOSANTS.	ÉQUI- VALENTS.	CHALEUR DÉGAGÉE.	
			État solide.	État dissous.
Acide cyanhydrique.....	Cy gaz + H	27	7,8 (gaz)	+13,1
Cyanure de potassium.....	Cy+K	65	+67,6	+64,7
— de sodium.....	Cy+Na	49	+60,4	+59,9
— d'ammonium.....	Cy+Az+H ⁴	44	+40,5	+36,1
— de zinc.....	Cy+Zn	58,7	+29,3	»
— de mercure.....	Cy+Hg	126	+11,9	+10,4
— d'argent.....	Cy+Ag	134	+ 3,6	»
— de mercure et de potassium.....	HgCy+KCy	191	+ 8,8	+ 6,2
— d'argent et de potassium.....	AgCy+KCy	199	+11,2	»

TABLEAUX DIVERS.

415

FORMATION DES PRINCIPAUX CHLORURES.

NOMS.	ÉLÉMENTS COMPOSANTS.	ÉQUI- VA- LENTS.	CHALEUR DÉGAGÉE.	
			État solide.	État dissous.
Acide chlorhydrique.....	H + Cl	36,5	+ 22,0(gaz)	+ 39,3
Chlorure de potassium.....	K + Cl	74,5	+ 105,0	+ 100,8
— de sodium.....	Na + Cl	58,5	+ 97,3	+ 96,2
— d'ammonium.....	Az + H ⁺ + Cl	53,5	+ 76,7	+ 72,7
— de lithium.....	Li + Cl	42,5	+ 93,5	+ 101,9
— de calcium.....	Ca + Cl	55,5	+ 85,1	+ 93,8
— de strontium.....	Sr + Cl	79,3	+ 92,3	+ 97,8
— de magnésium.....	Mg + Cl	47,7	+ 75,5	+ 93,5
— d'aluminium.....	Al ² + Cl ³	133,9	+ 53,6×3	+ 79,3×3
— de manganèse.....	Mn + Cl	63	+ 56,0	+ 64,0
— de fer.....	Fe + Cl	63,5	+ 41,0	+ 50,0
— — (per).....	Fe ² + Cl ³	162,5	+ 22,0×3	+ 42,6×3
— de zinc.....	Zn + Cl	68,2	+ 48,6	+ 56,4
— de cadmium.....	Cd + Cl	94,5	+ 46,6	+ 48,1
— de plomb.....	Pb + Cl	139	+ 42,6	+ 39,2
— de nickel.....	Ni + Cl	65	+ 37,3	+ 46,8
— de cobalt.....	Co + Cl	65	+ 38,2	+ 47,4
— d'étain.....	Sn + Cl	94,5	+ 40,2	+ 40,6
— — (bi).....	Sn + Cl ²	130	+ 64,6(liq)	+ 78,7
— d'or (per).....	Au ² + Cl ³	303,4	+ 22,8	+ 27,3
— de cuivre (proto).....	Cu ² + Cl	99,1	+ 35,6	»
— — (bi).....	Cu + Cl	67,3	+ 25,8	+ 31,3
— de mercure (proto).....	Hg ² + Cl	235,5	+ 40,9	»
— — (bi).....	Hg + Cl	135,5	+ 31,4	+ 29,8
— d'argent.....	Ag + Cl	143,5	+ 29,2	»
— de bismuth.....	Bi + Cl ³	316,5	+ 90,6	»
— d'antimoine.....	Sb + Cl ³	228,5	+ 91,4	»
— — (per.).....	Sb + Cl ⁵	299,5	+ 104,9(liq.)	»
Protochlorure de platine et de potassium.....	Pt + Cl + KCl	208,6	+ 22,6	+ 20,9
Bichlorure de platine et de potassium.....	Pt + Cl ² + KCl	244,1	+ 44,7	+ 42,3

FORMATION DES PRINCIPAUX BROMURES (BROME LIQUIDE) ¹.

NOMS.	ÉLÉMENTS COMPOSANTS.	ÉQUI- VA- LENTS.	CHALEUR DÉGAGÉE.	
			État solide.	État dissous
Acide bromhydrique.....	H + Br	81	+ 9,5 (gaz)	+ 29,5
Bromure de potassium.....	K + Br	119	+ 96,4	+ 91,0
— de sodium.....	Na + Br	103	+ 86,7	+ 86,4
— d'ammonium.....	Az + H ⁺ + Br	98	+ 67,2	+ 62,9
— d'aluminium.....	Al ² + Br ³	267,4	+ 40,2 × 3	+ 69,2 × 3
— de zinc.....	Zn + Br	112,7	+ 39,1	+ 46,6
— de plomb.....	Pb + Br	183,5	+ 34,5	+ 29,5
— d'étain (stannique).....	Sn + Br ²	219	+ 50,7	+ 59,0
— de cuivre.....	Cu + Br	114,8	+ 17,4	+ 21,5
— mercurique.....	Hg + Br	180	+ 25,9	+ 24,25
— d'argent.....	Ag + Br	188	+ 23,7	»
— aurique.....	Au ² + Br ³	436,6	+ 12,1	+ 8,4

¹ Le brome gazeux dégage + 4,0 calories en se liquéfiant.

FORMATION DES PRINCIPAUX IODURES (IODE SOLIDE).

NOMS.	COMPOSANTS.	ÉQUIVALENTS.	CHALEUR DÉGAGÉE.	
			Sel solide.	Sel dissous.
Acide iodhydrique.	H + I	128	- 6,2(gaz)	+ 13,2
Iodure de potassium.	K + I	166	+ 80,0	+ 74,7
— de sodium.	Na + I	150	+ 68,8	+ 70,1
— d'ammonium.	Az + H ⁺ + I	145	+ 50,6	+ 47,1
— d'aluminium.	Al ³ + I ³	408,4	+ 23,4 × 3	+ 53,0 × 3
— de zinc.	Zn + I	159,7	+ 24,6	+ 30,3
— de plomb.	Pb + I	230,5	+ 21,0	"
— cuivreux.	Cu ² + I	190,6	+ 16,5	"
— mercurique rouge.	Hg + I	227	+ 17,0	"
— d'argent.	Ag + I	235	"	"
— d'or (proto).	Au ³ + I	323,6	- 5,5	"

FORMATION DES PRINCIPAUX SULFURES.

NOMS.	COMPOSANTS.	ÉQUIVALENTS.	CHALEUR DÉGAGÉE.	
			Sel solide.	Sel dissous.
Acide sulfhydrique.	H + S	17	+ 2,3(gaz)	+ 4,6
Sulfure de potassium.	K + S	55	+ 51,1	+ 56,2
— de sodium.	Na + S	39,0	+ 44,2	+ 51,6
— d'ammonium.	Az + H ⁺ + S	34	"	+ 28,4
— de magnésium.	Mg + S	28,2	+ 39,8	"
— d'aluminium.	Al ² + S ³	75,4	+ 62,2	"
— de manganèse.	Mn + S	43,5	+ 22,6	"
— de fer.	Fe + S	44	+ 14,9	"
— de zinc.	Zn + S	48,7	+ 21,5	"
— de cadmium.	Cd + S	72	+ 17,0	"
— de cobalt.	Co + S	45,5	+ 10,9	"
— de nickel.	Ni + S	45,5	+ 9,7	"
— de plomb.	Pb + S	119,5	+ 8,9	"
— de cuivre.	Cu + S	47,8	+ 5,1	"
— de mercure.	Hg + S	116	+ 9,9	"
— d'argent.	Ag + S	124	+ 1,5	"

COMPOSÉS MÉTALLIQUES DIVERS.

NOMS.	COMPOSANTS.	ÉQUIVALENTS.	CHALEUR DÉGAGÉE.	
			État solide.	État dissous.
Hydruure de platine.	H + mPt	1 + 98,6 m	+ 8,7	"
Autre.	H + nPt	1 + 98,6 n	+ 17,4	"
Amalgame de potassium. ...	Hg ^{2*} + K	2439	+ 34,2	+ 25,7 dissous
	Hg ⁸ + K	839	+ 29,3	
	Hg ³ + K(?)	339	+ 16,0	dans Hg + 18,8
	Hg ¹² + Na	1223	+ 21,6	
Amalgame de sodium.	Hg ⁸ + Na	823	+ 21,1	dissous dans Hg
	Hg ⁷ + Na ²	746	+ 15,2 × 2	

TABLEAUX DIVERS

417

FORMATION DES PRINCIPAUX COMPOSÉS DES MÉTALLOÏDES.

NOMS.	ÉLÉMENTS COMPOSANTS.	ÉQUI- VA- LENTS.	CHALEUR DÉGAGÉE.	
			État libre.	État dissous.
Ozone.....	2(O + O ²)	24 × 2	-14,8 × 2 (gaz)	»
Bioxyde d'hydrogène (eau oxygénée)	H + O ²	17	»	+ 23,7
Protoxyde d'azote.....	Az + O	22	- 10,3 (gaz)	»
Bioxyde d'azote.....	Az + O ²	30	- 21,6 (gaz)	»
Acide azoteux.....	Az + O ³	38	- 11,1 (gaz)	»
— hypoazotique.....	Az + O ⁴	46	- 2,6 (gaz)	»
— azotique anhydre.....	Az + O ⁵	54	{ - 0,6 (gaz)	+ 14,3
			{ + 1,8 (liq.)	+ 14,3
— — hydraté.....	Az + O ⁵ + HO	63	{ - 0,1 (gaz)	»
			{ + 7,1 (liq.)	+ 14,3
— — 2 ^e hydrate.....	AzO ⁵ H + 4HO	99	+ 5,0 (liq.)	»
— hyposulfureux.....	S ² + O ² + HO	57	»	+ 33,6
— sulfureux.....	S + O ²	32	+ 34,6 (gaz)	+ 38,4
— sulfurique anhydre.....	S + O ³	40	{ + 45,9 (gaz)	»
			{ + 51,8 (sol.)	+ 70,5
— — monohydraté..	S + O ³ + HO	49	+ 62,0 (liq.)	+ 70,5
— — bihydraté.....	SO ³ H + HO	58	+ 3,1 (liq.)	»
— persulfurique.....	S ² + O ⁷	88	»	+ 126,6
	S ² O ⁶ dissous + O	88	»	- 13,8
— hypochloreux.....	Cl + O	43,5	- 7,6 (gaz)	- 2,9
— chlorique hydraté.....	Cl + O ³ + HO	84,5	»	- 12,0
— perchlorique.....	Cl + O ⁷ + HO	100,5	- 15,4 (liq.)	+ 4,9
— — 2 ^e hydrate....	ClO ³ H = 2HO	118,5	+ 12,6 (liq.)	»
— — 3 ^e hydrate....	ClO ³ H = 4HO	136,5	+ 8,6 (sol.)	»
			+ 15,0 (sol.)	»
Oxyde de carbone.....	C + O	14	+ 14,4 (gaz)	»
Acide carbonique.....	C + O ²	22	+ 48,5	»
Sulfure de carbone.....	C + S ²	38	{ - 9,05 (gaz)	»
			{ - 5,7 (liq.)	»
Acide silicique.....	Si + O ²	30	109,6 (sol.)	103,7
Chlorure de silicium.....	Si + Cl ²	85	{ - 73,6 (gaz)	»
			{ - 78,8 (liq.)	»
<i>Composés organiques :</i>				
Acide acétique.....	C ⁴ + H ⁴ + O ⁴	60	+ 129,1 (sol.)	+ 127,0
— oxalique.....	C ² + H ² + O ⁸	90	+ 197 (sol.)	+ 194,7
— tartrique.....	C ⁸ + H ⁶ + O ¹²	150	+ 372 (sol.)	+ 368,7
— citrique.....	C ¹² + H ⁸ + O ¹⁴	192	+ 354 (sol.)	»

FORMATION DES COMPOSÉS AMMONIACAUX (ACIDE ET BASE GAZEUX SAUF SPÉCIFICATION).

NOMS.	COMPOSANTS.	CHALEUR DÉGAGÉE.	NOMS.	COMPOSANTS.	CHALEURS.
Ammoniaque.	Az + H ³	+ 12,2 (gaz)	Acétate.....	C ² H ⁴ O ⁴ + AzH ³	+ 25,0
Chlorhydrate.	HCl + AzH ³	+ 21,0 (dissoute)	Azotate.....	AzO ⁵ H + AzH ³	+ 41,9
Bromhydrate.	HBr + AzH ³	+ 42,5	Oxalate ¹	$\frac{1}{2}$ C ² H ² O ⁸ + AzH ³	+ 24,4
Iodhydrate...	HI + AzH ³	+ 44,2	Bicarbonat.	C ² O ⁴ + H ² O ² + AzH ³	+ 30,4
Cyanhydrate.	HCy + AzH ³	+ 20,5			
Sulphhydrate..	H ² S ² + AzH ³	+ 23			
Sulfate.....	SO ⁴ H + AzH ³	+ 25,8 (SO ⁴ H diss.)			

¹ Dans l'oxalate, l'acide est pris à l'état hydraté et solide.

FORMATION DES PRINCIPAUX SELS DISSOUS OU PRÉCIPITÉS
 AU MOYEN DES ACIDES DISSOUS VERS 15°.

NOM DES BASES.	SYMBOLES.	Azotates AzO ⁴ H	Acétates C ⁴ H ³ O ⁴	Oxalates $\frac{1}{2}$ C ⁴ H ² O ⁴	Sulfates SO ⁴ H	Carbo- nates CO ³	Chlo- rures HCl
Soude.....	NaO	13,7	13,3	14,3	15,85	10,2	13,7
Potasse.....	KO	13,8	13,3	14,3	15,7	10,1	13,7
Ammoniaque.....	AzH ³	12,5	12,0	12,7	14,5	5,3	12,45
Chaux.....	CaO	13,9	13,4	18,5(pr.)	15,6	9,8(pr.)	14,0
Baryte.....	BaO	13,9	13,4	16,7	18,4(pr.)	11,1	13,85
Strontiane.....	SrO	13,9	13,3	17,6	15,4	10,5	14,0
Magnésie.....	MgO	13,8	"	"	15,6	9,0	13,8
Protoxyde de man- ganèse.....	MnO	11,7	11,3	14,3	13,5	6,8	11,8
Protoxyde de fer....	FeO	"	9,9	"	12,5	5,0	10,7
Oxyde de nickel....	NiO	"	"	"	13,1	"	11,3
— de cobalt....	CoO	"	"	"	13,3	"	10,6
— de cadmium....	CdO	10,1	"	"	11,9	"	10,1
— de zinc.....	ZnO	9,8	8,9	12,5	11,7	5,5	9,8
— de plomb....	PbO étendu	7,7	6,5	12,8	10,7(pr.)	6,7	7,7
— de cuivre....	CuO	7,5	6,2	"	9,2	2,4	7,5
— de mercure....	HgO (préc.)	"	3,0	7,0	"	"	9,45
— d'argent....	AgO (préc.)	5,2	4,7	12,9	7,2	6,9	"
Alumine hydratée..	$\frac{1}{3}$ Al ² O ³	"	"	"	10,5	"	9,3
Sesquioxyde de fer hydraté.....	$\frac{1}{3}$ Fe ² O ³	5,9	4,5	"	5,7	"	5,9
Sesquiox.de chrome.	$\frac{1}{3}$ Cr ² O ³	"	"	"	8,2	"	6,9

FORMATION DES SELS DISSOUS. — ACIDES DIVERS VERS 15°.

NOMS DES ACIDES.	SYMBOLES.	NOMS DES BASES.	SYMBOLES.	CHALEUR DÉGAGÉE
Acide fluorhydrique....	HFl dissous	Soude étendue.	NaO	+ 16,3
— azoteux.....	AzO ³ HO étendu	Ammoniaque.	AzH ³ étendue	+ 8,8
— perchlorique.....	ClO ⁷ ,HO étendu	Soude étendue.	NaO	+ 14,2
— hypochloreux....	ClO,HO étendu	Baryte étendue.	BaO	+ 14,5
— hyposulfureux....	S ² O ³ ,HO étendu	Ammoniaque.	AzH ³ étendue	+ 12,9
— sulfureux.....	SO ³ dissous	Soude étendue.	NaO	+ 9,5
— —.....	2SO ³ dissous	Baryte étendue.	BaO	+ 9,8
— hypophosphoreux.	PhO,3HO étendu	Soude étendue.	NaO	+ 13,5
— phosphoreux....	PhO ³ ,3HO ét.	Potasse étendue.	KO	+ 13,9
— métaphosphorique.	PhO ⁵ ,HO étendu	Id.	KO	+ 17,9
— pyrophosphorique.	PhO ⁵ ,2HO ét.	Soude étendue.	NaO	+ 15,2
— arsénique.....	AsO ⁵ dissous	Id.	NaO	+ 14,8
— —.....	Id.	Id.	2NaO	+ 28,4
— —.....	Id.	Id.	NaO	+ 14,5
— arsénieux.....	AsO ³ dissous	Id.	NaO	+ 14,8
— —.....	Id.	Id.	2NaO	+ 26,4
— —.....	Id.	Id.	NaO	+ 15,0
— —.....	Id.	Id.	2NaO	+ 27,6
— —.....	Id.	Id.	3NaO	+ 35,9
— silicique.....	SiO ² gélatineuse	Id.	2NaO	+ 13,8
— stannique.....	SnO ² gélatineux	Id.	NaO	+ 15,1
— chromique.....	Cr ¹ O ³ étendu	Id.	$\frac{1}{2}$ NaO	+ 2,15
— tartrique.....	C ⁸ H ⁶ O ¹² dissous	Id.	NaO	+ 4,8
		Id.	NaO	+ 12,4
		Id.	NaO	+ 12,7
		Id.	2NaO	+ 12,6

TABLEAUX DIVERS.

419

FORCES MOTRICES NÉCESSAIRES POUR SÉPARER ÉLECTROLYTIQUEMENT
DIFFÉRENTS MÉTAUX DE LEURS SOLUTIONS SALINES.

MÉTAL.	DÉSIGNATION DE L'ÉLECTROLYTE.	CHALEUR DE COMBINAISON rapportée à 1 kilogramme du métal.	FORCE MOTRICE NÉCESSAIRE pour décomposer 1 kilogramme de l'électrolyte.		FORCE MOTRICE NÉCESSAIRE pour déposer 1 kilogramme du métal.		POIDS du métal déposé par cheval heure. Kil. 0,719 0,645 20 7,700 4,600 0,429 0,402 0,926 1,985 1,915 0,858 0,711 2,129 0,073 0,083 0,253 0,247 0,156 0,152 0,851 0,358 1,091 3,050 0,0184
			Kilogram- mètres.	Chevaux heures.	Kilogram- mètres.	Chevaux heures.	
Cuivre. ...	Sulfate de cuivre...	886	149 700	0,55	375 700	1,39	0,719
Id.	Chlorure de cuivre.	990	197 600	0,73	449 800	1,53	0,645
Argent ...	Cyanure double d'ar- gent et de potass..	31	7 150	0,02	13 220	0,05	20
Id.	Azotate d'argent dis- sous dans l'ammo- niaque.....	81	21 630	0,08	34 340	0,13	7,700
Or.	Chlorure d'or (avec cyanure de potass.)	139	38 100	0,14	58 700	0,22	4,600
Nickel....	Sulfate double de nickel et d'ammo- niaque.....	1 484	239 600	0,89	629 400	2,33	0,429
Id.	Chlorure double de nickel et d'ammo- nium.....	1 586	305 300	1,13	671 700	2,49	0,402
Étain.	Protochlor. d'étain.	688	182 400	0,67	291 400	1,08	0,926
Plomb. ...	Acétate de plomb..	320	86 600	0,32	136 000	0,51	1,985
Id.	Nitrate de plomb..	332	88 100	0,33	141 000	0,52	1,915
Zinc.....	Oxalate double de zinc et d'ammo- niaque.....	740	133 800	0,50	314 400	1,16	0,858
Id.	Cyanure double de zinc et de potass.	896	211 600	0,78	379 800	1,41	0,711
Mercure...	Chlorure de mercure	298	93 200	0,35	126 800	0,47	2,129
Aluminium	Chlorure d'alumin. et d'ammonium..	8 680	758 700	2,81	3 679 700	13,60	0,073
Magnésium.	Chlor. de magnésium et d'ammonium..	7 665	831 100	3,08	3 249 600	12,00	0,083
Potassium ¹ .	Sulfate de potasse..	2 512	477 600	1,77	1 065 000	3,95	0,253
Id.	Chlorure de potas- sium.....	2 584	573 600	2,13	1 094 000	4,05	0,247
Sodium ² ...	Sulfate de soude...	4 063	558 400	2,07	1 725 500	6,39	0,156
Id.	Chlorure de sodium.	4 183	697 300	2,58	1 773 200	6,57	0,152
Antimoine.	Trichlorure d'anti- moine.....	749	169 600	0,63	317 200	1,17	0,851
Fer.....	Chlorure double de fer et d'ammonium	1 785	333 800	1,24	754 400	2,79	0,358
Id.	Oxalate double de fer et d'ammoniaque.	584	96 200	0,36	247 300	0,92	1,091
Platine....	Chlorure de platine (avec cyan. de K).	209	65 500	2,43	88 616	0,33	3,050
Hydrogène.	Eau acidulée d'acide sulfurique.....	34 500	1 625 200	6,02	14 626 800	54,18	0,0184

¹ On suppose que le métal soit recueilli à l'état libre. — ² Même observation.

LIMITES DE L'ÉLECTROLYSE (RÉSUMÉ DES EXPÉRIENCES DE M. BERTHELOT)

DÉSIGNATION des CORPS et SYMBOLES.	CORPS SÉPARÉS		CHALEUR ABSORBÉE.	NOMBRE de calories limite de la pile.		OBSERVATIONS.
	AU PÔLE POSITIF.	AU PÔLE NÉGATIF.		donnant encore lieu à une décomp.	ne donnant pas lieu à une décomp.	
Sulfate de potasse KSO ⁴ .	1° SO ⁴ H ét. + O	KO ét. + H	-50,2	51,5	46	Dans ces expériences, l'électrolyse a été étudiée dans ces débits visibles; à moins de spécification, les électrodes sont de courts fils de platine.
	2° Pôle positif en cuivre : CuO, SO ⁴ étendu.	KO ét. + H	-22	24,5	19	
Sulfate de magnésie	3° Pôle positif en zinc : ZnO, SO ⁴ ét.	KO ét. + H	+ 3	»	»	La décomposition a lieu sans pile.
	4° Pôle positif en platine : SO ⁴ H étendu + O	Pôle négatif en mercure : K(amalg.).	-72,3	73,5	68	A la limite inférieure il y a électrolyse, mais sans formation d'amalgame.
Sulfate de zinc : ZnSO ⁴ .	SO ⁴ H étendu + O	MgO ét. + H	-50	54	46	Même décomposition que pour KSO ⁴ .
Sulfate de cadmium.	1° SO ⁴ H ét. + O	Zn	-53,5	57	51,5	De l'H se dégage d'abord. S'explique par des différences de concentration.
	2° Pôle positif en cuivre : CuOSO ⁴ étendu	Zn	-24,5	24,5	24,5	
Sulfate de cuivre.	SO ⁴ H étendu + O	Cd	-45,1	46	38	
Chlor. de potassium KCl.	SO ⁴ H étendu + O	Cu	-28,2	32,5	27	
Brom. de potassium KBr.	Cl dissous avec formation de composés divers.	KO ét. + H	-46 à -47	46	40,5	Sels halogénés: décomposition analogue à celle du sulfate de potasse; cette remarque s'applique à la décomposition de tous les sels halogénés en général.
Fluor. de potass. KFI	Br dissous avec formation d'un perbromure.	KO ét. + H	-41,5	40	40	
lod de potassium KI	FIH étendu + O	KO ét. + H	-51,0	>51	51	
	1	KO ét. + H	-27	27	24,5	
SELS DONT LES MÉTAUX PRÉSENTENT PLUSIEURS DEGRÉS D'OXYDATION.						
Sulfate ferreux FeSO ⁴ .	1° SO ⁴ H étendu + 2SO ³ Fe ² O ³ ét.	Fe	-32	32,5	27	Dans ce 2 ^e cas, la production du sel ferrique continue.
	2° SO ⁴ H ét. + O	FeO + H	-47	57,0	49	
Sulf. man- ganeux MnSO ⁴ .	1° MnO ² + SO ⁴ H ét.	H	-37	38	27	Dans ce 2 ^e cas, MnO ² continue de se déposer à l'anode.
	2° SO ⁴ H ét. + O	Mn	-60,9	62,5	57	
CAS DE LA POLARISATION DES ÉLECTRODES.						
Azotate de potasse KAzO ⁵ .	1° AzO ⁴ H ét. + O	KO ét. + H (H absorbé par l'acide)	-26 à -16	64	27	Dans tous ces corps, la réaction qui commence est arrêtée par le contact momentané des électrodes. L'inversion du courant ou des pôles la fait revenir. Parfois le dégagement de gaz s'arrête spontanément ou ne reprend plus après le contact des électrodes.
	2°	»	»	57	38	
Sulf. d'am- moniaque AzH ⁴ SO ⁴ .	SO ⁴ H étendu + O	AzH ⁴ (avec oxydation de l'am- moniaque)	-37 à -35	38	24,5	
Acétate de soude C ⁴ H ³ NaO ⁵ .	C ² H ³ g. + C ² O ⁴ diss + HO	NaO ét + H	-38	38	35	

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	v
------------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

THÉORIE

CHAPITRE PREMIER

NOTIONS PRÉLIMINAIRES

Energie	1
Force électromotrice.	4
Courant électrique.	4
Intensité d'un courant.	4
Résistance électrique.	5
Conductibilité électrique	6
Unités électriques théoriques	6
Unités pratiques.	7
Ohm légal.	7
Ampère	7
Volt.	7
Coulomb	8
Farad.	8
Dyne	8
Erg	8
Joule	9
Watt	9
Loi d'Ohm.	9
Puissance ou travail par seconde.	10

CHAPITRE II

LOIS ÉLECTROLYTIQUES

Action chimique de l'électricité	12
Electrolyse	12
Hypothèse de Clausius	13

Action électrolytique des courants.	15
Lois de Faraday.	16
Equivalents électrochimiques	18
Loi de Becquerel	19
Influence des dissolutions.	20
Influence de la grandeur des électrodes	20
Loi de Joule.	21
Travail nécessaire pour l'électrolyse	21
Forces électromotrices.	22
Loi de Thomson.	23
Détermination de la force électromotrice.	23
Force électromotrice nécessaire à la décomposition de l'eau.	23

CHAPITRE III

TRAVAIL ABSORBÉ DANS L'ÉLECTROLYSE

Formules générales.	24
Travail nécessaire à la décomposition de l'eau	26
Electrolyse d'une combinaison binaire à base métallique.	26
Electrolyse des composés ternaires.	30
Examen des actions chimiques dans un électrolyte	32
Polarisation	33
Loi de Sprague	35
Limites de l'électrolyse.	35
Emploi d'anodes solubles.	36
Détermination pratique de la force électromotrice de dissociation et des résistances métalliques	37

CHAPITRE IV

PUISSANCE ET RENDEMENT DES GÉNÉRATEURS ÉLECTRIQUES

Sources d'électricité	40
Puissance utile	40
Rendement électrique	40
Rendement industriel	41
Force électromotrice des piles hydro-électriques	41
Puissance maximum d'une pile	42
Rendement électrique d'une pile	43
Puissance maximum d'une pile formée de plusieurs éléments	44
Force électromotrice des dynamos	45
Puissance maximum des dynamos.	46
Brise-courant	53
Disposition générale d'un bain recevant le courant d'une dynamo	53
Disposition générale de plusieurs bains actionnés par la même dynamo	53
Avantages des dynamos sur les piles	54

DEUXIÈME PARTIE

REVÊTEMENTS MÉTALLIQUES

CHAPITRE V

NICKELAGE

Qualités d'un bon nickelage	57
Préparation du bain de nickelage	57
Bains auxiliaires	64
Préparation des pièces à nickeler	65
Nature des anodes	73
Remarques sur la suspension des anodes	77
Surface des anodes	78
Conduite de l'opération	79
Force électromotrice du courant	85
Traitement au sortir du bain	86
Renickelage	87
Durée des bains	89
Purification des bains	90
Cuves	91
Nickelage du zinc	92
Procédé à l'acide chlorhydrique	94
Procédés Henry pour le zinc nickelé	100
Nickelage des rouleaux d'impression	101

CHAPITRE VI

ARGENTURE

Argenture industrielle	103
Composition des bains d'argent	104
Concentration du bain	106
Anodes	107
Densité du courant	107
Dynamos employées dans l'argenture	107
Préparation des objets	109
Conduite de l'opération	110
Polissage des pièces	111
Observations sur les matières organiques du bain	112
Argent oxydé ou vieil argent	112
Désargenture	113
Solutions altérées	113
Argenture du fer. — Procédés Sartou	115
Procédé d'argenture Zinin au moyen de sels d'iode	115

Argenture par simple immersion.	119
Pâte à argenter.	120

CHAPITRE VII

DORURE

Dorure industrielle.	121
Composition des bains.	121
Conduite de l'opération.	124
Rapidité du dépôt.	125
Épaisseur des dépôts.	125
Solutions altérées.	127
Coloration des objets dorés.	128
Couleurs diverses des dépôts d'or.	128
Incrustation d'or et d'argent.	129
Dorure non galvanique.	129
Dorure au mercure.	130
Dorure au pouce.	130

CHAPITRE VIII

CUIVRAGE

Cuivrage intermédiaire.	132
Cuivrage du zinc.	133
Cuivrage de la fonte et du fer, son importance.	134
Procédés Oudry.	135
Procédés Weill.	137
Procédés Gauduin.	140
Procédé Walenn.	142
Cuivrage des rouleaux d'impression.	143
Procédé Wilde.	143
Procédé Schlumberger.	144
Cuivrage des fils télégraphiques.	145
Cuivrage des corps non métalliques.	145
Procédés Russell et Woolrich	146
Procédé Brunel.	146
Bains de laitonnage employé par la maison Japy.	147
Procédés Newton.	147
Cuivrage des obus.	148

CHAPITRE IX

DÉPÔTS MÉTALLIQUES DIVERS

Dépôt de platine. {	Procédé Roseleur.	152
	Procédé Wahl.	153
	Platinage par immersion.	155

TABLE DES MATIÈRES

425

Dépôt de plomb.	{ Solution française.	156
	{ Solution américaine.	156
	{ Chromoplastie ou anneaux colorés.	156
Dépôt de zinc.		157
Dépôt de fer.	{ Procédé Sprague.	158
	{ Procédé Austin.	158
Dépôts d'étain.		159
Procédé Roseleur.		159
Procédé Fearn.		160
Procédé Lobstein.		161
Procédé Bertrand.		161
Procédé Birgham		162
Bain Maistrasse.		162
Obtention de cristaux d'étain par l'électrolyse.		162
Etamage des fils de cuivre.		163
Dépôt de palladium.		165
Dépôt d'antimoine.		166
Dépôt d'aluminium.		167
Dépôt de cadmium.		169
Dépôt de cobalt.		169
Procédé P. S. Thompson.		170
Dépôt d'iridium.		171
Dépôt de maillechort.		172
Dépôts métalliques sur verre et sur porcelaine.		172
Inoxydations de la fonte et du fer.		173

TROISIÈME PARTIE

GALVANOPLASTIE

CHAPITRE X

GALVANOPLASTIE EN RONDE BOSSE

Objet de la galvanoplastie	175
Diverses sortes de moules.	176
Moulage métallique.	176
Moulage en plâtre	177
Moulage à la cire	177
Moulage à la stéarine.	177
Moulage à la gélatine.	178
Moulage à la gutta-percha	179
Métallisation des moules	184
Composition des bains.	185
Bain simple	187
Intensité du courant	188

Conduite de l'opération	188
Achèvement des épreuves.	188
Galvanoplastie en ronde bosse.	189
Galvanoplastie massive.	192
Qualités du cuivre galvanoplastique.	193

CHAPITRE XI

ÉLECTROTYPIE

Clichés	195
Moules	195
Bains	199
Conduite de l'opération.	200
Durée de l'opération.	201
Achèvement des clichés	202
Montage.	203
Acierage des clichés	203
Platinage des clichés	204
Clichés de nickel.	205

QUATRIÈME PARTIE

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

CHAPITRE XII

AFFINAGE DU CUIVRE PAR L'ÉLECTROLYSE

Importance de la question	207
Opération commune à toutes les affineries électrolytiques de cuivre	209
Energie consommée.	209
Conditions économiques de l'affinage	211
Épaisseur du dépôt. Régime.	212
Influence exercée sur le dépôt par les métaux étrangers.	215
Résistance spécifique des bains.	218
Résistance métalliques.	220
Polarisation.	220
Rendement des dynamos.	220
Expériences de M. Gramme.	220
Expériences de M. Ed. Becquerel.	226
Différence entre les poids du cuivre déposé et du cuivre précipité.	228
Fonte du cuivre électro.	230
Principales affineries de cuivre	232

CHAPITRE XIII

AFFINERIES DE CUIVRE, DE HAMBOURG, BIACHE, SELLY-OAK, D'OKER

Affinerie de Hambourg.	233
Affinerie de Biache.	237
Affinerie de Selly-Oak.	240
Affinerie d'Oker.	242

CHAPITRE XIV

PROCÉDÉS MARGHÈSE POUR LE TRAITEMENT DES CUIVRES

Base du système.	247
Affinerie de Casarza.	248
Prix de revient.	252
Analyse du procédé	253

CHAPITRE XV

PROCÉDÉS HUGON, HAYDEN ET ELMORE POUR LE TRAITEMENT DES CUIVRES

Expériences de M. Hugon.	256
Procédés Hayden	261
Procédés Elmore	266
Usine de Dives	270

CHAPITRE XVI

PROCÉDÉS THOFEHRN POUR LE TRAITEMENT DU CUIVRE

Base des procédés	272
Bacs.	272
Dynamos	273
Conducteurs.	275
Circulation du liquide.	277
Epuration du liquide	278
Chauffage du liquide	279
Anodes	280
Régime.	284
Composition de l'électrolyte.	284
Fabrication directe du sulfate.	285
Marche du travail.	285
Traitement des boues	287
Prix de revient	287
Récapitulation	290

CHAPITRE XVII

AFFINERIES DE CUIVRE DE PONT-DE-CHÉRU, D'ÉUILLES ET DE LYON

Affinerie de Pont-de-Chéruy	292
Affinerie d'Éguilles.	296
Affinerie de MM. Richard, Radisson et C ^{ie} , à Lyon.	302

CHAPITRE XVIII

TRAITEMENTS DIVERS DES MINÉRAIS DE CUIVRE ET DES EAUX CUPRIFÈRES

Procédés Becquerel.	307
Conclusion de Becquerel	311
Traitement des sulfures. Procédés Deligny	312
Traitement des minerais sulfurés. Procédé Blas et Miest.	313
Electrolyse des minerais de cuivre et de zinc. Procédés Siemens et Halske	314
Electrolysation des eaux cuprifères. Procédé Hovello	317

CHAPITRE XIX

TRAITEMENT ÉLECTROLYTIQUE DU PLOMB ET DU ZINC

Affinage du plomb. Procédé Keith.	319
Affinage du zinc. Procédé Létrange	321
— Procédé Lamotte-Doucet.	324
— Procédé Luchow	324

CHAPITRE XX

TRAITEMENT ÉLECTRIQUE DE L'ALUMINIUM ET DE SES ALLIAGES

Anciens procédés de production de l'aluminium	326
Procédés Cowles en Amérique.	328
Procédés Cowles en Angleterre	330
Procédés Kleiner	333
Procédés Héroult. (Usine de Lauffen.)	334
Procédés Héroult. (Usine de Froges.)	336
Procédés Minet	337
Cuves et électrodes	339
Cuve cathode	341
Poids du métal déposé.	341
Force électromotrice	341
Régime	341
Température du bain	342
Consommation d'énergie.	343

TABLE DES MATIÈRES

429

Usine de Calypso	344
Procédés Hall	345
Procédés Faure	346

CINQUIÈME PARTIE

EMPLOIS DIVERS DE L'ÉLECTROLYSE

CHAPITRE XXI

ÉLECTROLYSE DE L'EAU

Conductibilité de l'eau distillée	351
Expérience de Grove	352
Expériences de Tommasi	352
Théories sur l'électrolyse de l'eau acidulée	353
Quantité d'eau décomposée par cheval-heure	353
Procédé Renard pour la décomposition de l'eau	354
Procédés Latchinow pour la décomposition de l'eau	358
Epuration électrique des eaux potables	359

CHAPITRE XXII

BLANCHIMENT. — FABRICATION DU CHLORE

Premières tentatives de l'application de l'électrolyse au blanchiment	362
Procédé Hermite	363
Blanchiment des pâtes à papier	367
Blanchiment de la cire	370
Blanchiment électrique. Procédé Kellner	371
Blanchiment électrique. Procédé Andreoli	371
Blanchiment électrique. Procédé Bonneville	373
Blanchiment électrique. Procédé Stépanoff	373
Blanchiment électrique. Procédé Villon	374
Electrolyse du chlorure de sodium. Procédé Fogh	375
Procédé Mary	376

CHAPITRE XXIII

APPLICATIONS DIVERSES

Préparation électrolytique du fluor	378
Dosages électrolytiques des métaux	380
Procédé Clasen	380
Cobalt	381
Nickel	382
Fer	382

Zinc	382
Manganèse	382
Bismuth.	383
Plomb	383
Cuivre	384
Cadmium	384
Etain.	384
Antimoine.	384
Dosage du cuivre. Procédé Low	385
Traitement du sucre et des mélasses.	386
Désinfection des eaux d'égout	388
Procédé Webster.	389
Procédé Hermite	389
Tannage électrique.	391
Procédé suédois.	392
Procédé français.	392
Procédé anglais	394
Retailage des limes.	395
Procédé Landrin	395
Procédé La Tour du Breuil	395
Procédé Personne	396
Traitement des alcools	397
Procédé Broyer et Petit.	398
Etalonnage des ampèremètres.	400
Fabrication de la céruse.	402
Fabrication du vermillon.	403
Fabrication du chlorate de potasse	403

CHAPITRE XXIV

TABLEAUX DIVERS

Résistance des métaux et alliages usuels à 0 degré centigrade (Matthiessen).	405
Conductibilités relatives des métaux par rapport à l'argent et au cuivre pur (Lazare Weiller)	406
Influence de la température sur la résistance des métaux (Matthiessen)	407
Conductibilité des métaux (Matthiessen)	407
Influence de la température sur la résistance et la conductibilité du cuivre pur.	407
Résistance des fils et barres de cuivre pur recuit à 0 degré.	408
Conductibilité du cuivre allié à des substances étrangères (Matthiessen)	408
Conductibilité relative du cuivre de diverses provenances (Matthiessen)	409
Influence de l'oxydure	409
Résistance de différents liquides	409
Résistance spécifique des solutions de sulfate de cuivre à 10 degrés centigrades (Ewing et Mac Gregor).	409

TABLE DES MATIÈRES

431

Résistance spécifique des solutions de sulfate de cuivre (Fleming Jenkin)	410
Expériences de Wiedmann (1856)	410
Résistance spécifique des solutions d'acide sulfurique (Fleming Jenkin)	410
Résistance spécifique des solutions d'acide sulfurique (Matthiessen)	411
Résistance spécifique de l'acide nitrique ($D = 1,36$)	411
Conductibilité des solutions de sel marin à 13 degrés centigrades (Matthiessen)	411
Résistance spécifique des différents liquides	411
Equivalents chimiques et électro-chimiques	412
Formation des principaux oxydes	414
— — cyanures	414
— — chlorures	415
— — bromures (brome liquide)	415
— — iodures (iode solide)	416
— — sulfures	416
Composés métalliques divers	416
Formation des principaux composés de métalloïdes	417
Formation des composés ammoniacaux	417
Formation des principaux sels dissous ou précipités au moyen des acides	418
Formation des sels dissous. — Acides divers	418
Forces motrices nécessaires pour séparer électrolytiquement différents métaux de leurs solutions salines	419
Limites de l'électrolyse (résumé des expériences de M. Berthelot)	420

CATALOGUE
DE
LIVRES SUR L'ÉLECTRICITÉ

PUBLIÉS PAR

LA LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE, BAUDRY ET C^e
15, RUE DES SAINTS-PÈRES, A PARIS

Le catalogue complet est envoyé franco sur demande.

Traité d'électricité et de magnétisme.

Traité d'électricité et de magnétisme. Théorie et applications, instruments et méthodes de mesures électriques. Cours professé à l'école supérieure de télégraphie, par A. VASCHY, ingénieur des télégraphes, examinateur d'entrée à l'école Polytechnique. 2 volumes grand in-8°, avec de nombreuses figures dans le texte. 25 fr.

Traité pratique d'électricité.

Traité pratique d'électricité à l'usage des ingénieurs et constructeurs. Théorie mécanique du magnétisme et de l'électricité, mesures électriques, piles, accumulateurs et machines électrostatiques, machines dynamo-électriques génératrices, transport, distribution et transformation de l'énergie électrique, utilisation de l'énergie électrique, par FÉLIX LUCAS, ingénieur en chef des ponts et chaussées, administrateur des chemins de fer de l'Etat, 1 volume grand in-8°, avec 278 figures dans le texte. 15 fr.

Électricité industrielle.

Traité pratique d'électricité industrielle. Unités et mesures; piles et machines électriques; éclairage électrique; transmission électrique de la force; galvanoplastie et électro-métallurgie; téléphonie, par E. CADIAT et L. DUBOST. 4^e édition. 1 volume grand in-8°, avec 257 gravures dans le texte, relié. 16 fr. 50

Manuel pratique de l'électricien.

Manuel pratique de l'électricien. Guide pour le montage et l'entretien des installations électriques, par E. CADIAT. 1 volume in-12, avec de nombreuses figures dans le texte, relié. 7 fr. 50

Électricité industrielle.

Electricité industrielle. Production et applications. Induction électromagnétique : méthodes de mesures ; étude théorique et expérimentale des machines électriques ; piles ; canalisations électriques ; application à l'électrolyse, à la métallurgie, au transport de la force et à la production de la lumière, distribution de l'énergie électrique. Cours professé à l'École centrale des arts et manufactures, par D. MONNIER, ingénieur. 1 volume grand in-8°, avec 388 figures dans le texte. 20 fr.

L'Électricité dans l'industrie

L'Électricité dans l'industrie. Rapport présenté à l'Association des anciens élèves des écoles supérieures de commerce et d'industrie de Rouen, par RAOUL LEMOINE, ingénieur. 1 volume in-8°. avec de nombreuses gravures dans le texte. 6 fr.

L'Année électrique.

L'Année électrique, ou Exposé annuel des travaux scientifiques, des inventions et des principales applications de l'électricité à l'industrie et aux arts, par PH. DELAHAYE. 1 volume in-12 par année : Prix de chaque volume. 3 fr. 50

La 1^{re} année a paru en 1885.

Pile électrique.

Traité élémentaire de la pile électrique, par ALFRED NIAUDET. 3^e édition revue par HIPPOLYTE FONTAINE et suivie d'une notice sur les accumulateurs, par E. HOSPITALIER. 1 volume grand in-8°, avec gravures dans le texte. 7 fr. 50

Électrolyse.

Electrolyse : renseignements pratiques sur le nickelage, le cuivrage, la dorure, l'argenture, l'affinage des métaux et le traitement des minerais au moyen de l'électricité, par HIPPOLYTE FONTAINE. 2^e édition. 1 volume grand in-8°, avec gravures dans le texte, relié 15 fr.

Électrolyse.

Etude sur le raffinage électrolytique du cuivre noir, par HUGON. 1 brochure grand in-8°. 4 fr. 50

Machines dynamo-électriques.

Traité théorique et pratique des machines dynamo-électriques, par R.-V. PICOU, ingénieur des arts et manufactures. 1 volume grand in-8°, avec 198 figures dans le texte. 12 fr. 50

Les Moteurs électriques à champ magnétique courant.

Les moteurs électriques à champ magnétique tournant, par R.-V. PICOU. *Supplément au Traité des machines dynamo-électriques du même auteur.* 1 brochure grand in-8°, avec figures dans le texte 4 fr. 50

Machines dynamo-électriques.

Traité théorique et pratique des machines dynamo-électriques par SYLVANUS THOMPSON, traduit par E. BOISTEL. 1 volume grand in-8°, avec 246 gravures dans le texte. (*Epuisé.* — Une 2^e édition est en préparation.)

Machines dynamo-électriques

La machine dynamo-électrique, par FRÉLICH, traduit de l'allemand par E. BOISTEL. 1 volume grand in-8°, avec 62 figures dans le texte. 10 fr.

Éclairage à l'électricité.

Éclairage à l'électricité, renseignements pratiques, par HIPPOLYTE FONTAINE. 3^e édition entièrement refondue. 1 volume grand in-8°, avec 326 figures dans le texte. 16 fr.

Éclairage électrique.

Éclairage électrique de l'Exposition universelle de 1889. Monographie des travaux exécutés par le syndicat international des électriciens, par HIPPOLYTE FONTAINE, 1 volume in-4°, avec 29 planches tirées à part et 32 gravures dans le texte, relié. 25 fr.

Électricité.

Manuel élémentaire d'électricité, par FLEEMING JENKIN, professeur à l'Université d'Edimbourg; traduit de l'anglais par N. DE TÉDESCO. 1 volume in-12, avec 32 gravures. 2 fr.

Électricité.

Traité général des applications de l'électricité, par GLOESNER. Tome 1^{er} 1 volume grand in-8°, contenant 17 planches. 15 fr.

Problèmes sur l'électricité.

Problèmes sur l'électricité. Recueil gradué comprenant toutes les parties de la science électrique, par le D^r ROBERT WEBER, professeur à l'académie de Neuchâtel, 2^e édition, 1 volume in-12, avec figures dans le texte. 6 fr.

Chemin de fer électrique.

Chemin de fer électrique des boulevards, à Paris, par CHRÉTIEN. 1 brochure in-4°, avec 4 gravures 2 fr.

Traction électrique.

Etude sur la traction électrique des trains de chemin de fer, par H. BONNEAU, ingénieur des ponts et chaussées, sous-chef de l'exploitation des chemins de fer P.-L.-M. et E. DESROSIERS, ingénieur civil des mines. 1 brochure grand in-8°, avec figures dans le texte. 1 fr.

Navigation électrique.

La navigation électrique, par GEORGES DARY. 1 volume in-12, avec 18 figures. 1 fr. 50

Transmissions électriques.

Transmissions électriques, renseignements pratiques, par H. FONTAINE. 1 volume grand in-8°, avec gravures. 3 fr.

Accumulateurs électriques

Recherches théoriques et pratiques sur les accumulateurs électriques, par RENÉ TAMINE. 1 volume grand in-8°, avec gravures dans le texte. 7 fr. 50

L'Accumulateur voltaïque.

Traité élémentaire de l'accumulateur voltaïque, par EMILE REYNIER. 1 volume grand in-8°, avec 62 gravures dans le texte et un portrait de M. Gaston Planté 6 fr.

Les voltamètres-régulateurs.

Les voltamètres-régulateurs zinc-plomb. Renseignements pratiques sur l'emploi de ces appareils, leur combinaison avec les dynamos et les circuits d'éclairage, par EMILE REYNIER. 1 brochure in-8°, avec gravures et schémas d'installation 1 fr. 25

Transformateurs.

Histoire des transformateurs, par F. UPPENBORN. 1 brochure grand in-8°, avec 31 gravures dans le texte 3 fr.

Le Téléphone.

Le Téléphone, par WILLIAM-HENRI PRÉFACE, électricien en chef du *British Post-Office* et JULES MAIER, docteur ès sciences physiques. 1 volume grand in-8°, avec 290 gravures dans le texte 15 fr.

Télégraphie sous-marine.

Traité de télégraphie sous-marine. — Historique. — Composition et fabrication des câbles télégraphiques. — Immersion et réparation des câbles sous-marins. — Essais électriques. — Recherche de défauts. — Transmission des signaux. — Exploitation des lignes sous-marines, par WINDSCHENDORFF, ingénieur des télégraphes. 1 volume grand in-8°, avec 469 gravures dans le texte.. . . . 40 fr.

Tirage des mines par l'électricité.

Le tirage des mines par l'électricité, par PAUL-F. CHALON, ingénieur des arts et manufactures. 1 volume in-18 jésus, avec 90 figures dans le texte. Prix, relié. 7 fr. 50