

NOUVEAU TRAITÉ  
DE  
**CHIMIE INDUSTRIELLE**

F. SAVY, LIBRAIRE-ÉDITEUR  
24, Rue Hautefeuille, PARIS

---

MANUEL PRATIQUE  
D'ESSAIS  
ET DE  
**RECHERCHES CHIMIQUES**

APPLIQUÉS  
**AUX ARTS ET A L'INDUSTRIE**  
GUIDE

POUR L'ESSAI, LA DÉTERMINATION DE LA VALEUR DES SUBSTANCES  
NATURELLES OU ARTIFICIELLES  
EMPLOYÉES DANS LES ARTS, L'INDUSTRIE, ETC., ETC.

Par **P.-A. BOLLEY**

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE ZÜRICH

TRADUIT DE L'ALLEMAND SUR LA TROISIÈME ÉDITION

ET AUGMENTÉ

**PAR LE D<sup>R</sup> L. GAUTIER**

Un volume in-18 de 800 pages avec 98 figures dans le texte

**Prix : 7 fr. 50**

Ce livre intéresse toutes les personnes qui sont dans le cas d'avoir à faire des essais de matières premières ou de produits manufacturés. Trois éditions qu'il a eues dans moins de quatre ans attestent éloquemment l'accueil dont il a été l'objet en Allemagne.

Le livre de M. Bolley est un répertoire complet des procédés et des tours de mains dont le pharmacien, le chimiste, l'expert peuvent avoir besoin. On y trouve même le résumé des diverses méthodes aréométriques avec les échelles qui s'y rapportent.

L'ouvrage se termine par un tableau des poids des différents pays, et notamment des poids usités en pharmacie.

Près de cent figures sont intercalées dans le texte et en rendent l'intelligence facile.

Le *Manuel d'essais et de recherches chimiques* sera bien accueilli du public, car un livre semblable manquait en France à notre littérature scientifique.

---

**TRAITÉ D'ANALYSE CHIMIQUE**

A L'AIDE

**DE LIQUEURS TITRÉES**

A l'usage des Chimistes, des Médecins,  
des Pharmaciens, des Fabricants de produits chimiques,  
des Métallurgistes, des Agronomes, etc., etc.

PAR

**LE D<sup>R</sup> FREDERIC MOHR**

Traduit de l'allemand par M. C. FORTHOMME

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

Un fort volume in-8 orné de 101 gravures sur bois. — Prix : 10 francs.

CONNELL. — Typ. et sér. de CORTÉ FILS

.NOUVEAU TRAITÉ  
DE  
**CHIMIE INDUSTRIELLE**

A L'USAGE

DES CHIMISTES, DES INGÉNIEURS, DES INDUSTRIELS,  
DES FABRICANTS DE PRODUITS CHIMIQUES, DES AGRICULTEURS, DES ÉCOLES  
D'ARTS ET MANUFACTURES ET D'ARTS ET MÉTIERS, ETC., ETC.

PAR

**R. WAGNER**

Professeur de chimie industrielle à l'Université de Wurzburg

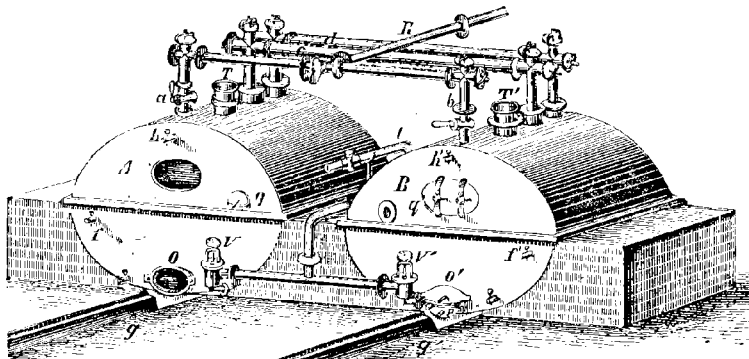
ÉDITION FRANÇAISE

PUBLIÉE D'APRÈS LA HUITIÈME ÉDITION ALLEMANDE

Par le D<sup>r</sup> L. GAUTIER

TOME PREMIER

Avec 229 figures dans le texte



PARIS  
LIBRAIRIE F. SAVY

24, RUE HAUTEFEUILLE, 24

—  
1873



## PRÉFACE DU TRADUCTEUR

---

Parmi les sciences qui ont le plus contribué au développement des arts industriels, la chimie doit sans contredit être placée au premier rang. C'est en effet à cette science que nous sommes redevables des perfectionnements sans nombre apportés dans les différentes branches de la technologie; la métallurgie, la préparation de la soude artificielle, le blanchiment des tissus, la fabrication du sucre de betteraves, l'extraction des matières éclairantes, etc., ont éprouvé l'heureuse influence des précieuses conquêtes réalisées par la chimie. La découverte encore toute récente de ces corps si nombreux et si variés que renferme le goudron de houille a permis d'utiliser avec les plus grands avantages les résidus les plus embarrassants de la fabrication du gaz d'éclairage, et les matières colorantes qui ont pris naissance à la suite de cette découverte ont amené une transformation complète dans l'art de la teinture et de l'impression des tissus.

Différents traités sur les applications de la chimie à l'industrie et aux arts ont déjà été publiés tant en France qu'à l'étranger; les uns s'occupent de chaque industrie en particulier, et les autres décrivent l'ensemble de toutes les industries chimiques.

Parmi les ouvrages rédigés dans ce dernier sens, celui de M. le professeur *R. Wagner*, de Wurzburg, a particulièrement attiré notre attention. Écrit d'une manière concise et éminemment prati-

que, ce livre renferme une description aussi complète que possible de toutes les branches de la chimie industrielle. Déjà parvenu à sa huitième édition, il doit la faveur dont il jouit en Allemagne à la position scientifique de l'auteur, qui, désintéressé de toute participation spéculatrice à des entreprises industrielles, ne craint pas d'initier le lecteur aux procédés perfectionnés ou nouveaux introduits dans le domaine de la chimie industrielle.

L'auteur a présumé à la publication de son livre par de nombreux voyages, pendant lesquels il a visité la plupart des fabriques et des usines importantes de tous les pays.

C'est donc le fruit de son savoir, de son expérience propre et de celle des autres que *M. Wagner* a exposé dans son livre.

Ces considérations nous ont engagé à publier une édition française du *Nouveau Traité de chimie industrielle*, persuadé que dans notre pays cet ouvrage pourrait aussi être accueilli avec faveur et serait de nature à rendre certains services.

Le *Nouveau Traité de chimie industrielle* s'adresse à un public nombreux : aux élèves des écoles d'arts et manufactures et d'arts et métiers, à ceux des écoles préparatoires aux professions industrielles, aux professeurs, aux chimistes, aux ingénieurs, aux fabricants, aux ouvriers et enfin à toutes les personnes qui désirent se rendre un compte exact des différents procédés auxquels sont soumises les matières brutes avant leur transformation en produits fabriqués.

L'ouvrage se divise en huit chapitres ; les trois premiers forment le premier volume, où l'on traite successivement de la métallurgie et des préparations métalliques, de l'extraction des sels de potasse et de l'acide azotique, de la préparation des corps explosifs, de l'extraction du sel, de la fabrication de la soude, de l'extraction du brome, de l'iode et du soufre, de la fabrication de l'acide sulfurique, du sulfure de carbone, de l'acide chlorhydrique et des chlorures décolorants, de la préparation de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux, de la fabrication du savon, de l'extraction du borax et de l'acide borique, de la fabrication des aluns, de la préparation de l'outremer et de la technologie du verre, des poteries, du plâtre, de la chaux et des mortiers.

Le second volume contient les cinq autres chapitres, comprenant la technologie des fibres textiles animales et végétales, la fabrication du papier, du sucre, de l'amidon, du vin, de la bière, de l'alcool et du vinaigre; la préparation du pain, la conservation du bois, la fabrication du tabac, les applications industrielles des huiles volatiles et des résines, le tannage des peaux; la fabrication de la colle, du phosphore, des allumettes, du noir animal; la préparation du beurre et du fromage, la conservation de la viande, la teinture et l'impression des tissus, avec l'examen des matières colorantes, et enfin les matières employées pour le chauffage et l'éclairage.

Les méthodes en usage pour l'essai de la pureté et la détermination de la valeur des matières brutes et des produits fabriqués ne pouvant être décrites dans un traité de chimie industrielle avec tous les détails qu'elles comportent, nous renvoyons le lecteur désireux d'avoir sur ce point des renseignements plus complets aux ouvrages de chimie analytique, et surtout au *Manuel d'essais et de recherches chimiques* du professeur *P. Bolley*<sup>1</sup>.

Nous avons fait notre travail d'après la huitième édition allemande publiée en 1871, en traduisant aussi exactement qu'il nous était possible de le faire pour être toujours compris des lecteurs français.

L'exécution typographique ne laisse rien à désirer, et aux gravures déjà nombreuses qui se trouvaient dans le texte allemand, nous avons cru devoir en ajouter encore quelques autres, espérant ainsi rendre plus facile au lecteur l'intelligence du texte.

Puissions-nous avoir réussi à rendre service à tous ceux qui par leur profession sont appelés à mettre en pratique les découvertes toujours nouvelles des nombreux travailleurs qui cultivent le champ si fécond de la science !

D<sup>r</sup> L. GAUTIER.

Novembre 1872.

<sup>1</sup> P. Bolley, *Manuel pratique d'essais et de recherches chimiques appliqués aux arts et à l'industrie*, traduit de l'allemand sur la 3<sup>e</sup> édition, par le D<sup>r</sup> L. Gautier. Paris, 1869.





# NOUVEAU TRAITÉ

DE

# CHIMIE INDUSTRIELLE

---

## CHAPITRE PREMIER

### MÉTALLURGIE CHIMIQUE, ALLIAGES ET PRÉPARATIONS MÉTALLIQUES.

#### GÉNÉRALITÉS.

**Définition du mot métallurgie.** — La *métallurgie*, dans le sens du mot le plus strict, comprend la science des opérations et des procédés soit mécaniques, soit chimiques, au moyen desquels les métaux et certaines de leurs combinaisons sont préparés en grand (dans les *usines*). En suivant les changements que le minerai éprouve sous la main du métallurgiste, jusqu'au moment où il en résulte un métal ou un autre produit métallurgique, nous nous occuperons exclusivement des procédés métallurgiques *chimiques*. Les métaux, de l'extraction desquels la métallurgie s'occupe, ne sont pas très-nombreux ; les plus importants sont : le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le plomb, le chrome, l'étain, le bismuth, le zinc, l'antimoine, l'arsenic, le mercure, le platine, l'argent et l'or. A l'exception du chrome et du cobalt (cependant, depuis 1862, *Fleitmann* obtient en grand par voie métallurgique ce dernier métal), tous les métaux sont préparés dans les usines presque exclusivement à l'état métallique. On prépare en outre des combinaisons du nickel, de l'antimoine et de l'arsenic. Aux métaux précédemment nommés, se rattachent l'aluminium et le magnésium, qui cependant ne sont pas encore obtenus dans les usines métallurgiques, mais dans les fabriques de produits chimiques.

La métallurgie étant une branche de la technologie, les procédés au moyen desquels se fait l'extraction des métaux sont basés sur des principes physiques et chimiques, et la *science métallurgique* a pour but de décrire les opérations qui reposent sur ces principes.

**Minerais.** — Il n'y a qu'un petit nombre de métaux qui se rencontrent à l'état natif dans le règne minéral; la plupart se trouvent dans les *minerais* sous forme de combinaisons chimiques. On comprend ordinairement sous le nom de minerai un mélange d'une ou de plusieurs de ces combinaisons naturelles avec la roche qui les accompagne, ou d'une manière générale tous les minéraux qui, par leur richesse en métal, sont propres à attirer l'attention du mineur et du métallurgiste. Les minerais sont les matériaux que le métallurgiste met en œuvre. Les substances avec lesquelles le métal se trouve le plus fréquemment combiné dans les minerais sont l'oxygène et le soufre.

Dans les minerais les métaux se rencontrent sous les formes suivantes :

1. A l'état natif, par exemple l'or, l'argent, le platine, le mercure, le cuivre et le bismuth ;

2. Combinés avec le *soufre*, l'*antimoine* ou l'*arsenic*, et se présentant dans ce cas sous forme de :

a. Minerais simples, comme par exemple le cinabre  $\text{HgS}$ , la galène  $\text{PbS}$ , le cobalt arsenical (smaltine)  $\text{CoAs}$ , ou de

b. Minerais doubles, tels que, par exemple, le cuivre pyriteux panché  $\text{Fe}^2\text{S}^3, 3\text{Cu}^2\text{S}$ , la pyrite cuivreuse  $\text{Fe}^2\text{S}^3, \text{Cu}^2\text{S}$ , l'argent antimonique sulfuré  $\text{Sb}^2\text{S}^3, 3\text{AgS}$ ;

3. Combinés avec l'*oxygène* à l'état :

a. D'oxydes basiques, par exemple le fer oligiste  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ , la cassitérite  $\text{SnO}^2$ , le cuivre oxydulé  $\text{Cu}^2\text{O}$ ;

b. D'hydrates d'oxydes, par exemple l'hématite brune  $\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$  ;

c. De sels à acides oxygénés, par exemple la malachite  $\text{C Cu O}^3 + \text{Cu H}^2\text{O}$ ;

4. Combinés avec le *soufre* et l'*oxygène*, par exemple l'antimoine oxydé sulfuré  $2\text{Sb}^2\text{S}^3 + \text{Sb}^2\text{O}^3$ ;

5. Combinés avec des *corps halogènes*, par exemple l'argent corné  $\text{AgCl}$ ;

6. En combinaison avec des *corps halogènes* et l'*oxygène*, par exemple le plomb chloro-carbonaté  $\text{CPbO}^3 + \text{PbCl}^2$ .

**Préparation mécanique.** — Les minerais (qui dans les filons se rencontrent sous forme de couches, de nids ou parsemés çà et là) sont mélangés soit avec des minerais d'autres métaux, soit avec la roche dans laquelle se trouve le gisement du minerai. C'est pour cela que les minerais ont besoin d'être divisés et séparés des minerais étrangers et des matières terreuses (gangue, roche stérile) avec lesquels ils sont mélangés. L'opération nécessaire pour cela, en d'autres termes la purification *mécanique* du minerai extrait par le mineur, se nomme la *préparation mécanique*, et elle termine la série des travaux exécutés par celui-ci. Fréquemment on met de côté toute la roche stérile immédiatement après l'extraction, et dans ce cas la séparation commence dans la mine même. On partage ordinairement le minerai en trois tas : le premier tas est

assez riche pour que l'on puisse le fondre directement dans l'usine (*minerai de choix*); le second tas contient un minerai plus pauvre (*minerai médiocre*), qui, avant d'être mis en œuvre, doit subir la préparation mécanique; le troisième tas est presque entièrement constitué par de la gangue, de telle sorte que la petite quantité du minerai qu'il renferme ne couvre pas les frais d'extraction. La préparation mécanique a lieu soit simplement à main d'homme (*préparation mécanique par voie sèche*), soit au moyen de machines (*préparation mécanique artificielle ou par voie humide*). Celle-là précède toujours celle-ci; la préparation par voie humide doit seulement achever ce qui n'a pu être exécuté à l'aide de la préparation par voie sèche.

**Préparation préliminaire.** — Par les opérations de la préparation mécanique effectuée par le mineur, les minerais acquièrent cette richesse, que nécessite leur élaboration dans les usines. Avant de procéder à la fusion il est dans beaucoup de cas nécessaire de faire subir au minerai une *préparation préliminaire* : celle-ci consiste soit à laisser le minerai se *désagréger* et se *décomposer* au contact de l'air, soit à le chauffer en dehors de la présence de l'air (*calcination*) ou au contact de cet agent (*grillage*). En laissant le minerai se désagréger et se décomposer à l'air, on a pour but de produire la séparation mécanique de la glaise et de l'argile schisteuse, comme cela a lieu principalement pour les minerais de fer et la calamine, ou bien on se propose de provoquer l'oxydation des minerais de fer et de transformer, par cette oxydation, la pyrite en sulfate de fer, qui alors est enlevé par la pluie. La calcination doit rendre moins cohérents certains minerais comme ceux de fer, la calamine, le schiste cuivreux, etc., et cet effet est produit par suite de l'expulsion des substances volatiles, telles que l'eau, l'acide carbonique, les matières bitumineuses, ou bien ce résultat est obtenu par la seule action de la force expansive de la chaleur. Par le grillage on produit une action analogue, mais plus énergique; on chauffe le minerai jusqu'à une température qui n'est pas encore suffisante pour que la fusion ait lieu, mais à laquelle il peut se produire sur le minerai grillé une action chimique par l'intermédiaire de l'air et de la chaleur, et quelquefois aussi de fondants solides, comme le sel marin.

Par le grillage on veut toujours produire une oxydation avec ou sans volatilisation. Le dernier cas se présente, par exemple, dans le grillage de l'oxyde de fer magnétique ( $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{FeO}$ ), dont le protoxyde se transforme peu à peu en peroxyde. Une oxydation avec volatilisation peut avoir lieu de trois manières différentes :

1° Au moyen d'une *volatilisation de certains éléments par oxydation*; on soumet ordinairement à cette méthode de grillage les combinaisons de soufre, d'arsenic et d'antimoine : dans ce cas les acides sulfureux et arsénieux et l'oxyde d'antimoine qui ont pris naissance se volatilisent, tandis que le métal devient libre, comme dans le grillage du cinabre, ou bien il se transforme en oxyde ou en sulfate. Les substances volatilisées

peuvent être en partie recueillies et ensuite utilisées : ainsi on recueille et on utilise l'acide sulfureux, pour préparer l'acide sulfurique anglais ; on recueille l'acide arsénieux, etc. ;

2° Au moyen d'une *volatilisation de certains éléments par réduction* : ce procédé est employé plus rarement, on s'en sert principalement pour les sulfates et les arséniate métalliques que l'on chauffe avec du charbon, et dans cette opération, le soufre se dégage sous forme d'acide sulfureux et l'arsenic tel quel ;

3° Au moyen d'une *volatilisation par transformation des éléments du minerai en chlorures métalliques* : c'est ce qui a lieu, si pendant le grillage du minerai avec du sel marin au contact de l'air, il se forme des combinaisons chlorées en partie volatiles ; l'extraction de l'argent par l'amalgamation européenne et d'après la méthode d'*Augustin* en est un exemple.

**Réduction.** — La préparation préliminaire est suivie de la *réduction* du minerai, opération qui se fait généralement par fusion et au moyen de laquelle on se propose d'obtenir le métal ou une combinaison de celui-ci. Les opérations chimiques effectuées en grand, dans le but d'obtenir un métal ou une de ses combinaisons, portent le nom de *procédés métallurgiques*.

Il est rare que l'on réduise isolément une seule sorte de minerai ; dans la plupart des cas on mélange des minerais pauvres avec des minerais riches de la même espèce, afin de donner à la masse minérale une certaine richesse moyenne, et le travail nécessaire pour cela est désigné sous le nom de *mélange des minerais*. On a aussi pour but de mélanger les différentes gangues, qui accompagnent le minerai, de telle sorte que pendant la fusion elles donnent naissance à une scorie ayant des propriétés particulières et nécessaires. Lorsque par le mélange des minerais on ne peut pas arriver à ce dernier résultat, on ajoute certaines substances, que l'on nomme *flux* ou *fondants*. Les flux ou fondants se divisent en deux séries suivant leur action : les fondants de la première série séparent d'un minerai ou d'un produit métallurgique un élément utile et servent à réunir celui-ci en masse ; parmi ces fondants on distingue les fondants employés pour le grillage, tels que le charbon, la chaux caustique, le sel marin, et les fondants employés pour les fusions, comme le quartz, et certains silicates (amphibole, feldspath, augite, diorite, chlorite, scories) ; les minéraux calcaires : la chaux carbonatée, le spath fluor et le gypse ; le spath pesant ; les minéraux argileux : le schiste argileux, l'argile, etc. ; les fondants salins : le carbonate de potassium, le borax, le sel de Glauber, le salpêtre ; les fondants métalliques : le fer (*décomposition du cinabre et de la galène*), le zinc (extraction de l'argent du plomb d'œuvre), l'arsenic (employé pour augmenter la richesse des mattes en nickel et en cobalt), les battitures de fer, l'hématite rouge, le peroxyde de manganèse (affinage de la fonte), les fondants salins, auxquels appartiennent surtout les scories d'affinage riches en protoxyde de fer, et qui, soit par leur oxygène (dans

l'affinage du fer), soit par leur fer, agissent comme corps précipitants (précipitation du plomb de la galène).

Les fondants de la deuxième série favorisent seulement la séparation du métal : ils rendent le minerai plus facilement fusible et les particules métalliques isolées peuvent alors se réunir avec plus de facilité. Ces fondants peuvent être partagés en trois catégories : 1° fondants qui n'exercent pas une action chimique essentielle sur le mélange de fusion, mais qui en augmentent seulement la fusibilité et la fluidité, tels sont le spath fluor, le borax, le sel marin, différentes espèces de scories ; 2° fondants qui, tout en possédant les propriétés des premiers, agissent en même temps comme corps réducteurs, tel est, par exemple, un mélange de bitartrate de potassium et de salpêtre (*flux noir*) ; 3° fondants qui, outre les propriétés des précédents, possèdent aussi celle d'absorber soit les acides, soit les bases : cette dernière catégorie se rattache aux fondants de la première série.

**Mélange pour la fusion.** — Le travail nécessaire pour effectuer le mélange des minerais avec les fondants est désigné sous le nom de *préparation du minerai pour la fusion* ou de *formation du lit de fusion*. La quantité du mélange qui doit être mise en œuvre en un temps déterminé (généralement 12 ou 24 heures) est appelée *lit de fusion* et l'on donne le nom de *charge* à la masse que l'on doit introduire en une seule fois dans le four avec le combustible.

**Produits métallurgiques.** — Par les procédés de la métallurgie on obtient les *produits métallurgiques* ; ce sont : 1° des métaux préparés par le procédé de fusion ; le degré relatif de pureté de ces corps est, pour les métaux précieux, désigné par l'expression de *fin* (argent fin, or fin), et pour les autres métaux, par celle d'*affiné* ou de *brut* (fer affiné, fer brut ou fonte). Un degré de pureté plus élevé est indiqué par le mot *raffiné* ; 2° des produits métallurgiques qui n'existent pas tout formés dans les minerais, mais qui ne prennent naissance que pendant la réduction, par suite de l'union de plusieurs éléments des minerais et des fondants ; ils sont généralement propres à être livrés immédiatement au commerce ; à ces produits appartiennent le plomb aigre antimonieux et arsenical, l'acier, les combinaisons arsenicales (acide arsénieux, orpiment, réalgar), le sulfure d'antimoine, etc. Dans l'extraction des métaux il se forme de nombreux produits secondaires, que l'on appelle (3°) *produits intermédiaires*, s'ils renferment encore du métal à extraire une proportion assez grande pour qu'ils puissent être soumis à une nouvelle fusion, et auxquels, dans le cas contraire (ils sont alors éloignés de l'usine comme ne valant pas la peine d'être fondus), on donne le nom de (4°) *déchets*. Les produits intermédiaires sont des *alliages* (argent d'assiette, contenant de l'argent, du cuivre et du plomb ; plomb d'œuvre, plomb avec un peu d'argent et de cuivre ; cuivre noir, cuivre avec fer, plomb, etc.), des *sulfures métalliques* (mattes, régules), des *arséniures métalliques* (speiss, par exemple le speiss de nickel ou de cobalt provenant des fabriques de cou-

leurs bleues et composé essentiellement d'arséniure de nickel), des *carbures métalliques* (par exemple, fonte et acier), des *oxydes* (la litharge, par exemple).

**Scories.** — Les principaux déchets des usines sont les *scories*, masses analogues à du verre ou à de l'émail et qui se forment dans la plupart des procédés de fusion ; les plus importantes sont les scories silicatées, c'est-à-dire des combinaisons de l'acide silicique avec des terres (la chaux, la magnésie, l'alumine principalement) et des oxydes métalliques (protoxyde de fer, protoxyde de manganèse, etc.). Elles prennent naissance dans le traitement des minerais par fusion aux dépens des fondants et des substances étrangères, qui ne manquent jamais dans les matières brutes, et dans l'extraction des métaux, elles jouent un rôle important : en enveloppant les particules des métaux ou des sulfures métalliques qui se séparent avec elles et en leur permettant de se réunir, elles les préservent de l'action oxydante de l'air. En outre, elles sont très-fréquemment utiles comme fondants, et souvent on les soumet à la fusion, parce qu'elles renferment encore une certaine proportion de métal. La qualité des scories dépend de leur richesse en acide silicique ; sous ce rapport on les divise en *subsili- cates*, *singulosilicates*, *bisilicates* et *trisilicates* ; dans ces composés l'oxygène de l'acide silicique et celui des bases sont entre eux comme les nombres suivants :

Subsilicates.....	3 : 6
Singulosilicates.....	3 : 3
Bisilicates.....	6 : 3
Trisilicates.....	3 : 1

Les scories sont *vitreuses* ou *cristallines*. Des particules cristallisées de silicates se séparent souvent des scories cristallines ; ces particules offrent une ressemblance complète avec certains minéraux, tels que, par exemple, l'augite, l'olivite, la wollastonite, le mica, l'idocrase, la chrysolithe, le feldspath, etc. Les mélanges des singulosilicates donnent en général des scories très-fluides et se solidifiant rapidement (*scories de l'affinage de la fonte* ou *basiques*), au contraire les bisilicates et les trisilicates fournissent des scories peu fluides et ne devenant solides que lentement (*scories de ressuage* ou *acides*).

Pour qu'une scorie ait une constitution en rapport avec le procédé de fusion dans lequel elle se forme, elle doit offrir les propriétés suivantes :

1° Son poids spécifique doit être plus petit que celui du produit préparé par le procédé de fusion, afin qu'elle puisse couvrir la surface du produit ;

2° Elle doit avoir une homogénéité parfaite dans toute sa masse, parce que sans cela la marche de la fusion ne serait pas normale ;

3° Elle doit fondre avec une certaine facilité, afin que les particules métalliques séparées puissent, par suite de leur poids spécifique élevé, tomber facilement au fond de la scorie en fusion ;

4° Enfin, elle doit avoir une composition chimique déterminée, afin qu'elle n'exerce pas une action décomposante sur le produit qui se sépare.

### FER.

(Fe = 56 ; densité = 7,7.)

**État naturel.** — Le fer est le plus important et le plus utile de tous les métaux : il trouve des applications dans toutes les branches de l'industrie, et presque toutes les nécessités de la vie réclament son emploi. Les usages extrêmement nombreux du fer ont leur raison d'être dans la profusion avec laquelle ce métal est répandu dans la nature et surtout dans la facilité avec laquelle il peut, par suite de modifications particulières (qu'il peut subir dans sa préparation et dans sa mise en œuvre) et en changeant complètement de caractères, acquérir des propriétés nouvelles et toujours utiles.

Bien que les minéraux renfermant du fer soient très-abondants, il n'y en a cependant qu'un petit nombre qui conviennent comme minerais de fer, et les combinaisons oxygénées de ce métal peuvent seules être employées avec avantage pour la préparation en grand. Les *minerais de fer* les plus importants sont les suivants :

1° Le *fer magnétique* ( $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{FeO} = \text{Fe}^3\text{O}^4$ ) est le plus riche des minerais de fer (il contient environ 72 0/0 de fer) ; on le rencontre à peu près partout, mais surtout en Suède dans le schiste micacé. Avec ce minerai on prépare le fer renommé de Suède, celui de Danemora, par exemple. Il est fréquemment accompagné de pyrite de fer, de galène, de pyrite de cuivre, d'apatite et d'autres minéraux qui nuisent à son emploi comme minerai de fer.

2° L'*hématite rouge* ou le *fer oligiste* ( $\text{Fe}^2\text{O}^3$ ) contient 69 0/0 de fer. Il se rencontre en filons et en couches dans les terrains anciens ; on le trouve aussi disséminé dans le gneiss, le granit, etc. ; le terrain de transition en renferme également, et suivant ses propriétés physiques il est désigné sous les noms de *fer oligiste concrétionné*, de *fer oxydé rouge luisant*, de *fer oxydé rouge terreux* (sanguine). L'hématite rouge porte le nom de *fer oxydé siliceux*, lorsqu'elle est mélangée avec de la silice, celui de *fer oxydé rouge argileux* lorsqu'elle renferme de l'argile, et celui de *minette* si elle renferme des combinaisons calcaïques ; ces variétés de minerais diffèrent beaucoup par leur richesse en fer. Le fer oligiste est du peroxyde de fer cristallisé ; le gisement le plus important de ce minerai se trouve dans l'île d'Elbe. Les différentes variétés de l'hématite rouge sont les principaux minerais employés pour l'extraction du fer en Saxe, dans le Harz, dans le duché de Nassau, en Westphalie, dans le pays de Siegen, dans la Hesse supérieure, dans le Wurtemberg, etc.

3° Le *fer spatique* (fer oxydé carbonaté, mine d'acier ;  $\text{FeCO}^3$ , avec

48,3 0/0 de fer) est le principe dominant de la formation métallifère; il contient presque toujours des quantités plus ou moins grandes de carbonate de protoxyde de manganèse. Le carbonate de fer globuleux réniforme est appelé *sphérosidérite*. En outre, sous les différentes formes qu'il présente, il est désigné par les noms de *fer des houillères*, de *flintz*, de *blackband*. Ce dernier offre en Écosse (et en Westphalie) une grande importance; c'est un mélange de fer spathique avec du charbon et de l'argile, qui se trouve en couches horizontales dans les étages supérieurs de la formation houillère. En Styrie et dans le pays de Siegen il est employé à la fabrication de l'acier naturel. Le *fer argileux* ou *clayband*, qui se trouve principalement en Angleterre, en Écosse, en Westphalie, en Silésie et dans le Banat, est un mélange intime de fer spathique avec des minéraux argileux.

4° Sous l'influence de l'air et de l'eau chargée d'acide carbonique le fer spathique donne comme produit secondaire le *fer hydroxydé* ( $\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$  ou  $\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ ), qui suivant ses propriétés physiques porte les noms de *lépidokrokité*, de *pyrosidérite*, de *stilpnosidérite*, etc. Ce minerai de fer contient fréquemment du carbonate de calcium, de la silice, de l'argile, etc. Le *fer oxydé jaune* est une variété argileuse. La *bauxite*, qui est un mélange d'hydrate d'alumine avec de l'hydrate de peroxyde de fer, devrait être rapprochée de ce minerai.

5° Le *fer pisiforme* constitue des grains globuleux ordinairement à cassure sphérique concentrique; ce minerai de fer, dont le mode de formation est inconnu, se rencontre fréquemment dans le sud-ouest de l'Allemagne et en France dans les terrains de la période jurassique. Il se compose soit d'acide silicique, de protoxyde de fer et d'eau, soit de fer hydroxydé et d'argile siliceuse.

6° La *mine des marais, des prairies, des lacs (limonite)*, se trouve dans les tourbières et au-dessous du gazon des prairies dans l'Allemagne du Nord et dans la Suède méridionale. Elle est le résultat de l'action d'une eau contenant de l'acide carbonique et du protoxyde de fer sur des substances végétales. Elle se rencontre en masses tuberculeuses ou semblables à du limon dont la couleur est brune ou noire et elle renferme de l'hydrate de protoxyde de fer, de l'oxyde de manganèse, de l'acide phosphorique, des substances organiques et du sable. D'après *Hermann*, elle se compose d'hydrate de peroxyde de fer, d'hydrate de peroxyde de manganèse, de phosphate de peroxyde de fer et d'apocrénate de fer tribasique. Le fer préparé avec ce minerai est employé pour la fabrication des objets coulés à cause de sa facile fusibilité et parce qu'il remplit bien le moule, mais on s'en sert aussi sous forme de fer en barres, qui est cependant rendu cassant par le phosphore qu'il renferme.

7° La *franklinite* ( $\text{Fe}^2\text{O}^3 [\text{ZnO}, \text{MnO}]$ , avec 43 0/0 de fer, 21 0/0 de zinc et 9 0/0 de manganèse) est aussi depuis quelque temps employée comme minerai de fer dans l'Amérique du Nord (New-Jersey), mais on en extrait en même temps le zinc.

Indépendamment des minerais de fer on emploie aussi quelquefois pour



la préparation du fer brut des *scories* riches en protoxyde de fer provenant des feux d'affinerie, des fours de puddlage, etc., et qui contiennent 40-75 0/0 de fer; on se sert également dans le même but, soit seuls, soit avec des minerais de fer, de copeaux de forêt, de tournure, de battitures, de fragments de fonte, etc.

Au point de vue métallurgique, on divise les minerais de fer en minerais facilement réductibles et en minerais difficilement réductibles (facilement fusibles et difficilement fusibles). Parmi les premiers se rangent ceux qui pendant le grillage préliminaire acquièrent un certain degré de porosité, et en vertu de cette propriété ils peuvent être rapidement réduits et fondus par les gaz réducteurs du haut-fourneau; c'est ce qui a lieu pour le fer spathique et le fer hydroxydé, qui perdent le premier son acide carbonique et le second son eau. Les minerais de fer difficilement réductibles sont l'hématite rouge, le fer oligiste et le fer magnétique.

#### 2. FER BRUT OU FONTE.

**Extraction du fer.** — L'*extraction du fer* des minerais est basée sur les deux propriétés suivantes :

1° Des particules de fer pur ou presque pur chauffées à la chaleur rouge vif s'agglutinent ensemble de manière à former de grosses masses (c'est la propriété qu'a le fer de se souder à lui-même).

2° A une température élevée le fer forme avec le carbone une combinaison facilement fusible (carbure de fer, fer brut, fonte).

L'*extraction directe* du fer (fer ductile) des minerais, qui maintenant ne se fait que dans quelques localités, était autrefois très en usage (*méthode catalane*); cette méthode fournissait, il est vrai, un fer très-pur et très-tenace, mais elle n'était pas de nature à donner à la fabrication du fer un grand développement et elle ne permettait qu'une utilisation très-incomplète des minerais. Maintenant on extrait le fer en préparant d'abord la fonte (fer brut) et en décarburant ensuite celle-ci par le puddlage ou l'affinage.

L'extraction du fer comprend deux opérations : le *grillage* et la *réduction*. Le grillage des minerais de fer a pour but d'éliminer certaines substances, comme l'eau et l'acide carbonique, de rendre la masse moins cohérente, plus poreuse et par conséquent plus propre à la réduction, et enfin de transformer le protoxyde de fer, qui peut se trouver dans le minerai, en peroxyde moins facilement scorifiable. Les minerais grillés sont ensuite réduits en fragments (avec des bocards ou des cylindres broyeurs) et les minerais riches sont mélangés avec les minerais pauvres, suivant les proportions que l'expérience a indiquées comme donnant le rendement le plus élevé.

**Théorie de l'extraction.** — Les minerais mélangés, qui se composent d'une combinaison oxygénée de fer et d'une gangue (silice ou chaux), sont

mêlés avec des substances contenant du charbon, puis fortement chauffés pour être transformés (réduits) en fer métallique :



dans l'extraction du fer le charbon agit à la fois comme combustible et (à l'état de carbone, comme à l'état d'oxyde de carbone et d'hydrogène carboné) comme corps réducteur. Si l'on mélangeait avec du charbon les minerais réduits en fragments et grillés et si ensuite on soumettait le mélange à la fusion, on obtiendrait le fer dans un état de division très-grande et sous forme d'une masse métallique spongieuse. Pour réunir en une masse le fer finement divisé, on ajoute avant la fusion des corps qui se combinent avec la gangue et donnent une masse vitreuse facilement fusible. On désigne cette masse sous le nom de *scorie* ; celle-ci sert à éliminer les substances étrangères contenues dans les minerais et qui la plupart nuisent à la qualité du fer, elle provoque la réunion des particules métalliques fondues et elle préserve de l'action oxydante de l'air la fonte déjà formée. La scorie est un mélange de plusieurs silicates qui accompagne le minerai dans son gisement ou, comme on l'a déjà dit, qui ne prend naissance que pendant la fusion aux dépens des substances ajoutées. Il est nécessaire que la scorie fonde à la température à laquelle le fer devient liquide. Si elle ne contient pas assez d'acide silicique, on ajoute du quartz, du sable, et si elle n'est pas assez riche en bases, on ajoute du carbonate de calcium ou du spath fluor. Le produit que l'on obtient en mêlant les minerais pauvres avec les minerais riches s'appelle le *mélange des minerais* et l'on désigne sous le nom de *lit de fusion* cet autre produit qui résulte de l'union du mélange des minerais avec les

fondants, c'est-à-dire avec les substances destinées à former les scories ; le lit de fusion ne doit pas contenir plus de 50 0/0 de fer.

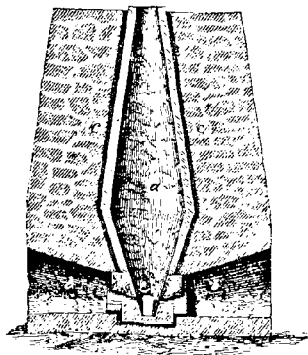


Fig. 1.

Si du fer à l'état demi-liquide se trouve en présence de charbon, comme cela a lieu dans l'extraction de ce métal, une grande partie du charbon est dissoute par le fer brut facilement fusible qui a pris naissance ; pendant le refroidissement du fer la plus grande partie du charbon se sépare à l'état cristallin sous forme de graphite, tandis que l'autre partie du charbon demeure combinée chimiquement avec le fer. Par la fusion, on ne peut pas, par conséquent, obtenir du fer

pur, mais seulement du fer contenant du charbon (fer brut, fonte).

**Procédé du haut-fourneau.** — Maintenant on procède généralement à la fusion dans les *hauts-fourneaux* (fig. 2), et quelquefois aussi dans des

*fourneaux à loupes* (fig. 1). Ces deux fourneaux ne se distinguent l'un de l'autre que par la manière dont leur creuset est disposé : les hauts-fourneaux fonctionnent avec la poitrine ouverte, c'est-à-dire qu'ils ont un avant-creuset, duquel la scorie peut s'écouler d'une manière continue, tandis que les fourneaux à loupes ont la poitrine fermée, et l'on est obligé d'enlever de temps en temps de leur creuset la fonte et les scories.

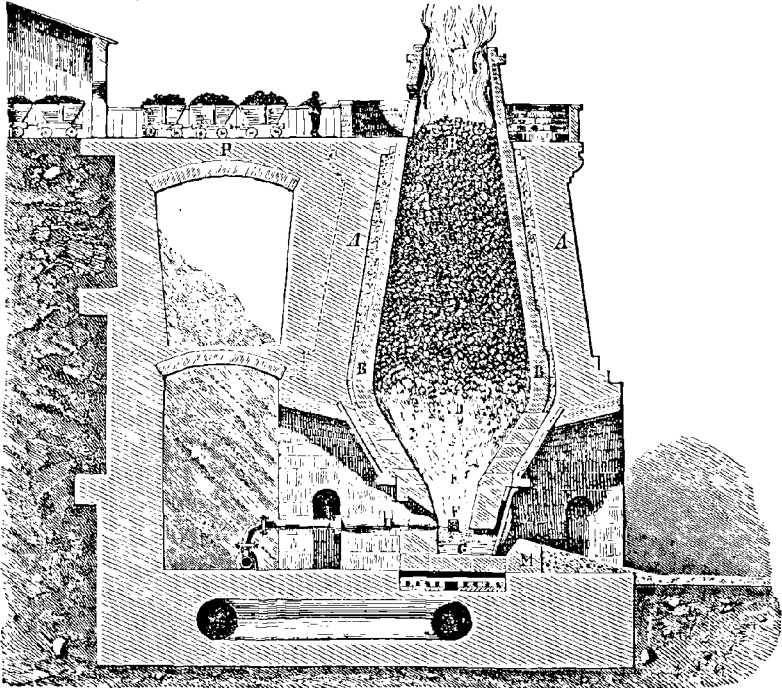


Fig. 2.

**Description du haut-fourneau.** — Un *haut-fourneau* est un fourneau à cuve de 14 à 35 mètres de hauteur entouré d'une maçonnerie solide, appelée *muraillage* (A, fig. 2), et dont la partie intérieure — la *chemise* ou la *cheminée intérieure* — a la forme de deux cônes tronqués accolés base à base. Le *maître* de la chemise proprement dite B est enveloppé par un deuxième qui forme la contre-paroi à laquelle se relie le muraillage A. Entre la chemise et la contre-paroi on a ménagé un espace qui est rempli avec des corps mauvais conducteurs de la chaleur (cendre, gravois) et qui en même temps donne le jeu que nécessite la dilatation de la chemise sous l'influence de la chaleur. La partie de la chemise comprise en B et C se nomme la *cuve* et celle qui se trouve entre D et E s'appelle les *étalages*. La partie B, qui correspond au plus grand diamètre de la chemise,

porte le nom de *ventre*. Au-dessous des étalages l'espace se rétrécit pour donner naissance à l'*ouvrage F*, dont la partie inférieure (le *creuset*) reçoit le fer brut fondu. Dans l'*ouvrage*, qui est la partie la plus importante du haut-fourneau, parce que c'est là qu'a lieu la fusion, se trouvent, placées vis-à-vis l'une de l'autre, deux ouvertures traversées

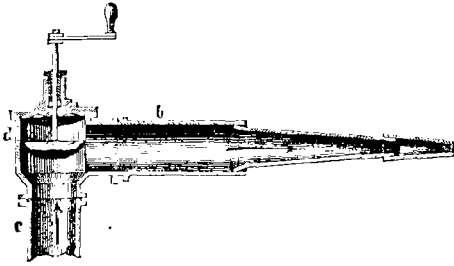


Fig. 3.

par des tubes coniques (*tuyères*) (fig. 3) dans lesquels passent les conduits (les *buses*) qui amènent l'air dans le haut-fourneau. L'entrée de l'air dans les buses est réglée, comme dans le dessin, au moyen d'une soupape conique, ou simplement à l'aide d'un tiroir.

L'orifice supérieur A de la cuve se nomme le *gueulard*, et il sert à introduire dans le haut-fourneau les mélanges des minerais avec les fondants, ainsi que le combustible. Le haut-fourneau est bâti sur une pente, de telle sorte que l'on peut arriver par une route au *gueulard*, ou bien c'est le pont P (le *pont de gueulard*) qui conduit à cet orifice.

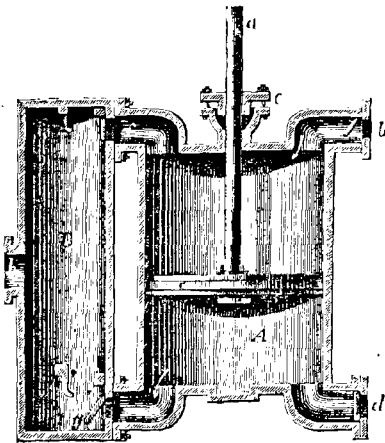


Fig. 4.

La partie inférieure de l'*ouvrage* est prolongée en avant et forme l'*avant-creuset*, qui est limité par la *dame M*. Sur un côté la dame ne touche pas la paroi et laisse une fente, appelée *trou de coulée*, qui pendant la fusion est bouchée avec de l'argile, mais qui plus tard sert pour faire écouler le fer fondu et les scories. La dame est garantie par une plaque de fer. La paroi de la poitrine ne descend pas jusqu'au fond du creuset, mais elle se termine à une certaine hauteur au-dessus de celui-ci par une voûte ou par une pierre, la *tympe*, qui est supportée par un morceau de fer massif, le fer de tympe. Les pierres de sole du haut-fourneau forment le fond du creuset, les parois latérales sont formées par des briques et la paroi postérieure par une pierre.

**Soufflerie.** — Pour faire arriver dans le haut-fourneau l'air nécessaire à son alimentation on se sert maintenant généralement de la *soufflerie cylindrique*. La disposition la plus convenable de cet appareil est représentée par la figure 4. Dans le cylindre en fonte A se trouve le piston *cc* qui

peut être mis en mouvement de haut en bas et de bas en haut, et dont la tige *a* pénètre dans le cylindre en traversant la boîte à étoupe *e* afin d'obtenir en ce point une fermeture hermétique ; par *b* et *d* le cylindre communique avec l'air extérieur et par *f* et *g* avec la boîte E ; au moyen des soupapes que portent ces orifices et qui s'ouvrent et se ferment alternativement la boîte E peut être remplie avec de l'air. Par le tube *h* l'air arrive dans le foyer du haut-fourneau. Pour régler la soufflerie, on se sert d'un grand ballon (fig. 5) en tôle rivée, hermétiquement clos, dans lequel on fait arriver l'air de la boîte E. Le principe de cet appareil est le même que celui du gazomètre des fabriques de gaz d'éclairage. L'emploi de l'air chauffé est un des perfectionnements les plus importants de l'industrie de l'extraction du fer ; avec l'air chauffé la consommation du combustible est diminuée (l'économie du combustible s'élève à  $1/3-2/5$ , par conséquent, en moyenne à 0,366 de la quantité autrefois employée) et la production absolue est augmentée d'environ 50 0/0 ; en outre la marche du fourneau est plus régulière et le travail dans le creuset beaucoup plus facile, bien que dans certaines usines on ait une opinion contraire, parce que non-seulement il se produirait des irrégularités dans la marche du haut-fourneau, mais encore parce que la température extrêmement élevée de l'ouvrage attaquerait trop fortement les pierres réfractaires

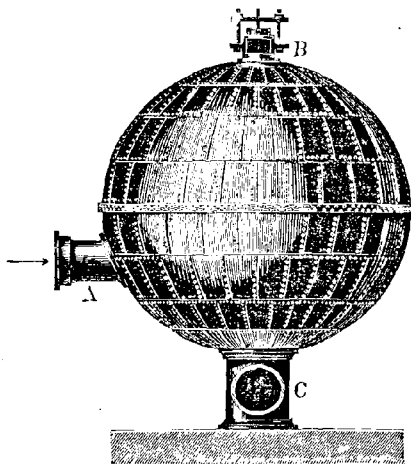


Fig. 5.

et que par conséquent la campagne serait notablement raccourcie. Pour chauffer l'air, on se sert soit des gaz du gueulard, soit d'appareils tubulaires spéciaux, ou bien enfin du système régénérateur de *Siemens* : dans ce système les gaz du gueulard ou d'un générateur sont dirigés dans un espace lâchement rempli de briques réfractaires ; et après avoir arrêté le passage des gaz, on fait arriver l'air froid sur les briques devenues rouges : par ce moyen l'air peut être chauffé à une température beaucoup plus élevée que dans des appareils tubulaires, dont la substance ne résiste pas à une forte chaleur. On chauffe l'air jusqu'à 200-480° C. Les fourneaux à coke exigent ordinairement par minute 50-100 mètres cubes d'air.

**Marche de la fusion.** — La mise en activité du haut-fourneau a lieu de la manière suivante : on chauffe d'abord le fourneau en allumant du bois sur son fond, et ensuite on ajoute le combustible (en Allemagne on se servait autrefois le plus souvent de charbon de bois, maintenant, comme en Angleterre, on emploie le coke, quelquefois aussi l'anthracite et rarement la

houille), jusqu'à ce que la cuve tout entière soit pleine de charbon rouge. En même temps on met la soufflerie en activité et l'on ajoute des couches alternatives de minerai et de charbon. A mesure que le charbon brûle et que le minerai et le fondant entrent en fusion, les charges descendent peu à peu. La silice fond et se combine avec les terres et les oxydes pour former les scories, ordinairement colorées par une certaine quantité de peroxyde de fer, tandis que le fer déjà réduit et à l'état demi-liquide se combine avec le carbone pour donner naissance à la *fonte*, facilement fusible. Le fer fondu se rassemble au fond de l'ouvrage; les scories, également en fusion, flottent sur le fer et on les fait couler par-dessus la dame. Lorsque le fer liquide a presque atteint le niveau de la dame, on débouche le trou

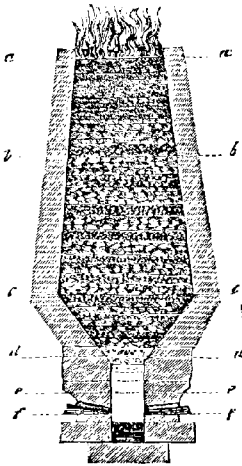


Fig. 6.

de coulée et l'on conduit le métal dans les moules au moyen d'un canal préparé dans le sable devant le haut-fourneau. Pendant cette opération, qui a lieu toutes les douze heures, on arrête le vent des tuyères. La fonte ainsi moulée se présente sous forme de lingots — *saumons* — ou de barres — *gueuses*. La fusion (la *campagne*) dure ordinairement aussi longtemps que le fourneau se maintient en bon état (souvent plusieurs années).

**Réactions chimiques de l'intérieur du haut-fourneau.**— Les réactions chimiques qui se produisent pendant le traitement du mélange de fusion dans le haut-fourneau offrent des différences très-grandes suivant la hauteur à laquelle on les considère. La figure 6 représente la coupe perpendiculaire de l'intérieur d'un haut-fourneau rempli avec le mélange de fusion et le combustible. Les

couches les plus minces indiquent le mélange de fusion, les plus épaisses le combustible. L'espace compris entre la surface supérieure de la scorie liquide et le niveau du gueulard peut être partagé en cinq régions ou zones :

1° Zone de dessiccation, *ab*;  
2° Zone de réduction, *bc*;  
3° Zone de carburation, *cd*;

4° Zone de fusion, *de*;  
5° Zone de combustion, *ef*.

Dans la partie supérieure de la cuve, dans la *zone de dessiccation*, le mélange de fusion est d'abord chauffé, puis complètement desséché. Dans l'intérieur de cette zone, c'est à peine si le minerai acquiert la température rouge faible. La *zone de réduction* a la plus grande étendue; dans la partie inférieure de la cuve, surtout au niveau du ventre, le peroxyde de fer est, par l'action des gaz réducteurs, transformé d'abord en une combinaison de protoxyde et de peroxyde de fer, et ensuite en fer métallique. Les agents réducteurs qui se trouvent dans cette zone sont les suivants : oxyde de carbone, hydrogène protocarboné, acide cyanhydrique ou vapeurs de

cyanure de potassium. Dans un point de cette zone le fer existe à l'état de fer malléable. Plus bas, dans la *zone de carburation*, se produit la carburation du fer, c'est-à-dire qu'il se forme du fer aciéreux qui, plus ou moins réuni en masse, descend de la zone de carburation dans la *zone de fusion*, où il se sature de carbone pour passer à l'état de fonte. La *zone de combustion* ou d'*oxydation*, comparée aux autres zones, offre une très-faible étendue : c'est dans cette zone que l'air, conduit par les buses dans le fourneau, arrive au contact du charbon fortement incandescent et forme avec ce dernier de l'acide carbonique ; mais celui-ci, en traversant les couches plus élevées de charbon, est réduit en oxyde de carbone ( $\text{CO}^2 + \text{C} = 2\text{CO}$ ) ; par la combustion de l'hydrogène contenu dans le combustible, il se forme aussi de l'eau qui, avec les vapeurs aqueuses introduites par l'air (et que dans ces derniers temps on a cherché à éliminer en faisant passer l'air sur de l'acide sulfurique anglais), est, par la haute température de la partie moyenne, décomposée en ses éléments, l'hydrogène et l'oxygène. Ces deux corps se combinent avec le charbon : l'oxygène forme de l'oxyde de carbone et l'hydrogène de l'hydrogène protocarboné. En outre, l'azote du combustible (du coke) ainsi qu'une partie de l'azote de l'air atmosphérique amené par les tuyères, se combinent avec le charbon et forment du cyanogène (cyanures métalliques ou acide cyanhydrique). Les gaz réducteurs arrivent au contact des minerais chauffés et produisent la réduction des oxydes métalliques, tandis que les gaz (*gaz du gueulard*, gaz du haut-fourneau) se dégagent par le gueulard. Le fer réduit, en descendant plus bas, se combine avec le carbone et passe à l'état de fonte, il entre ensuite en fusion et se réunit en masse à la faveur de la scorie. Grâce à sa pesanteur, la fonte descend dans le fourneau, et lorsqu'elle a atteint la région qui offre la température la plus élevée, son carbone agit sur l'alumine, la chaux, la silice, etc., dont les métaux se combinent avec le fer.

Des recherches récentes ont montré que l'acide cyanhydrique, qui se forme en si grande quantité dans le procédé du haut-fourneau, coopère pour une grande part à la réduction des minerais de fer, en s'unissant, pour former des *cyanures métalliques*, aux alcalis et aux terres contenus dans le combustible et la scorie<sup>1</sup>. On a aussi avancé que la fonte elle-même ne contient pas seulement du carbure de fer, produit par la décomposition du cyanure de fer, mais qu'elle renferme encore une certaine quantité de ce dernier corps (et peut-être de l'azoture de fer) ; n'oublions pas non plus d'indiquer la découverte de *Wöhler* relative aux cubes de titane qui se forment également dans le haut-fourneau, et que l'on rencontre dans le fer désigné sous le nom de loup (ou de renard) : d'après ce savant, ces cubes ne sont pas du titane métallique, mais une combinaison d'azoture et de cyanure de titane. Les recherches de *Bunsen* et de *Playfair*, sur la fabrication de la fonte par le procédé anglais, ont montré à combien peut

<sup>1</sup> D'après *Berthelot* (1869), il se forme d'abord de l'acétylare de potassium  $\text{C}^2\text{K}^2$ , qui s'unit ensuite à l'azote pour donner directement naissance à du cyanure de potassium  $2(\text{CAZK})$ .

s'élever la production des cyanures métalliques dans les hauts-fourneaux alimentés par de la houille : suivant ces expérimentateurs, la quantité de cyanure de potassium produit par jour dans un haut-fourneau est égale à environ 112 kil. 500. *Eck* a aussi remarqué à Königshütte, dans la Silésie supérieure, la formation de cyanure et de sulfo-cyanure de potassium ; en se basant sur la richesse en potasse du minerai de fer (fer argileux), du fondant et de la houille, il a calculé que dans le haut-fourneau de Königshütte 17 kil. 750 de cyanure de potassium pouvaient se former chaque jour. La transformation de l'alumine et de l'acide silicique en aluminium et en silicium se produit également dans la zone de fusion.

**Distribution de la température dans le haut-fourneau.** — La figure 7 indique la température que l'on observe sur les limites des différentes zones du haut-fourneau. La chaleur de la zone de combustion serait plus

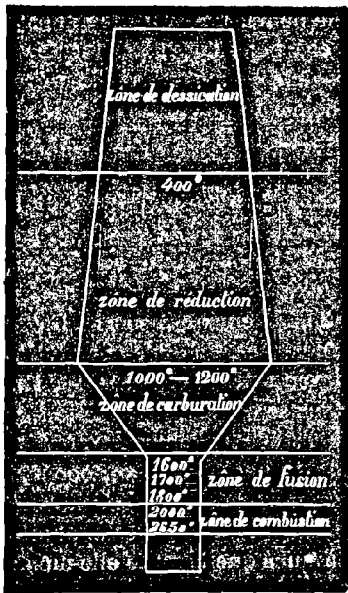


Fig. 7.

grande qu'elle ne l'est en réalité, si la transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone n'avait pas pour conséquence un abaissement considérable de température. Le gaz acide carbonique double son volume en passant à l'état d'oxyde de carbone par suite de sa combinaison avec un équivalent de carbone, et ce passage du carbone à l'état gazeux entraîne une absorption de chaleur.

Si l'on réfléchit que, dans les circonstances les plus favorables, il n'y a que 16,55 0/0 du combustible, qui soient réellement utilisés dans les hauts-fourneaux, tandis que 83,45 0/0 s'échappent en pure perte par le gueulard sous forme de gaz combustibles, on ne doit pas s'étonner que l'on ait songé à tirer parti de ces gaz : les *gaz du gueulard* sont effectivement employés avec les plus grands avantages pour la fusion et l'affinage du fer, pour le ressuage du fer affiné dans les fours à réverbère, pour chauffer l'air lancé

dans le haut-fourneau, pour griller les minerais, pour sécher et carboniser le bois, etc.

**Emploi des gaz du gueulard pour la préparation du sel ammoniac.** — Mais les applications de ces gaz ne semblent point être encore épuisées, car *R. Bunsen* et *L. Playfair* ont trouvé que les gaz des hauts-fourneaux à houille renferment de l'*ammoniaque* en quantité telle qu'il est possible, à l'aide de l'odorat, de reconnaître la présence de cette base, surtout dans les parties les plus basses de la cuve. Ces chimistes se sont assurés que l'on pouvait bien simplement utiliser l'ammoniaque, en conduisant les



gaz, avant de les employer comme combustible, dans un condenseur renfermant de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient ainsi une solution de sel ammoniac. Si l'on dirige cette solution en un courant continu dans la chaudière d'un fourneau à réverbère approprié à cet usage, et si l'on brûle au-dessus du liquide une petite portion du gaz qui arrive dans le fourneau, on peut régulariser l'évaporation de manière à obtenir le sel ammoniac comme produit métallurgique accessoire et sous forme d'une solution concentrée s'écoulant d'une manière continue. En Angleterre le haut-fourneau Alfreton a pu fournir de cette manière, comme produit accessoire, environ 122 kilogr. de sel ammoniac par jour, et cela sans augmenter beaucoup la dépense et sans apporter le moindre trouble dans la marche de l'opération principale. Le mode de *production de l'ammoniaque* se rattache à la *formation du cyanogène* mentionnée précédemment. Le cyanure de potassium se décompose en ammoniaque et en formiate de potasse ( $KCAz + 2H^2O = AzH^3 + CHKO^2$ ), lorsqu'il se trouve en présence de vapeurs aqueuses; par une réaction inverse, le formiate d'ammoniaque, en perdant tout son oxygène sous forme d'eau, peut donner naissance à de l'acide cyanhydrique ( $CH [AzH^4] O^2 - 2H^2O = CAzH$ ).

**Fer brut ou fonte.** — Le fer obtenu par le procédé du haut-fourneau porte le nom de *fer brut* ou de *fonte*. La fonte se compose des corps suivants : fer, carbone (sous forme de graphite et de carbure de fer), silicium (sous forme de graphite de silicium et de siliciure de fer), soufre, phosphore, arsenic, aluminium. C'est à la présence du carbone que la fonte doit sa couleur et ses autres propriétés. Autrefois on croyait que la couleur plus ou moins foncée du fer brut dépendait de la quantité plus ou moins grande de carbone qui s'y trouvait contenue, de sorte que l'espèce la plus foncée renfermait la quantité la plus grande de carbone, et la plus claire la plus petite. Mais maintenant il est démontré que les propriétés de la fonte ne dépendent pas de la quantité du carbone (et de son analogue le silicium) qu'elle contient, mais plutôt de l'espèce de ce corps et de la forme sous laquelle il se rencontre dans le fer brut; il est en outre prouvé qu'une partie du carbone et du silicium est combinée chimiquement avec le fer, tandis que la plus grande portion de ces deux corps est seulement mélangée mécaniquement avec le métal sous forme de graphite (graphite de carbone et graphite de silicium). Du reste, d'après les recherches récentes de *Frémy* et d'autres chimistes, il est probable que la fonte contient aussi fréquemment de l'azote, lequel ne serait pas sans influence sur les propriétés du fer brut; mais *Caron*, *Gruner*, *Rammelsberg* contredisent cette opinion.

On distingue la *fonte blanche* et la *fonte grise*.

**Fonte blanche.** — La *fonte blanche* est caractérisée par sa couleur blanc d'argent, sa dureté, sa fragilité, son grand éclat et son poids spécifique élevé. Ce dernier s'élève de 7,58 à 7,68. Quelquefois on peut y reconnaître des prismes, et elle porte alors le nom de *fonte miroitante* ou de *floss*

*miroitant* (fonte aciéreuse) : cette espèce de fonte peut être considérée comme une combinaison de  $\text{CFe}^6$  ou plus exactement  $\text{Fe}^6\text{C} + \text{Fe}^8\text{C}$  (avec 5,93 0/0 de carbone). Si la fonte blanche a une structure fibreuse rayonnée et si sa couleur passe au gris bleuâtre, elle porte le nom de *floss à fleurs*. Si la couleur blanche disparaît encore plus, et si la cassure commence à devenir grenue, on obtient une variété, la *fonte poreuse*, qui tient le milieu entre la fonte blanche et la fonte grise.

**Fonte grise.** — La *fonte grise* a une couleur qui varie du gris clair au gris-noir foncé ; sa structure est grenue ou finement écailleuse ; son poids spécifique est en moyenne égal à 7,0, par conséquent beaucoup plus petit que celui de la fonte blanche. Elle est moins dure que cette dernière. — Lorsqu'un échantillon de fonte renferme en même temps les deux espèces, soit que celles-ci forment des couches séparées, soit que l'une se trouve dispersée dans la masse de l'autre, on désigne cette variété sous le nom de *fonte truitée*. Cette fonte est principalement employée pour la fabrication des objets coulés. Au point de vue chimique, la *fonte blanche* et la *fonte grise* se distinguent l'une de l'autre par les proportions du carbone chimiquement combiné qu'elles renferment : la première ne contient que du carbone combiné (4 à 5 0/0), la deuxième en renferme peu (0,5 à 2 0/0), mais on y trouve, mélangée mécaniquement, une assez forte proportion de ce corps (1,3 à 3,7 0/0). Relativement au point de fusion de la fonte, il est à remarquer que la fonte blanche la plus riche en carbone est la plus fusible ; la fonte grise est beaucoup plus fluide que la blanche. La fonte ne peut pas être forgée, elle devient cependant molle et flexible à la chaleur rouge, de manière à pouvoir être coupée facilement avec une scie à bois ordinaire, mais elle se dissocie sous le marteau. A cause de sa fluidité, la *fonte grise* est employée de préférence pour la confection des objets coulés, elle remplit parfaitement les moules et en reproduit fidèlement les contours, tandis que la fonte blanche donne en se solidifiant des angles obtus et des surfaces concaves, et pour cette raison elle ne peut jamais servir au moulage. La fonte grise est en outre suffisamment molle pour être limée, polie, forée et tournée ; la fonte blanche est au contraire tellement *dure* qu'elle résiste à tout travail mécanique. Lorsque la fonte grise en fusion est refroidie *rapidement*, elle se transforme en fonte *blanche*. Si au contraire on laisse refroidir *lentement* la fonte blanche fondue à une haute température, elle se change en fonte *grise*.

Les propriétés de la fonte préparée dans le haut-fourneau ne dépendent pas seulement du mélange de fusion, elles sont aussi beaucoup influencées par la température à laquelle se fait l'opération. Il paraît qu'avec tous les mélanges de fusion il se forme toujours en premier lieu de la fonte blanche et que celle-ci ne peut passer à l'état de fonte grise qu'à une température beaucoup plus élevée. Si l'on opère la réduction en employant des proportions convenables de minerai, de fondant et de combustible, la marche du fourneau est dite *régulière*. On obtient de cette façon

une fonte renfermant une quantité convenable de carbone et dans laquelle la fonte blanche domine. Dans cette marche la scorie n'a jamais une couleur foncée, parce qu'elle ne contient qu'une petite quantité de protoxyde de fer. Lorsque, par suite de la prédominance du minerai et par conséquent de l'insuffisance du combustible, la température nécessaire pour la carburation du fer n'est pas atteinte, la réduction n'a lieu souvent que d'une manière incomplète, et alors une grande partie du protoxyde de fer passe dans la scorie et lui communique une couleur foncée. Dans ce cas le fourneau a une marche qui est dite *irrégulière*. Lorsque le combustible prédomine, ce qui entraîne une élévation trop grande de la température, le fourneau a une *marche chaude*, et il se forme de la fonte grise.

**Composition de la fonte.** — Les résultats suivants des recherches chimiques effectuées sur quelques espèces de fontes pourront donner une idée générale de la composition de ce produit : 1. Fonte miroitante, préparée avec 14 parties de fer spathique et 9 de fer hydroxydé (Hammerhütte). 2. Floss à fleurs de Styrie. 3. Fonte blanche. 4. Fonte truitée. 5. Fonte grise (préparée avec fer hydroxydé et charbon de bois). 6. Fonte grise (préparée avec fer hydroxydé et fer spathique). 7. Fonte grise (préparée avec fer hydroxydé ocreux et coke).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Carbone combiné.....	5,14	4,92	2,91	2,78	0,89	1,03	0,58
Graphite.....	0	0	0	1,99	3,71	3,62	2,57
Soufre.....	0,02	0,017	0,01	0	—	—	—
Phosphore.....	0,03	0	0,08	1,23	—	—	—
Silicium.....	0,55	0	0	3,71	—	—	—
Manganèse.....	4,49	0	1,79	0	—	—	—

Le signe — indique que le corps n'a pas été recherché, et le signe 0 que le corps n'a pas été trouvé. *M. Buchner* analysant une fonte dans le but de déterminer sa richesse en silicium et en carbone a obtenu les résultats suivants :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Cy.....	4,14	3,80	4,09	3,75	3,31	3,03
Cβ.....	—	—	—	—	—	—
Si.....	0,01	0,01	0,26	0,27	traces	0,15

1. 2. 3. 4. Fonte miroitante feuilletée ou entièrement cristalline ;  
5. 6. Fonte poreuse.

	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Cy.....	3,40	2,70	2,13	3,60	} 3,34	2,72
Cβ.....	—	—	—	—		
Si.....	0,11	0,12	0,10	0,66	0,10	0,20

7. 8. 9. Fonte blanche aigre. 10. Fonte blanche. 11. Fonte truitée.  
12. Fonte fortement truitée.

	13.	14.	15.	16.	17.	18.
Cy.....	2,17	1,35	1,18	0,71	0,38	0,26
Cβ.....	2,11	2,47	4,42	2,79	3,28	3,83
Si.....	0,09	0,70	0,66	1,53	1,62	0,59

13. Fonte moins truitée. 14. 15. 16. Fonte grise. 17. Fonte mousseuse à gros grains. 18. Fonte gris-noir.

**Statistique de la production de la fonte.** — La production de la fonte dans le monde entier s'élève actuellement (1870) à environ 10 milliards de kilogrammes ainsi répartis :

Angleterre, pays de Galles et Écosse.....	5,750,000,000 kilogr.
France.....	1,225,000,000 —
Amérique du Nord.....	1,010,000,000 —
Prusse.....	815,000,000 —
Belgique.....	445,000,000 —
Autriche.....	337,500,000 —
Russie.....	300,000,000 —
Suède.....	225,000,000 —
Luxembourg.....	55,000,000 —
Bavière.....	36,600,000 —
Saxe.....	14,000,000 —
Wurtemberg.....	6,900,000 —
Bade.....	800,000 —
Hesse.....	12,500,000 —
Brunswick.....	4,500,000 —
Thuringe.....	900,000 —
Australie.....	100,000,000 —
Italie.....	37,500,000 —
Espagne.....	60,000,000 —
Norvège.....	25,000,000 —
Danemark.....	15,000,000 —

10,476,200,000 kilogr.

et créant une valeur d'environ 2,405,000,000 de francs.

**Moulage de la fonte en première et en seconde fusion.** — Pour la fabrication des *objets de fonte* on emploie généralement une fonte grise

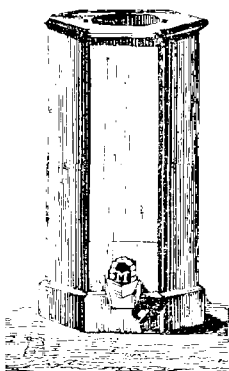


Fig. 8.

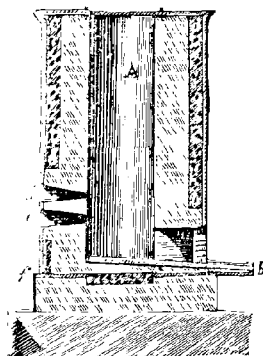


Fig. 9.

légèrement truitée, qui se distingue par sa grande densité, sa solidité, la netteté avec laquelle elle se moule et une mollesse suffisante pour être travaillée mécaniquement. Bien que le moulage puisse être effectué *directement* au sortir de la fonte du haut-fourneau (*moulage en première fusion*), on

préfère refondre les *saumons* ou les *gueuses*, et l'on se sert dans ce but de *creusets*, de *fourneaux à cuve* ou de *fours à réverbère* (*moulage en seconde fusion*). Les creusets (de graphite ou d'argile réfractaire) ne sont employés que pour le moulage des petits objets : on y fond ordinairement 2,5-4 kilog. de métal.

**Cubilot.** — Le *fourneau à cuve* ou *cubilot* est le plus fréquemment employé ; les figures 8 et 9 représentent un fourneau de ce genre ; il consiste en un fourneau à cuve cylindrique haut de 2,5 à 3 mètres ; par le gueulard on introduit dans la cuve A des couches alternatives de fonte et de combustible (charbon de bois ou coke) ; les orifices *e* et *d* servent pour l'introduction des buses de la machine soufflante. L'ouverture qui conduit au canal de coulée B est bouchée pendant la fusion ; lorsque le fer en fusion a atteint l'orifice *e*, on bouche celui-ci avec de l'argile et l'on place dans l'orifice *d* la buse qui se trouvait d'abord en *e*. Le fer fondu est dirigé immédiatement dans le moule, ou bien au contraire on le fait couler dans un vase en fer revêtu intérieurement d'argile, et on le verse ensuite dans le moule. L'emploi de l'air chaud pour alimenter le fourneau à cuve procure aussi une grande économie de combustible.

**Four à réverbère.** — Pour la seconde fusion de la fonte en *four à réverbère*, on se sert d'un fourneau à réverbère ordinaire, dont la *sole de fusion*, recouverte avec du sable, est un peu inclinée dans la direction de sa longueur, et munie d'un *trou de coulée* sur son côté le plus bas ; on fait fondre le métal sur la sole, et, lorsqu'il est en fusion, on le retire par le trou de coulée. Dans le foyer, on entretient un feu de houille, dont la flamme, en passant par-dessus une cloison peu élevée (*pont de chauffe*), vient couvrir la sole de fusion dans toute sa longueur, et pénètre ensuite dans une cheminée offrant une grande hauteur. Du trou de coulée, le fer est reçu directement dans les moules, ou bien on en remplit des poches et des chaudières enduites d'argile que les ouvriers transportent auprès des moules, dans lesquels le métal est ensuite versé. Dans un four à réverbère, on peut refondre en une seule fois plus de 250 kilogr. de fer brut. Il est à remarquer que dans les fourneaux à réverbère la fonte se trouve en contact avec l'air atmosphérique, et que, sous l'influence de cet agent, elle est partiellement décarburée, ce qui lui ôte de sa qualité pour la fabrication des objets moulés.

**Moules.** — La préparation des *moules* constitue une partie importante et difficile du moulage de la fonte. On distingue plusieurs méthodes de moulage, basées sur les différences que présentent les moules dans leur composition : 1° *Mouloge en sable maigre* (ou *sec*) ; il s'effectue dans des moules faits avec du sable, qui doit être assez fin pour que les objets les plus délicats puissent y être moulés, et assez tenace pour que les angles les plus aigus demeurent inaltérés. Ce sable contient de l'argile en quantité suffisante pour que, humecté avec de l'eau, on puisse en former des balles ; on lui donne de la porosité en y ajoutant de la poussière de charbon afin que les vapeurs aqueuses, qui se forment lors du contact de la fonte chaude

avec le sable humide, puissent se dégager facilement. Pour les objets dont l'un des côtés est plan, comme les grillages, les plaques, les roues, etc. on emploie le *moulage à découvert*, c'est-à-dire que l'on verse le métal sur une partie du sol de l'usine, qui est recouverte avec du sable de moulage, dans lequel on a reproduit l'empreinte du modèle, de manière à ce que sa surface soit horizontale. Pour des objets plus compliqués, pour des pots, par exemple, on se sert du *moulage en châssis*. Les moules de sable ne sont pas desséchés avant la coulée de la fonte. — 2° *Moulage en sable gras*; il se pratique dans des moules de sable et d'argile, qui doivent être desséchés avec soin avant le moulage. — 3° *Moulage en argile*; il s'effectue dans des moules fabriqués avec de l'argile qui a été tamisée, humectée, et, pour l'empêcher de se fendre pendant la dessiccation, pétrie avec des excréments de cheval. — 4° *Moulage en coquille*; pour ce dernier on se sert de moules en fonte. Le moulage en coquille n'est employé que rarement et seulement pour la fabrication des roues de wagons et des cylindres destinés à l'étirage du fer, lesquels doivent avoir une grande dureté. Cette méthode de moulage est basée sur la propriété que possède la fonte grise en fusion de se transformer en fonte blanche dure, lorsque, par suite d'un refroidissement rapide, elle redevient promptement solide. Par conséquent, si l'on verse le fer brut dans des moules de fonte (coquilles), qui conduisent bien la chaleur, la couche extérieure du métal, sous l'influence du refroidissement rapide, devient blanche et dure. On peut de cette façon couler des cylindres, qui, tout en étant très-durs à la surface, ne sont cependant pas cassants, parce que, à l'intérieur, ils sont formés de fonte grise.

La méthode la plus fréquemment usitée est le moulage en sable: on s'en sert pour mouler des plaques de fourneau, des roues, des grillages, des barreaux de grille, etc. Lorsqu'on craint que le moule de sable ne s'écroule, on emploie le moulage en sable gras; les tubes et les canons en fonte sont fabriqués suivant cette méthode, et dans ce cas on se sert de fonte truitée, parce que celle-ci, outre qu'elle est tenace, possède de l'élasticité et une certaine dureté; cependant, les produits fabriqués par *Krupp*, à Essen, donnent à penser que la fonte (ainsi que le métal des canons employé jusqu'à ce jour) sera désormais complètement remplacée dans les fonderies de canons par l'acier fondu. On emploie aussi le moulage en sable gras pour la quincaillerie de fonte (écritoires, chandeliers, anneaux, etc.). Enfin le moulage en argile sert pour de très-gros objets, et spécialement pour la fabrication de ceux pour lesquels on ne veut pas ou on ne peut pas faire un modèle particulier, par exemple pour les grandes chaudières, les cloches, etc. On distingue dans un moule trois parties principales :

- a. Le noyau, qui représente la forme et les dimensions de l'intérieur de la pièce moulée,
- b. Le modèle (la chemise) et
- c. Le manteau (l'enveloppe du modèle).

Les moules d'argile sont desséchés avec soin. Le *moulage artistique*, c'est-à-dire l'exécution de monuments, de statues, etc. se fait également en argile; mais pour cet usage on commence maintenant à remplacer la fonte par le zinc.

Pour les objets qui présentent un grand nombre de saillies à leur surface, et surtout pour ceux qui ont une forme telle que l'enlèvement par fragments du manteau est rendu impossible, comme, par exemple, pour les monuments funéraires, les fourneaux, les statues, etc. on place sur le noyau le moule reproduit en cire. Le modèle exécuté par le modelleur est coulé en plâtre, et l'on fait avec cette matière autant de moules séparés qu'il en faut pour que l'enlèvement du manteau soit possible. On verse la cire dans chaque moule, on transporte les empreintes de cire sur le noyau, où on les dispose avec précaution. Le moule de cire est ensuite enduit avec de l'argile fine en suspension dans l'eau, et à laquelle on a ajouté un peu de graphite; lorsqu'on a répété cette opération plusieurs fois, on recouvre le moule avec une épaisse couche d'argile mélangée avec du poil de vache. Lorsque cet enduit est sec, on fait fondre la cire en chauffant le moule.

**Recuit.** — Après le moulage, les objets sont terminés au moyen d'un travail mécanique : ainsi, par exemple, les bavures sont enlevées, le sable adhérent aux surfaces est détaché, etc. Souvent les objets moulés doivent être percés (comme les canons) ou (comme certaines parties de machines) tournés, ciselés, polis, fraisés, etc.; mais comme, par suite d'un refroidissement rapide, il arrive fréquemment que leur surface acquiert une dureté et une fragilité aussi grandes que s'ils avaient été coulés avec de la fonte blanche, et que pour cette raison ils ne peuvent pas être travaillés avec la lime, le ciseau, etc., on cherche, au moyen du *recuit*, à leur communiquer la consistance nécessaire. Le recuit consiste essentiellement à chauffer fortement au rouge, d'une manière continue, la pièce moulée renfermée dans une enveloppe, et à la laisser ensuite refroidir très-lentement. Le recuit peut se faire par *voie physique* et par *voie chimique*. Dans le premier cas, où il ne se produit aucune altération chimique et où le fer dur se transforme en fer mou par suite d'un simple changement dans la disposition des molécules, on recouvre les objets avec de l'argile et on les chauffe au rouge entre des charbons, ou bien on les chauffe simplement sous du gravier sec, ou dans une coquille remplie de poussière de charbon. Si les objets coulés doivent en même temps acquérir par le recuit une certaine solidité, qui est propre à l'acier et au fer ductile, l'enveloppe et la chaleur rouge longtemps continuée doivent agir chimiquement, c'est-à-dire décarburer partiellement la fonte. Comme enveloppe, on se sert d'un ciment composé de charbon, de cendre d'os, de battitures de fer, d'oxyde rouge de fer, de peroxyde de manganèse ou d'oxyde de zinc. La fonte décarburrée modérément et dans toute sa masse porte le nom de *fonte malléable*. C'est de cette manière que l'on fabrique maintenant ces innombrables petits objets de fonte, qu'autrefois on avait l'habitude de forger, commé,

par exemple, des clefs, des mouchettes, des boucles, etc. Ces objets peuvent être aciérés superficiellement par la trempe en paquet (voyez *Acier*); on fait ainsi maintenant des ciseaux et des couteaux (même des rasoirs) moulés, qui se distinguent à peine des instruments d'acier. On recouvre fréquemment les objets moulés avec un vernis de goudron de houille et de graphite, ou d'huile de lin et de noir de fumée, ou bien encore on les bronze ou on les brunit.

**Fonte émaillée.** — Afin de préserver de la rouille et de l'action des acides faibles les ustensiles de cuisine en fonte, on a l'habitude de les *émailler* à l'intérieur; dans ce but, on enlève l'oxyde qui se trouve à la surface du métal avec de l'acide sulfurique étendu, dans le vase on agite une bouillie composée de borax, de quartz, de feldspath, d'argile et d'eau, sur l'enduit humide on répand une poudre fine de feldspath, de carbonate de soude, de borax et d'oxyde de zinc, et ensuite on chauffe les ustensiles dans un moufle jusqu'à la fusion de la masse vitrifiable. La *tôle vitrifiée* fabriquée en France est analogue à la fonte émaillée. La masse vitrifiable se prépare en fondant ensemble 130 parties de poudre de flint-glass, 20,5 parties de carbonate de soude, et 12 parties d'acide borique. La tôle vitrifiée est principalement employée à la place des vases de zinc et des ustensiles de tôle étamée; on en fait des moules à sucre et des cristallisoirs pour l'acide stéarique.

#### b. FER DUCTILE.

**Affinage de la fonte.** — Comme on l'a déjà dit page 9, le fer était autrefois extrait directement des minerais par une méthode encore en usage dans la Styrie, l'Illyrie, l'Italie, la Suède, les Indes orientales, à Bornéo et à Madagascar: cette méthode consiste à réduire les minerais avec du charbon; l'opération se fait dans un creuset (ou *feu*) (fig. 10) avec l'aide d'une soufflerie à eau ou trompe, et les loupes de fer réduit, ainsi obtenues, sont immédiatement forgées. Maintenant on a abandonné ce mode d'extraction (*méthode catalane*) peu productif, et, en général, on prépare d'abord la fonte, puis avec celle-ci le fer ductile. L'opération à l'aide de laquelle on transforme la *fonte* en *fer ductile* ou *fer affiné* est désignée sous le nom d'*affinage*; elle est basée, dans ce qu'elle a d'essentiel, sur la propriété que possède la fonte de pouvoir être débarrassée, par oxydation, de la plus grande partie de son carbone et des autres corps étrangers qu'elle renferme. La fonte *blanche* est seule employée pour l'affinage, et on la prend aussi pauvre que possible en carbone, parce qu'elle se ramollit avant de fondre, qu'elle reste longtemps fluide, et que, par conséquent, elle offre une grande surface aux agents oxydants; en outre, le carbone, qui dans la fonte blanche est combiné chimiquement, brûle plus facilement que le graphite de la fonte grise.

On peut employer pour l'*affinage de la fonte* l'un des procédés suivants :



- 1° L'affinage au charbon de bois, ou affinage allemand ;
- 2° L'affinage à la houille, appelé aussi puddlage ou affinage par la méthode anglaise ;
- 3° La préparation du fer ductile par insufflation d'air dans la fonte en fusion ( d'après la méthode de *Bessemer*) constitue un troisième procédé, qui sera décrit à propos de l'acier <sup>1</sup>.

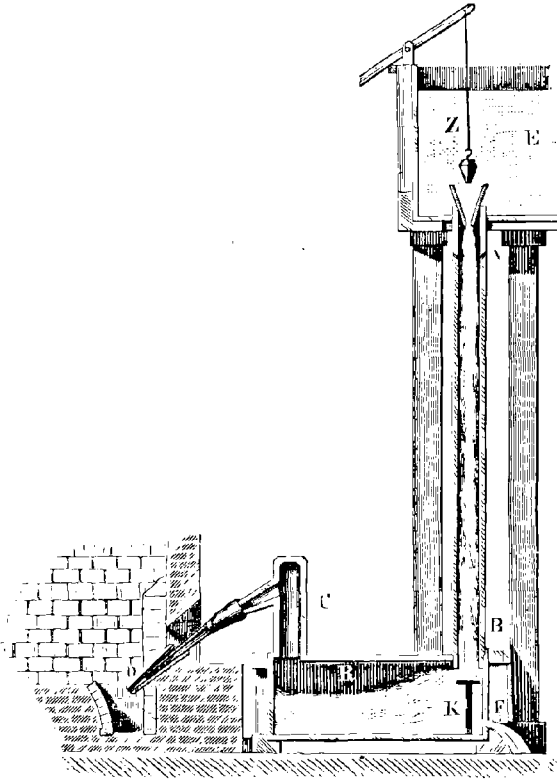


Fig. 10.

**Affinage au charbon de bois.** — Dans l'affinage au charbon de bois la fonte blanche (si c'est de la fonte grise qu'il s'agit d'affiner, il faut d'abord lui faire subir un commencement d'affinage, c'est-à-dire la transformer en la modification blanche, qui porte alors le nom de *fine metal*), en plaques de 1-1,3 mètre de longueur sur 27 centimètres de largeur et 4-9 centimètres d'épaisseur, est fondue dans le foyer *a* (fig. 11), en prenant la précaution qu'elle ne soit exposée au vent de la soufflerie que

<sup>1</sup> Il sera question à propos de l'acier du procédé d'extraction directe du fer et de l'acier des minerais, indiqué récemment par *Chenot*, *Uchatius* et d'autres.

lorsqu'elle est à l'état liquide. Ce foyer est garni avec des plaques de fer, et la tuyère *c* amène l'air nécessaire pour l'opération. On remplit d'abord le foyer avec du charbon de bois incandescent, on arrête le vent, on pose la fonte en saumons sur la plaque *b* et à mesure que son extrémité antérieure fond on la pousse vers le foyer. Sous l'influence de l'air amené par la tuyère, le carbone de la fonte est continuellement transformé en

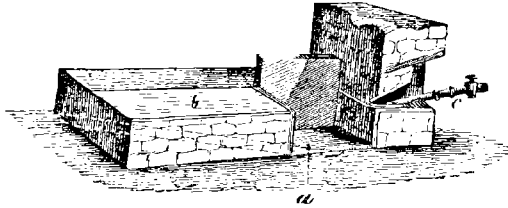


Fig. 11.

acide carbonique et le métal décarburé. Le sable adhérent aux saumons, l'acide silicique formé par oxydation du silicium de la fonte, ainsi que celui qui a été introduit dans la masse par la cendre du bois, doivent également être pris en considération ; ces corps se combinent avec le protoxyde de fer, produit en même temps, pour donner naissance à du silicate de protoxyde de fer basique, à la *scorie pauvre* (ou *crue*, qui contient sur 100 parties, 68,84 de protoxyde de fer et 31,16 d'acide silicique)<sup>1</sup>, qui surnage le fer fondu et que pendant l'opération on enlève de temps en temps, sans cependant découvrir complètement le fer. Cette scorie mélangée avec des battitures de fer (combinaison de protoxyde et de peroxyde de fer) est employée dans l'opération suivante pour produire la décarburation du fer. Si l'on chauffe au rouge de la fonte (carbure de fer) avec une combinaison de protoxyde et de peroxyde de fer et du silicate de protoxyde de fer basique, le fer oxydé cède son oxygène au carbone de la fonte et il se forme de l'oxyde de carbone et du fer ductile. Lors de l'affinage toutes les autres substances contenues dans le fer brut, comme l'aluminium, le phosphore, le manganèse, etc., passent aussi dans la scorie sous forme d'alumine, d'acide phosphorique, de protoxyde de manganèse. — Lorsque tout le saumon de fer brut est fondu, on enlève les scories et on expose la masse de fer au vent de la soufflerie en la retournant fréquemment ; le fer, en perdant de plus en plus son carbone, devient plus fluide et entre en fusion. On continue cette opération (le *désornage*) jusqu'à ce que le métal soit affiné. La scorie qui se forme après le désornage est d'autant plus riche en protoxyde de fer que l'affinage est plus près de sa fin ; elle porte maintenant le nom de *scorie riche* (ou *douce*, ayant à peu près la composi-

<sup>1</sup> Mitscherlich, Hausmann, Bothe et d'autres ont montré que la scorie pauvre cristallisée qui se rencontre fréquemment possède la composition et la forme cristalline de l'olivine.

tion  $\text{SiO}^4, \text{Fe}^2$ ), et elle est également employée, comme la scorie pauvre mélangée avec des battitures de fer, pour favoriser la décarburation de la fonte. La scorie riche n'est jamais cristalline, mais toujours compacte et d'un poids spécifique plus grand que celui de la scorie pauvre. Après le désornage, l'affineur procède à l'*avalage de la loupe*, opération qui consiste à rendre demi-liquide la masse de fer en l'exposant à une forte chaleur, afin que la scorie se sépare. Lorsque l'affinage est terminé, on retire du feu la masse de fer affinée (*loupe, loup*) et on la porte encore rouge sous le *marteau à soulèvement* (a, fig. 12) qui est mis en mouvement par un arbre à cames. Par le choc du marteau toutes les particules de scorie sont éliminées.

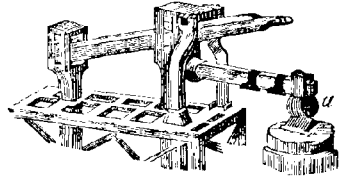


Fig. 12.

La loupe est ensuite coupée en morceaux (lopins) et ceux-ci sont forgés en barres. Avec 100 parties de fonte on obtient en moyenne 70-73 parties de fer ductile.

**Affinage suédois.** — L'*affinage suédois* (le procédé wallon) se distingue du procédé allemand parce qu'on ne met en œuvre à la fois qu'une petite quantité de fer et que l'on n'ajoute pas de scorie. La décarburation se

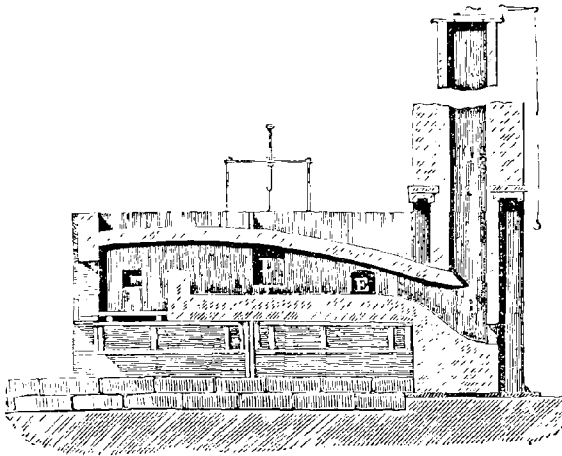


Fig. 13.

fait par la seule influence de l'oxygène de l'air. Cette méthode exige beaucoup de combustible, et il s'oxyde une quantité de fer considérable ; mais le métal obtenu ne contient pas de scorie et a pour cette raison une densité plus grande.

**Puddlage** (ou *affinage dans le fourneau à réverbère*). — Dans les pays où, comme en Angleterre, le charbon de bois, à cause de son prix élevé, ne peut pas être employé pour l'affinage de la fonte, on se sert

du charbon de terre ; maintenant ce dernier combustible est aussi employé sur le continent à la place du charbon de bois. La houille permet une production plus grande, et bien que la qualité du fer ainsi obtenu ne soit pas excellente, ce procédé est aussi économique que facile à mettre

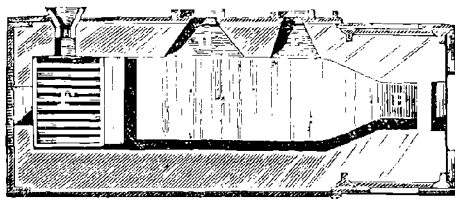


Fig. 14.

en pratique. Comme, à cause de la présence du soufre dans la houille, on doit éviter un contact immédiat de celle-ci avec le fer, on emploie pour la décarburation de la fonte un fourneau à réverbère (*four à puddler*). La figure 13 représente un four à puddler suivant une coupe verticale, et la

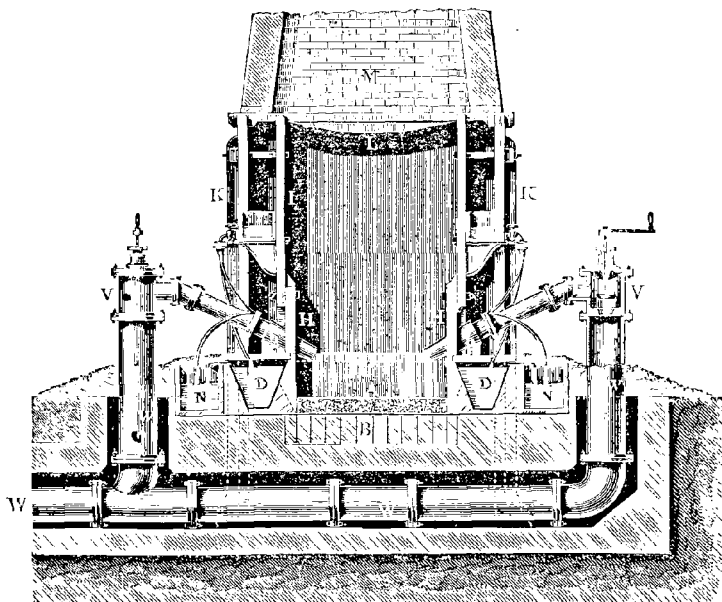


Fig. 15.

figure 14 suivant une coupe horizontale. F est la grille, A la sole et C le canal par lequel les gaz sont conduits dans la cheminée. La sole A consiste en une boîte de fonte quadrangulaire, dans laquelle peut arriver librement l'air atmosphérique après avoir traversé la grille. Sur cette sole on

étend une couche de scories d'affinage, auxquelles on a ajouté des battitures de fer, et l'on chauffe la masse, jusqu'à ce que sa surface soit devenue molle. La fonte à décarburer (qui doit être de la fonte blanche) est chauffée par quantités de 70 à 475 kilogr., jusqu'à ce qu'elle soit ramollie; ensuite on l'étend sur la sole au moyen d'un ringard et on la brasse en chauffant continuellement. D et E sont des portes qui peuvent être fermées et ouvertes avec facilité. Sur le fer demi-liquide se montrent de petites flammes bleues produites par la combustion de l'oxyde de carbone, et le fer devient plus tenace et plus pâteux. La plus grande partie de la scorie qui se forme pendant le puddlage s'écoule sur le plan incliné B, d'où on l'enlève de temps en temps par l'ouverture *c*. Lorsque le puddlage est terminé, on forme des boules avec le fer demi-liquide étendu sur la sole et à l'aide du *marteau frontal* ou d'une *machine à cingler* on expulse la scorie du métal. Lorsqu'on doit employer pour le puddlage de la fonte

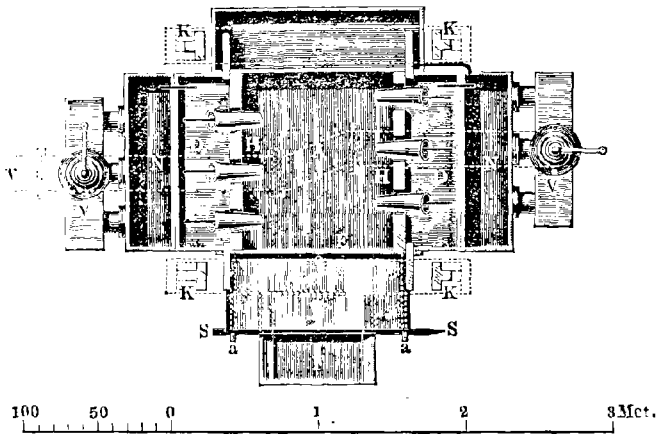


Fig. 16.

grise ou de la fonte truitée, il faut, comme on l'a déjà dit plus haut, la transformer en fonte blanche ou *fine metal*, avant de la soumettre au puddlage proprement dit; l'opération, qui a pour but la conversion de la fonte grise en *fine metal*, et qui porte le nom de *finage* ou de *mazéage*, consiste à faire fondre le métal dans un foyer désigné sous le nom de *feu de finerie* (fig. 15 et 16), qui se compose d'un creuset rectangulaire A, dont le fond est formé par du sable et qui reçoit le vent par six tuyères.

La *théorie du puddlage du fer* est la suivante: sous l'influence du courant d'air qui arrive au contact de la fonte en fusion sur la sole du fourneau, il se forme une grande quantité de protoxyde et de peroxyde de fer combinés, dont l'oxygène élimine le carbone de la fonte en le transformant en oxyde de carbone, qui se dégage sous forme de bulles brûlant avec une flamme bleuâtre. A mesure que la décarburation avance la masse devient moins

fusible et il se produit dans son intérieur des noyaux solides de fer ductile, dont la quantité va toujours en augmentant; et ces noyaux sont rassemblés au moyen du ringard, puis soudés lâchement ensemble. Dans cette opération il se sépare du fer renfermant encore du carbone et que l'on décarbure complètement en continuant de brasser. Cependant, dans la pratique, ce procédé n'est pas aussi simple: en effet, 1° il n'est pas possible de mettre toute la combinaison de protoxyde et de peroxyde de fer en contact avec la fonte, ce qui fait que le fer retient facilement une certaine quantité d'oxyde, qui empêche l'adhésion des particules métalliques. On a essayé d'éliminer cet excès d'oxyde en ajoutant de la scorie pauvre qui se transforme en scorie riche. Une perte de fer s'élevant à 4-5 0/0 est produite par la séparation de la combinaison de protoxyde et de peroxyde de fer, et à cette perte s'en ajoute encore une autre, d'environ 5 0/0, occasionnée par la combustion du carbone. 2° La fonte renferme de la scorie de haut-fourneau et de la silice qui y adhère mécaniquement, etc. Pendant le puddlage la silice libre s'unit avec la scorie; si maintenant dans la dernière période du puddlage, le carbone faisant défaut, cette scorie riche en silice se trouve en contact avec le protoxyde de fer, elle cède partiellement sa silice à l'oxyde de fer et forme avec celui-ci une scorie riche, qui adhère aux parois et à la sole du four, et une scorie basique de haut-fourneau, difficile à fondre, qui reste mélangée avec le fer. Jusqu'à présent il est tout à fait impossible, à l'aide du puddlage, d'éliminer cette scorie. La propriété d'être cassant à froid et à chaud d'un fer qui renferme 2 0/0 au plus de cette scorie trouve dans ce fait une explication facile.

**Emploi du gaz.** — Depuis quelque temps, au lieu de chauffer le four à réverbère avec de la houille et l'air atmosphérique, on emploie fréquemment comme combustible les *gaz du gueulard* ou des *gaz de générateur*. On désigne sous ce dernier nom des gaz combustibles produits dans un appareil en forme de cuve — le générateur — par la combustion incomplète de matières, qui consistent ordinairement en déchets de bois, de charbon de bois, débris de lignite, tourbe, etc., que l'on ne peut guère utiliser autrement; ces gaz ont une composition analogue à celle des gaz du gueulard, mais l'oxyde de carbone y est prédominant. Le générateur est placé tout près du fourneau à réverbère, de telle sorte que les gaz qui y sont produits arrivent dans le fourneau presque aussi chauds que s'ils se dégageaient directement du générateur. On emploie aussi depuis quelques années le régénérateur de *Siemens*, qui donne des résultats excellents. Le principe sur lequel il repose a pour point de départ la même idée fondamentale que la machine calorifique (machine d'*Ericson*). De même que dans celle-ci on employait des toiles métalliques pour transporter la chaleur perdue de l'air sortant sur l'air entrant, de même, dans le *régénérateur de Siemens avec chauffage au gaz*, on se sert d'une chambre lâchement remplie de briques réfractaires, afin de recueillir la chaleur contenue dans le gaz employé, qui s'échappe par la cheminée, et de la conduire pour l'y utiliser sur la sole

de combustion. S'il y a deux de ces chambres, on obtient deux effets différents au moyen d'une absorption et d'une restitution alternatives de la chaleur des chambres : d'abord on utilise une grande quantité de chaleur, qui sans cela serait perdue, et ensuite on alimente le feu avec de l'air chaud, et de cette façon on élève la température de combustion. Mais l'appareil de *Siemens* ne subit aucune interruption dans sa marche, car deux autres chambres chauffent aussi le combustible, qui dans ce but est toujours transformé préalablement en gaz dans un générateur. Pour le chauffage de ce gaz, absolument comme pour celui de l'air qui se dirige sur le feu, il existe deux chambres qui absorbent et qui restituent alternativement de la chaleur.

Lorsque le fer contient trop de phosphore, on l'en dépouille lors du puddlage en ajoutant au métal fondu la mixture de *Schafhäütl*, qui est un mélange de peroxyde de manganèse, de sel marin et d'argile. D'après *Richter*, la litharge convient mieux pour oxyder le soufre de la fonte que le peroxyde de manganèse. On a aussi proposé d'employer la vapeur d'eau surchauffée pour l'élimination du soufre.

**Transformation du fer ductile en fer marchand.** — A l'aide du laminoir, on transforme en *fer marchand* le *fer ductile* qui a été débarrassé des scories au moyen du marteau frontal ou de la machine à cingler.

Un laminoir (fig. 17) est essentiellement composé des parties suivantes : B, B' et A, A' sont des cylindres de fonte cannelés ; la paire AA' sert à la fabrication du fer plat, la paire BB' à la fabrication du fer carré. Au moyen des vis *o, o* les cylindres supérieurs peuvent être rapprochés aussi près que l'on veut des inférieurs. Les tubes *z, z* amènent de l'eau sur les parties qui s'échauffent. Les pièces M et N offrent une disposition qui permet de rompre la communication du laminoir avec la force qui le met en mouvement. Les roues F et *c* transmettent le mouvement aux roues F' et *c'* appartenant aux cylindres supérieurs A', B' et font tourner ceux-ci en sens inverse. Après avoir, à l'aide du marteau, donné aux morceaux de fer chauffés au rouge une forme conve-

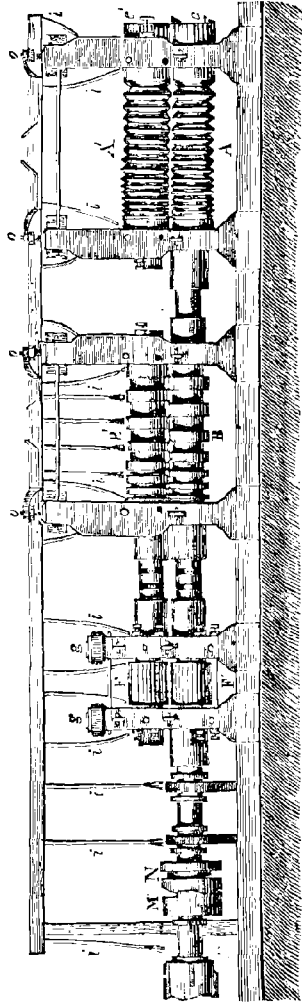


Fig. 17.

nable, on les fait passer successivement dans les cannelures de plus en plus petites du laminoir, et de cette façon on les amincit et on les allonge. On coupe des barres très-minces à l'aide des *cylindres-fendeurs*, lesquels consistent en disques de fer aciéré alternativement grands et petits, qui sont fixés solidement sur des arbres de fonte (fig. 18). On distingue différentes variétés de fer ductile : le *fer carré* dont la section est carrée, le

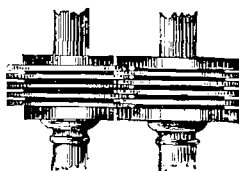


Fig. 18.

*fer plat* dont la section est un rectangle à dimensions variables, enfin le *fer rond*, qui a une section circulaire. La variété la plus mince du fer plat se nomme *feuillard* (*fer en bandes*) ; sous le nom de *fer en barres dentelé* ou de *fer carillon*, on désigne un fer carré forgé, dont les faces ne sont pas unies, mais crénelées (parce qu'elles ont conservé les empreintes du marteau). Les variétés quadrangulaires minces constituent le *fer à clous*. On distingue en outre le *fer façonné* avec des sections très-variées (rails).

**Fabrication de la tôle.** — Le fer employé pour la *fabrication de la tôle* doit être mou et malléable, afin qu'il puisse supporter le plus longtemps possible, sans devenir cassant, l'action du laminoir et les variations de température qui accompagnent la manipulation. On distingue deux espèces de tôle : la tôle forte et la tôle fine. Comme cette dernière est ordinairement étamée on la désigne sous le nom de *fer-blanc*, et l'on appelle la première *fer noir* ou simplement *tôle*. Pour fabriquer la tôle on coupe en petites plaques (*bidons*), au moyen de cisailles, le fer ductile (fer plat) chauffé au rouge, tel qu'il sort des laminoirs, et après avoir chauffé les bidons dans un fourneau à réverbère on les lamine entre des cylindres lisses (*laminoir à tôle, train à tôle*). On fait passer les bidons quatre fois entre les cylindres, en ayant soin, après chaque opération, de rapprocher le cylindre supérieur de l'inférieur. Avant de placer les bidons entre les cylindres, il faut faire tomber l'oxyde qui s'est formé à leur surface, afin qu'il ne produise pas de dépressions. Dans quelques localités on prépare encore la tôle à l'aide du marteau (tôle martelée) comme on le faisait autrefois ; bien que de cette façon la tôle ne puisse pas être obtenue complètement homogène, on la préfère cependant pour certains usages, comme par exemple pour les chaudières à vapeur, à la tôle laminée. La fabrication de la tôle fine destinée à la préparation du fer-blanc et de la tôle galvanisée (*recouverte avec du zinc*) est semblable à celle de la tôle forte. Il sera question de l'étamage de la tôle à propos de l'étain.

**Fabrication du fil de fer.** — Pour la *fabrication du fil de fer* on emploie un fer tenace, solide et à cassure fibreuse. Autrefois on se servait de tenailles à l'aide desquelles on étirait le fer en le faisant passer à travers des trous ; maintenant on emploie le *laminoir* pour les gros fils et la *filière* pour les petits. Le laminoir ne convient que pour la fabrication des gros fils dont le diamètre n'est pas inférieur à 7 millim. 5. Un laminoir propre à cet usage se compose de trois cylindres munis de cannelures rondes



qui se correspondent ; dans leur rotation ces cylindres saisissent les tiges de fer qu'on leur présente et les pressent en leur donnant la forme des cannelures. On donne aux cylindres du laminoir une vitesse telle qu'ils exécutent 240 tours dans une minute. Comme leur diamètre est égal à 28 centimètres l'espace parcouru par chaque cylindre s'élève à 2<sup>m</sup>,50 environ par seconde, ou en d'autres termes il sort des rouleaux 2<sup>m</sup>,50 de fil en une seconde. Pour fabriquer le fil fin on fait passer le gros fil dans des trous pratiqués à cet effet dans un corps dur maintenu immobile, et cet étirage est répété dans des trous de plus en plus petits, jusqu'à ce que le fil ait acquis la finesse désirée. Le fil chauffé au rouge, qui a préalablement été laminé jusqu'à 15 millim. de diamètre, est enroulé sur la bobine A (fig. 19). On fait passer l'extrémité du fil rendue un peu pointue à tra-

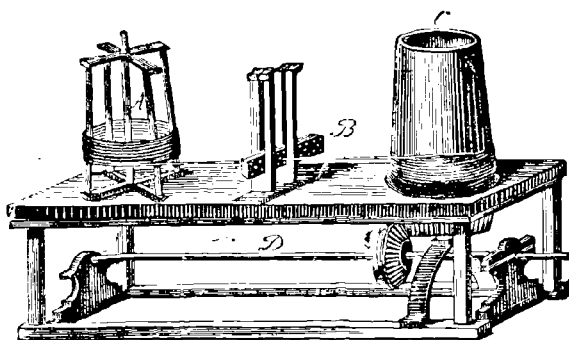


Fig. 19.

vers le trou de la *filière* B, dont le diamètre est un peu plus petit que celui du fil, on la fixe à l'anneau *c* (fig. 20) de l'autre *bobine conique* C, qui est mise en mouvement par l'arbre D (fig. 19) et des roues coniques s'engrenant l'une dans l'autre. Au moyen d'un débrayage mécanique la bobine C peut être laissée en repos ou mise en mouvement. La coupe de cette bobine représentée par la figure 20 et le dessin de la figure 19 nous dispensent de donner d'autres explications. La forme des *trous de la filière* offre une très-grande importance. Pour obtenir un fil rond et de grosseur uniforme, les trous de la filière doivent être parfaitement circulaires et aussi lisses que possible. Si les trous étaient cylindriques, c'est-à-dire s'ils avaient le même diamètre dans toute leur étendue, on verrait presque toujours le fil se briser plutôt que s'amincir tout d'un coup. C'est pour cela que l'on fait généralement les trous en forme d'entonnoir. Les filières sont en acier ; pour étirer des fils fins on emploie aussi à la place des filières de fer des pierres précieuses percées de trous. C'est à peine si l'on peut étirer plus de trois ou quatre fois le fil de fer, sans qu'il soit nécessaire de le chauffer au rouge. Lorsque le fil n'est pas chauffé dans des vases tout à fait clos, il se forme à sa surface de l'oxyde, qui, avant un

nouvel étirage, doit être soigneusement enlevé avec de l'acide sulfurique étendu. On a trouvé que, lorsque l'acide tient un peu de sulfate de cuivre en dissolution, la pellicule extrêmement mince de cuivre, qui se précipite sur le fer, facilite l'étirage ultérieur en diminuant le frottement dans les trous de la filière. Le fil de fer le plus mince qui se rencontre dans le

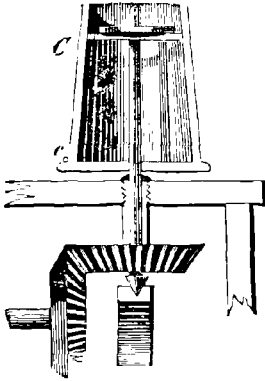


Fig. 20.

commerce a un diamètre de 0 millim. 2, on le nomme *fil de plomb*. Le fil de fer est fréquemment préservé de l'oxydation par le zincage. On sait que le fil de fer devient un peu moins cassant lorsqu'on le chauffe au rouge. Le fil de fer du commerce, qui est employé pour lier les poteries, etc., est toujours préalablement recuit, afin qu'il ne se brise pas aussi facilement. Les usages multiples du fil de fer sont généralement connus. La confection des *câbles de fil de fer* constitue une nouvelle application de ce fil très-importante pour les mines, les salines, le touage, ainsi que pour la télégraphie sous-marine; ces câbles sont faits avec des fils de fer de la même manière que les cordes de chanvre ordinaires, et contrairement aux chaînes de fer et aux câbles de chanvre, à la place desquels ils sont maintenant assez généralement employés dans l'extraction des minerais, ils procurent une sûreté plus grande et sont en même temps la source d'une importante économie.

trairement aux chaînes de fer et aux câbles de chanvre, à la place desquels ils sont maintenant assez généralement employés dans l'extraction des minerais, ils procurent une sûreté plus grande et sont en même temps la source d'une importante économie.

**Propriétés du fer ductile.** — Le fer ductile (*fer affiné, fer malléable, fer forgé, fer doux*) est un agrégat de fibres, qui, d'après *Fuchs*, sont formées par des cristaux extrêmement petits placés les uns à côté des autres. Sous l'influence de forts ébranlements, de chocs, etc., les molécules du métal prennent un autre arrangement et la structure fibreuse se change en structure grenue; le même effet se produit également lorsqu'on vient à chauffer le fer, puis à le refroidir en le plongeant dans l'eau; dans ces cas, il devient moins solide, comme le montrent les observations faites sur les essieux des wagons et sur les chaînes. Le fer est de couleur gris clair, il a une cassure grenue ou dentelée; son poids spécifique est de 7,60 - 7,90 (celui du fer chimiquement pur est de 7,844). La proportion du carbone contenu dans le fer s'élève à 0,24 - 0,84 0/0, et sur cette quantité on ne trouve que des traces de carbone mélangé mécaniquement. Le fer ductile est par conséquent un mélange de fer avec un peu de carbone de fer.

L'analyse chimique de quelques espèces de fer ductile a donné les résultats suivants : 1° fer anglais du pays de Galles (sud); 2° fer de Magde-sprung dans le Harz; 3° fer suédois de Dannemora.

	1.	2.	3.
Fer.....	98,904	98,963	98,775
Carbone.....	0,411	0,400	0,843
Silicium.....	0,084	0,014	0,118
Manganèse.....	0,043	0,303	0,054
Cuivre.....	—	0,320	0,068
Phosphore.....	0,101	—	—

Le fer doux a la propriété de ne pas devenir cassant et de pouvoir encore être forgé, lorsqu'après l'avoir fait rougir on le refroidit en le plongeant dans l'eau froide. Il est beaucoup plus mou que les fontes blanches et gris clair, et il peut être facilement limé et travaillé avec le ciseau, la machine à raboter, etc. Le fer ductile fond beaucoup plus difficilement que le fer brut; à la chaleur blanche il devient mou, de telle sorte que deux morceaux peuvent être réunis en un seul à l'aide du marteau, d'un laminoir ou d'une presse. Cette propriété que possède le fer de *se souder à lui-même* se présente également pour d'autres métaux : le platine, le palladium, le potassium et le sodium. — Le fer ductile obtenu par l'affinage au charbon de bois ou par le puddlage renferme toujours plus ou moins de substances étrangères. S'il contient du soufre, de l'arsenic ou du cuivre, il se réduit en fragments, lorsqu'on le forge au rouge, et il est alors qualifié par l'épithète de *cassant à chaud*; la présence du silicium rend le fer dur et fragile (*cassant à froid et à chaud*); s'il renferme du phosphore, il est *cassant à froid*, c'est-à-dire qu'on peut bien le travailler lorsqu'il est rouge, mais lorsqu'il s'est refroidi, il se brise dès qu'on le courbe. La présence du calcium dans le fer ductile enlève à celui-ci la propriété de se souder à lui-même. Pour ce qui concerne le choix du fer ductile destiné aux différents usages auxquels ce métal est appliqué, nous dirons que le fer dur cristallin doit être préféré dans tous les cas où il s'agit de résister au frottement, comme, par exemple, pour les parties les plus extérieures des cercles de roues, pour les champignons des rails, et en outre pour les objets qui, après avoir été polis, doivent se maintenir dans cet état d'une manière durable. Le fer fibreux et tenace est au contraire très-convenable, pour des pièces de machines, pour la semelle des rails, pour les chaînes et les ancrés, et d'une manière générale, pour les objets dont la qualité principale doit être l'aptitude à supporter des charges et à résister au choc.

### c. ACIER.

L'acier se distingue du fer brut et du fer ductile par sa richesse en carbone, du fer brut par la propriété qu'il possède de se souder à lui-même et du fer ductile par sa fusibilité. En ce qui concerne la richesse en carbone, il tient le milieu entre le fer brut et le fer ductile. Dans l'état actuel de la question relative à la constitution de l'acier, on ne peut pas dire avec certitude si l'azote, dont la présence a été signalée

idernèment dans de nombreuses espèces d'acier, est un élément essentiel de ce métal.

**Fabrication de l'acier.** — L'acier peut être préparé :

*a.* Directement avec les minerais de fer, sous forme d'*acier naturel* :

1° Par réduction des minerais dans le feu de charbon de bois d'un foyer alimenté par une soufflerie (par la méthode catalane) : dans ce cas l'acier se présente sous forme de loupes non fondues (acier naturel);

2° Par chauffage au rouge des minerais avec du charbon sans fusion (acier de cémentation naturelle);

3° Par fusion des minerais avec du charbon dans des creusets : on obtient alors l'acier sous forme d'une masse fluide (acier fondu naturel);

*b.* Par décarburation partielle de la fonte, sous forme d'*acier d'affinage* :

4° Par affinage dans des foyers au charbon de bois (acier d'affinage au feu de charbon de bois);

5° Par affinage au charbon de terre ou au gaz, dans les fourneaux à réverbère (acier puddlé ou acier d'affinage au four à réverbère);

6° Par insufflation d'air dans la fonte liquide (acier *Bessemer*);

7° Par chauffage au rouge de la fonte avec des substances décarburantes et sans fusion (acier de *Turner*);

8° Par fusion de la fonte avec des substances décarburantes (acier fondu de fonte; si les substances décarburantes sont des minerais de fer, on nomme l'acier obtenu, acier de minerai);

9° Par traitement de la fonte en fusion au moyen du nitrate de sodium (acier de *Heaton*; acier de *Hargreaves*);

*c.* Par carburation du fer ductile, sous forme d'*acier de carburation* :

10° Par chauffage au rouge avec du charbon, sans fusion (acier de cémentation ordinaire);

11° Par fusion avec du charbon (acier fondu de fer doux);

*d.* Par la combinaison des procédés *b* et *c*, sous forme d'*acier de fusion* :

12° Par fusion de la fonte et du fer doux.

L'acier autrefois préparé *directement* avec les minerais était appelé *acier à loupe* (*acier de massiau*), s'il avait été obtenu dans des foyers par fusion des minerais, et lorsqu'il avait été préparé dans des fourneaux bas fourneaux bleus, fourneaux à loupes), on lui donnait le nom d'*acier soufflé*. L'acier *indien* ou *wootz* est encore aujourd'hui fabriqué directement avec des minerais. Le procédé de préparation directe de l'acier, indiqué par *Chenot* il y a quelques années, ne constitue point en réalité une méthode directe, mais bien un procédé par carburation du fer doux : en effet, dans cette méthode, des minerais purs et riches sont transformés au moyen de gaz réducteurs en fer spongieux, qui est ensuite plongé dans l'huile et chauffé au rouge. Les méthodes de *Gurtl* et de *Liebermeister* pour la préparation directe de l'acier avec des minerais sont analogues à celle de *Chenot*.

Il existe plusieurs sortes d'acier qui se distinguent par la méthode employée pour leur préparation :

**I. Acier d'affinage.**— L'*acier d'affinage*, obtenu par décarburation partielle de la fonte, comprend les variétés suivantes :

1. *Acier d'affinage au feu de charbon de bois (acier brut, acier naturel acier de forge)*. Pour le fabriquer, on se sert principalement d'une fonte préparée avec le fer spathique (fonte aciéreuse); cette fonte, dont l'extraction se fait le plus souvent au charbon de bois et quelquefois aussi au coke, s'obtient en grandes quantités, sous forme de fonte miroitante, de fonte poreuse et de floss à fleurs, dans la Styrie, la Carinthie, la Carniole et le Tyrol, ainsi que dans la forêt de Thuringe (à Schmalkalden et à Suhl) et dans le royaume de Prusse à Arnsberg et à Coblenz (dans le pays de Siegen). Cependant on peut aussi préparer de l'acier d'affinage avec la fonte grise ordinaire, mais le produit ainsi obtenu n'est pas d'aussi bonne qualité. Le feu nécessaire pour la fabrication de l'acier d'affinage offre, dans ce qu'il a d'essentiel, la disposition d'un feu d'affinerie; toutefois l'affinage de l'acier se distingue de l'affinage du fer, parce qu'on cherche à produire l'affinement de la fonte en opérant *au-dessous* du vent de la tuyère, tandis que dans l'affinage du fer, la fonte doit toujours être maintenue *devant* ou *au-dessus* du vent, de cette façon le carbone n'est brûlé que graduellement et l'ouvrier peut interrompre facilement l'opération dès que l'acier est affiné.

2. *Acier d'affinage au four à réverbère ou acier puddlé*. La préparation de l'acier puddlé avec des espèces de fontes très-différentes par le puddlage à la houille constitue pour la fabrication de l'acier un progrès généralement reconnu; l'acier ainsi obtenu, dont le prix est très-peu élevé, est employé pour la confection des bandages des roues de locomotives et de wagons et d'autres objets volumineux et lourds. L'acier puddlé est surtout important comme matière propre à la fabrication de l'acier fondu.

L'acier de forge de Styrie et de Carinthie est, il est vrai, beaucoup plus cher que l'acier puddlé, mais il ne peut pas être remplacé pour certains usages déterminés, comme pour la fabrication des instruments tranchants, des épées, des scies, des plumes et des limes. On se sert généralement de plus en plus de l'acier puddlé, pour les usages auxquels on employait autrefois le fer ductile au charbon de bois.

3. *Acier Bessemer*. L'emploi d'un courant d'air atmosphérique pour décarburer la fonte liquide, dans le but de préparer de l'acier directement avec celle-ci, forme la base du procédé de *Henry Bessemer* (1855), à l'aide duquel on fabrique à Sheffield l'*acier dit de Bessemer (Bessemer steel)*. S'il est vrai que lors de la conversion de la fonte en acier dans le foyer au charbon de bois ou dans le four à puddler, l'air agit par son oxygène pour produire la décarburation du fer brut, on doit aussi reconnaître qu'il n'exerce son action que sur la surface extérieure de particules métalliques plus ou moins volumineuses et que par conséquent l'opération ne marche que lentement; en outre, la température n'est pas suffisamment élevée pour maintenir à l'état liquide l'acier produit, lequel

est beaucoup moins fusible que la fonte. C'est pour cela que par l'affinage on obtient toujours l'acier sous forme d'une masse pâteuse, dont on cherche à détruire le défaut d'homogénéité par une fusion ultérieure. *Bessemer*, au contraire, pousse une grande quantité d'air dans de la fonte en fusion très-chaude et il termine ainsi, en un temps extrêmement court, la décarburation de la fonte et sa conversion en acier. Dans cette méthode la température s'élève par suite de la combustion du carbone, d'une

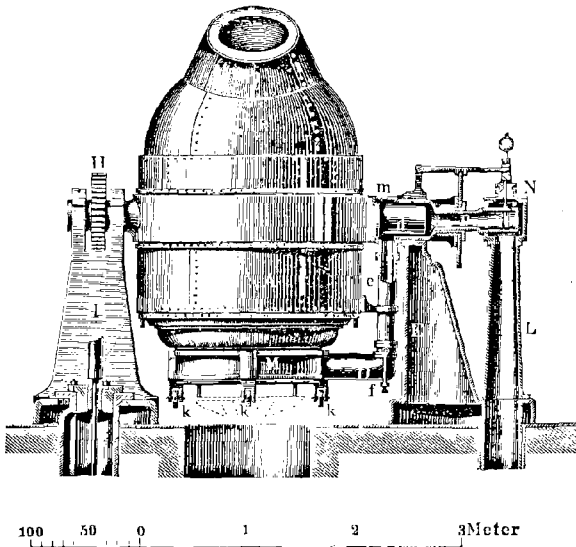


Fig. 24.

petite quantité de fer et des substances étrangères renfermées dans le fer brut (silicium, aluminium, phosphore, etc.), de telle sorte que, lorsque la décarburation est achevée, l'acier qui en résulte reste encore à l'état liquide (circonstance importante au point de vue économique) et peut être immédiatement coulé dans des moules.

On se sert pour la préparation de l'acier *Bessemer*, d'un petit fourneau à cuve haut de 60 à 80 centimètres ou bien d'une cornue de tôle ovoïde et enduite intérieurement d'argile réfractaire; dans cette cornue on peut introduire de l'air à une forte pression au moyen de cinq tubes d'argile réfractaire de 1 centimètre de diamètre, qui pénètrent dans l'appareil à une hauteur d'environ 6 centimètres au-dessus du fond. En un point correspondant à la moitié de la hauteur du fourneau se trouve un orifice par lequel on introduit le fer brut au sortir du haut-fourneau; du côté opposé il existe au niveau du fond une autre ouverture bouchée avec de l'argile, et par laquelle on peut faire écouler l'acier. L'appareil *Bessemer* ou le *convertisseur* (*converter*) présente encore une autre disposi-

tion : il se termine supérieurement par une sorte de col légèrement incliné et muni d'une ouverture par laquelle on fait écouler le métal fondu, en renversant l'appareil au moyen d'un mécanisme particulier (fig. 21); l'air est amené dans les tubes d'argile par le tuyau D. Aussitôt que l'on fait arriver l'air et que le convertisseur a été rempli à peu près à moitié avec de la fonte liquide, il se produit une vive ébullition du métal accompagnée de flammes et d'étincelles (ce qui semble tenir à ce que du fer incomplètement décarburé et du fer chargé d'oxyde intimement mélangé sont agités ensemble). Suivant la durée de l'action (10 à 15 minutes), il se forme de l'acier ou du fer ductile. Maintenant, même dans le cas où de l'acier (ou métal de *Bessemer*) doit être fabriqué, on paraît préférer produire la décarburation presque complète de la fonte, c'est-à-dire la pousser assez loin pour avoir du fer ductile, que l'on mélange ensuite avec une certaine quantité de fonte blanche (fonte miroitante) fondue. D'après le procédé *suédois*, on ne pousse la décarburation que jusqu'à ce qu'il se soit formé de l'acier. On fabrique avec le métal de *Bessemer* de la tôle pour chaudières à vapeur, des bandages de roues, des essieux de voitures, des rails, des canons et des objets lourds et durs. L'acier Bessemer paraît moins convenable pour les outils, tels que tarières, ciseaux, instruments de tour, limes, etc., et surtout dans les cas où il importe que les outils conservent leur tranchant d'une manière durable. De l'Angleterre le procédé Bessemer s'est répandu depuis 1862 en Suède, en France, dans la confédération du Nord, dans l'Allemagne du Sud, en Autriche, en Russie et en Italie. Dans l'Amérique du Nord on a aussi commencé en 1866 à appliquer la méthode de *Bessemer*. D'après une évaluation faite à l'occasion de l'exposition de Paris en 1867, les quantités suivantes d'acier Bessemer sont produites chaque année (cette évaluation montre en même temps combien est grand le bénéfice que recueille l'inventeur *Bessemer*, auquel les usines payent un droit de 1 franc 25 centimes par 50 kilogrammes) :

	Nombre d'usines.	Convertisseurs par usine.	Produit par semaine.
Angleterre.....	15	50	6,000,000 kilogr.
Prusse.....	6	22	1,160,000 —
France.....	6	12	880,000 —
Autriche.....	6	14	650,000 —
Suède.....	7	15	530,000 —

La fabrique d'acier Bessemer établie à Seraing (Belgique) produirait par semaine environ 60,000 kilogr. d'acier. Dans l'Italie inférieure il existe deux usines à acier Bessemer. Il résulte des évaluations précédentes que la quantité d'acier Bessemer, qui peut être produite en Europe, atteint presque le chiffre de 475,000,000 de kilogr., bien que la production réelle de 1869 n'ait pas dépassé 300,000,000 de kilogr., parmi lesquels 70 0/0 environ doivent être attribués à l'Angleterre.

4. *Acier d'Uchatius et acier de Martin*. A l'acier Bessemer se rattache

l'acier (*acier d'Uchatius*) préparé en 1856 par le colonel *Uchatius*; cet acier se fabrique directement avec la fonte de la manière suivante : on mélange de la poudre de fer spathique avec de la fonte préparée avec du fer magnétique, on fond le mélange dans un creuset de graphite et l'on coule l'acier obtenu sous forme de lingots.

D'après la modification proposée il y a quelques années par *E. Martin*, modification qui donne l'*acier de Martin* dont on a beaucoup parlé dans ces derniers temps, la fusion n'est pas pratiquée dans des creusets, mais sur la sole excavée d'un four à réverbère à l'aide d'un régénérateur de *Siemens* avec chauffage au gaz. Une partie du fer brut est fondue et dans certaines parties du bain qui se trouve au-dessous de la couche de scories on introduit du fer ductile, jusqu'à ce que l'essai d'un échantillon indique que toute la masse a acquis la ductilité du fer doux. Par l'addition d'une certaine quantité de fonte, la masse est ensuite transformée en acier. L'acier de *Martin* est une sorte d'acier fondu, et il est employé pour la fabrication des rails, des bandages et surtout des canons de fusil. On obtient l'acier de *Tanner* (1853) ou fonte malléable, en chauffant au rouge de la fonte blanche avec des corps oxydants (peroxyde de fer, peroxyde de manganèse, oxyde de zinc).

5. *Acier de Heaton*. D'après le procédé de *Heaton* (avec lequel sont identiques en principe le procédé de *Hargreaves* et une nouvelle méthode de préparation de l'acier indiquée par *Bessemer*, 1869), la fonte est affinée avec du salpêtre de soude. Par cette méthode non-seulement la fonte est décarburée, mais encore le phosphore et le soufre sont expulsés dans la scorie sous forme de phosphate et de sulfate. L'introduction de l'*affinage au salpêtre* dans l'industrie du fer semble vouloir prendre une grande importance.

II. **Acier de carburation.** — La deuxième espèce d'acier importante est l'*acier de carburation* (acier de cémentation), qui se prépare avec le fer ductile que l'on chauffe au rouge sans interruption en présence de substances carbonées renfermant en même temps de l'azote. Pour produire un bon acier cémenté, il est nécessaire d'employer du fer de bonne qualité, comme celui que fournissent la Suède (celui de *Dannemora*) et l'Oural. Le fer de Suède préparé avec du fer magnétique et du fer oligiste est apporté en grande quantité en France et en Angleterre pour y être transformé en acier cémenté, parce que le fer anglais, même le meilleur, ne convient que pour la fabrication des aciers ordinaires. L'acier cémenté (et depuis quelque temps l'acier *Bessemer*) est la matière principale employée pour la fabrication de l'acier anglais fondu, fabrication dont le siège est à *Sheffield*.

Le procédé de préparation de l'acier cémenté est le suivant : les barres de fer sont rangées par lits avec la poudre carbonifère (cément) dans des caisses en briques, K, K (fig. 22), qui peuvent être fermées hermétiquement. Deux de ces caisses sont placées dans un four, que l'on alimente avec de la houille ou du bois (rarement) et que l'on chauffe au rouge sans



interruption pendant six jours; au bout de ce temps on laisse refroidir le four et l'on retire les barres de fer transformées en acier. Un four contient 15,000-17,500 kilogr. de fer. Les ciments doivent renfermer les substances nécessaires pour la production de cyanures alcalins, ou bien con-

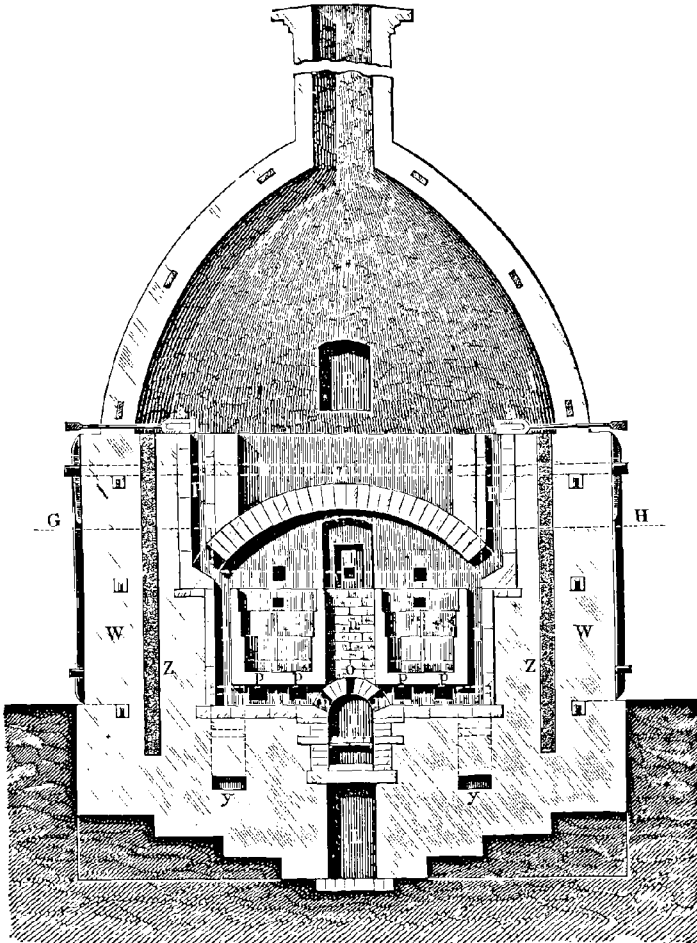


Fig. 22.

tenir tout formé un cyanure métallique, comme par exemple le cyanure de baryum, parce que des recherches récentes semblent démontrer que le cyanogène (CAz) doit être regardé comme la source du carbone dans la formation de l'acier cémenté. L'acier brut obtenu par cémentation est après l'opération cassant et ordinairement recouvert d'ampoules (d'où son nom d'*acier poule* ou d'*acier boursoufflé*).

**Acier corroyé.** — L'acier d'affinage de même que l'acier cémenté n'étant pas parfaitement homogènes ne peuvent pas, pour cette raison, être immédiatement mis en œuvre, ils doivent auparavant être rendus homogènes par le *corroyage* ou *raffinage*. Le corroyage s'effectue de la manière suivante : on étire l'acier brut en barres minces et plates, on chauffe celles-ci au rouge, puis on les plonge dans l'eau froide; on réunit plusieurs de ces barres en un faisceau (en une trousse), on chauffe celui-ci au blanc et l'on allonge de nouveau les barres sous le marteau ou entre les cylindres d'un laminoir. L'acier corroyé porte le nom d'*acier à ciseaux* parce qu'il est employé pour la fabrication des ciseaux à tondre les brebis et les draps. Le corroyage convient mieux pour l'acier de forge que pour l'acier cémenté, pour le raffinage duquel la fusion est préférable.

**Acier fondu.** — L'*acier fondu*, dont l'industrie moderne a tiré un parti si important pour la fabrication d'une foule d'objets (canons, cloches, bandages de roues de locomotives et de wagons, essieux et autres parties de locomotives, ancres, canons de fusil, tiges de pompe et outils), se pré-

pare en fondant de l'acier d'affinage (au feu de charbon de bois ou au four à réverbère), de l'acier *Martin*, de l'acier *Bessemer* ou de l'acier cémenté. En ayant soin de choisir convenablement la matière à fondre, on peut obtenir un acier fondu ayant les propriétés désirées.

La fusion de l'acier a lieu dans des creusets en terre réfractaire (sans soufflerie) chauffés avec un feu de coke rouge (fig. 23) ou à l'aide de houille brûlant avec flamme dans un four à réverbère construit comme un four de verrerie (fig. 24), ou enfin au moyen d'un régénérateur de *Siemens* avec chauffage

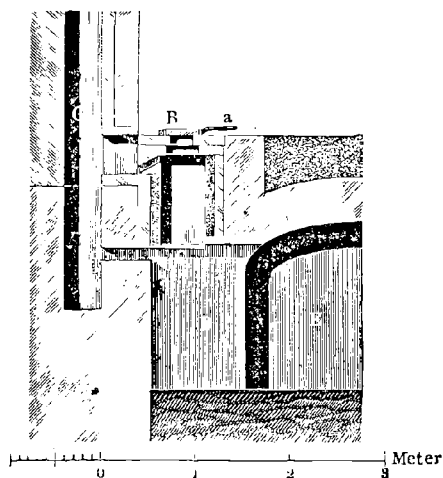


Fig. 23.

au gaz (fig. 25). L'acier fondu est coulé sous forme de barres dans des moules en fer. Après le refroidissement les barres d'acier sont de nouveau chauffées au rouge, puis allongées à l'aide du marteau ou du laminoir; le métal ainsi préparé se nomme alors *acier fondu raffiné*. Celui-ci est beaucoup meilleur que l'acier préparé avec le même fer, mais par corroyage de l'acier cémenté brut. En Prusse la fabrication a pour centre principal le bassin houiller, et la fabrique la plus importante de ce pays et même de toute l'Europe est celle de *Fr. Krupp*, à Essen, dans laquelle l'acier puddlé est la principale matière soumise à la fu-

sion<sup>1</sup>. Si l'on considère les excellentes qualités de l'acier fondu et la facilité avec laquelle on peut, à l'aide du moulage, donner à ce métal (le meilleur de tous, eu égard à la solidité, la ténacité, l'élasticité et la dureté) la forme désirée, on ne tarde pas à s'apercevoir qu'un vaste champ est

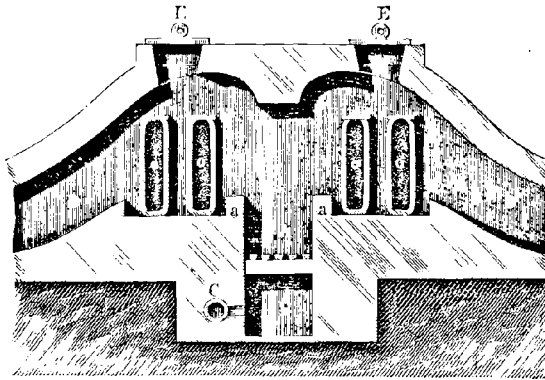


Fig. 24.

ouvert aux applications de l'acier fondu et qu'un élément d'une valeur inappréciable est offert à l'art des constructions mécaniques.

**III. Acier de fonte et de fer ductile.** — On prépare une troisième espèce d'acier en fondant ensemble de la fonte (de la fonte miroitante) et du fer ductile. La ténacité et la dureté de l'acier ainsi obtenu, de même que sa plus ou moins grande facilité à se souder à lui-même, dépendent de la quantité du fer ductile ajouté; cet acier était exposé au Champ-de-Mars en 1867, dans la section italienne, sous le nom d'*acier de Glisenti*. A un certain point de vue l'acier Martin doit être rapproché de cette espèce.

**Trempe en paquet.** — Il est souvent suffisant pour certains usages industriels de se servir de fer mou converti en acier seulement à sa surface. On nomme cette opération la *trempe en paquet* (cémentation incomplète), elle s'effectue de la manière suivante : on nettoie la surface de l'objet avec de l'émeri, on l'enveloppe dans une poudre carbonifère (cément : voyez page 40) et on le chauffe au rouge dans un fourneau à vent ordinaire sans soufflerie. On transforme le fer en acier à la surface, en le couvrant lorsqu'il est rouge avec de la poudre de prussiate jaune de potasse; ou bien avec un mélange d'argile et de borax en poudre.

<sup>1</sup> En 1864, la fabrique d'acier fondu de *Krupp* a produit avec 6,600 ouvriers 27,000,000 de kilogr. d'acier fondu. Il y a dans la fabrique 363 machines à vapeur (avec une force de 3,160 chevaux) et 34 marteaux à vapeur. En janvier 1866, l'établissement occupait plus de 8,000 ouvriers. La production en 1865 s'éleva à 50,000,000 de kilogrammes d'acier fondu, et celle de 1866 à environ 60,000,000. Le canon d'acier fondu de *Krupp* exposé à Paris au Champ-de-Mars en 1867 pesait 50,000 kilogr. La fabrique d'acier fondu de Bochum avait exposé entre autres une cloche pesant près de 15,000 kilogr., ainsi qu'un intéressant objet d'acier fondu consistant en 22 roues de wagons adhérentes entre elles et formant au seul morceau.

**Propriétés de l'acier.** — L'acier est de couleur blanc-gris clair, il n'est pas doué d'un très-grand éclat, sa cassure est grenue et homogène, et d'un grain d'autant plus serré qu'il est meilleur. La texture grenue de l'acier est caractéristique; de l'acier mou de bonne qualité n'offre jamais la structure si grossièrement granuleuse de la fonte grise, ni la structure fibreuse du fer doux. L'acier trempé ressemble par sa cassure à l'argent le plus fin, et c'est à peine si à l'œil nu on peut distinguer les grains. Lors-

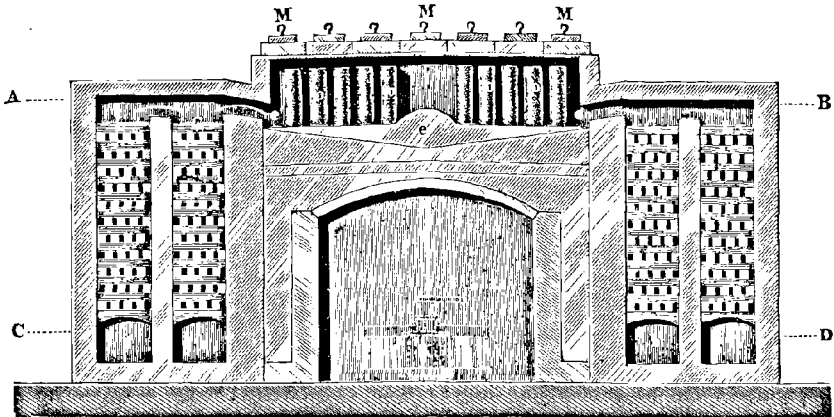


Fig. 25.

qu'il est rouge, il peut, comme le fer ductile, être coupé et sondé; seulement il faut agir avec précaution, afin d'éviter une décarburation. Il est en outre fusible comme la fonte, de telle sorte qu'il réunit les avantages de celle-ci à ceux du fer doux. En plongeant de l'acier mou dans de l'acide chlorhydrique ou de l'azotique étendu, sa structure est mise en évidence; ce moyen peut être employé pour juger et pour comparer la qualité de l'acier. Son poids spécifique varie entre 7,62 et 7,81. Il diminue lorsqu'on le trempe (il descend par exemple de 7,92 à 7,65). La proportion du carbone est comprise entre 0,6 et 1,9 0/0. La solidité et la dureté de l'acier sont proportionnelles à la richesse en carbone. L'acier ne contient pas de graphite. La souplesse et l'élasticité, que possède à un haut degré l'acier de bonne qualité, augmentent avec la dureté. Refroidi brusquement lorsqu'il est rouge, l'acier devient plus dur et plus cassant, de telle sorte qu'il raje le verre et qu'il résiste à la lime. Un morceau d'acier poli chauffé graduellement prend peu à peu différentes colorations (couleurs de recuit). Lorsqu'on soumet l'acier à l'action de la chaleur, il se forme à sa surface une mince couche d'oxyde, qui offre les couleurs que nous remarquons à la surface d'une bulle de savon ou sur une goutte d'huile que nous versons sur de l'eau; nous aurons l'occasion de revenir sur ce sujet à propos de la *métallochromie*. On nomme *recuit* l'opération qui a pour but de produire cette coloration.

Pour se faire une idée exacte de la température et du degré de dureté qui lui correspond, on se sert des couleurs de recuit. Comme il est assez difficile de chauffer uniformément un morceau d'acier, on emploie quelquefois dans ce but des bains métalliques. On se sert de différents alliages d'étain et de plomb que l'on chauffe jusqu'à leur point de fusion. L'acier dur comme du verre est maintenu plongé dans le métal fondu, jusqu'à ce qu'il ait acquis la température du bain métallique. Le tableau suivant donne la composition des bains que l'expérience a montrés comme étant les plus convenables pour le recuit des instruments tranchants :

NOM DES INSTRUMENTS.	BAIN MÉTALLIQUE.		POINT de FUSION.	COULEUR DE RECUI.
	Pb.	Sn.		
Lancettes.....	7	4	220°	A peine jaune pâle.
Rasoirs.....	8	4	228°	Du jaune pâle au jaune paille.
Canifs.....	8 1/2	4	232°	Jaune-paille.
Ciseaux.....	14	4	254°	Brun.
Haches, fers de rabots, couteaux de table....	19	4	265°	Pourpre.
Epées, ressorts de mon- tres.....	48	4	288°	Bleu clair.
Poignards, tarières, scies fines.....	50	2	292°	Bleu foncé.
Scies à main et scies à guichet.....	dans l'huile de lin bouillante.		316°	Bleu-noir <sup>1</sup> .

L'acier conserve d'autant plus de dureté, mais aussi d'autant plus de fragilité que la température à laquelle on le chauffe est plus basse.

On ne saurait méconnaître que des substances autres que le charbon peuvent aussi transformer le fer en acier ; le durcissement du fer à l'aide du borax indique que le carbone pourrait être remplacé par le bore, qui appartient au groupe du carbone, peut-être aussi par le silicium. Il est en outre positif que, indépendamment du carbone, des métaux étrangers peuvent communiquer à l'acier les propriétés qui le caractérisent : ainsi l'acier de tungstène, que l'on prépare depuis quelques années, notamment en Styrie, doit ses excellentes qualités, qui consistent surtout en une grande dureté et une grande ténacité, à la présence de petites quantités de tungstène.

<sup>1</sup> En général, on donne la couleur *jaune* aux instruments qui doivent rester très-durs, par conséquent à tous ceux qui servent pour le travail du fer et des pierres dures, puis aux rasoirs, aux instruments de chirurgie, aux burins, aux poinçons, aux filières ; la couleur *rouge-pourpre* aux outils pour travailler le bois ; on communique la couleur *violette* ou *bleu foncé* aux objets qui doivent en même temps posséder de l'élasticité, comme les ressorts de montre, les lances, les faux, les faucilles, les scies à main et les scies à guichet.

**Acier damassé.** — L'*acier damassé* est une espèce renommée qui sert pour la fabrication des lames damasquinées, dont la matière première est tirée de Caboul dans l'Afghanistan; lorsqu'on attaque la surface de cet acier avec un acide, il s'y produit des veines inégales (damas); la fusion ne détruit pas cette propriété. On a cherché à expliquer celle-ci en admettant que le carbone est combiné avec le fer de diverses manières et que ces différentes combinaisons du carbone se séparent suivant leur tendance plus ou moins grande à cristalliser. Cet acier (aussi nommé *wootz*) est fabriqué dans les Indes orientales par les indigènes de la manière suivante: la fonte, préparée par un procédé très imparfait, est, après avoir été réduite en fragments, mélangée avec 10 0/0 de bois de *Cassia auriculata* coupé très-menu, le mélange est ensuite introduit dans des creusets, puis convert avec des feuilles d'*Asclepius gigantea*; les creusets sont lutés avec de l'argile humide, puis chauffés dans un fourneau à une température aussi élevée que possible pendant environ 2 heures et demie. L'acier ainsi obtenu (qui renferme de l'aluminium) est encore chauffé une fois avant d'être forgé.

**Composition de l'acier.** — Les analyses suivantes peuvent servir pour donner une idée de la composition de quelques espèces d'acier:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Fer. ....	97,91	98,154	98,602	98,75	99,01	99,12	99,351
Carbone.. { C $\beta$ } { C $\gamma$ }	1,19	{ 1,730 0,010	1,380 traces.	1,02 0,15	{ 0,41 0,08 }	1,87	0,532
Silicium.....	0,03	0,202	0,006	0,04	—	0,10	0,032
Soufre.....	traces.	0,003	—	—	—	—	0,001
Phosphore.....	—	—	traces.	—	—	—	0,001
Manganèse.....	—	—	0,012	—	—	—	—
Cuivre.....	0,37	—	—	—	—	—	—
	100,00	100,000	100,000	100,00	99,50	101,99	99,911

1. Acier corroyé raffiné de Siegen, 2. Acier fondu de Schmalkalden, 3. Acier puddlé, 4. Canon d'acier fondu de Russie, 5. Acier cémenté d'Elberfeld, 6. Acier cémenté anglais, 7. Acier de *Krupp*.

**Gravure sur acier.** — Pour la gravure sur acier (*sidéographie*), on se sert de plaques d'acier fondu dont on décarburé la surface, afin de pouvoir la graver et que l'on convertit de nouveau en acier après la gravure. Une plaque de ce genre est employée comme matrice pour préparer des poinçons, qui servent à transporter à volonté la gravure sur d'autres plaques. Les poinçons sont faits avec un cylindre d'acier fondu, qui doit avoir une surface assez grande pour que celle-ci couvre exactement la plaque. Le cylindre est décarburé à sa surface et ensuite pressé contre la matrice; le dessin apparaît alors en relief sur le poinçon. Celui-ci est ensuite trempé et il peut maintenant servir pour transporter le dessin sur cuivre ou sur une plaque d'acier ramollie. Au lieu de graver la plaque, on peut l'attaquer avec des mordants: on dessine comme à l'ordinaire, on attaque le dessin tracé sur l'acier à l'aide d'un liquide corrosif, tel que l'acide azoti-

que, l'azotate d'argent ou le sulfate de cuivre. Une dissolution de 2 parties d'iode et de 5 parties d'iodure de potassium dans 40 parties d'eau constitue un excellent mordant.

**État actuel de l'industrie de l'acier.** — Les expositions internationales de Londres (1851 et 1862) et de Paris (1855 et 1867) ont montré les progrès énormes réalisés par l'industrie de l'acier depuis un quart de siècle. Les résultats vraiment dignes d'admiration peuvent être résumés de la manière suivante :

1° Dans la fabrication actuelle de l'acier, ce qu'il y a de remarquable c'est l'effort que l'on fait à peu près généralement pour produire abondamment et à bon marché cet acier qui, par suite de sa ténacité et de sa dureté plus grandes, peut être employé avec avantage comme succédané du fer doux et du bronze dans la fabrication des gros objets, mais qui ne peut pas être appliqué de la même manière à la confection des objets délicats. A cet égard il suffit de rappeler les canons, les rails, les cloches, les arbres pour bateaux à vapeur, etc., dont on fabrique déjà avec l'acier des quantités assez grandes. On a renoncé à l'acier de qualité supérieure, de là le développement croissant de la fabrication de l'acier puddlé aux dépens de la préparation de l'acier naturel, de là aussi dans la fabrication de l'acier fondu, qui convient principalement pour produire un acier de texture homogène, l'introduction de méthodes reposant sur l'emploi direct de la fonte (d'après les procédés de *Bessemer*, de *Heaton*, de *Hargreaves*, de *Martin* et de *Uchatius*) et même de minerais de fer (d'après les méthodes de *Chenot*, de *Liebermeister* et de *Gurtl*).

2° L'industrie de l'acier a trouvé dans l'acier fondu pour machines une nouvelle matière extrêmement précieuse, qui, préparée à un prix proportionnellement peu élevé, peut être appliquée à des usages pour lesquels on n'employait autrefois que le fer ductile. A cette catégorie appartiennent l'acier fondu pour machines fabriqué par *Krupp*, l'acier Bessemer, ainsi que des espèces d'acier (comme l'acier Martin) que l'on prépare en fondant ensemble de la fonte ou du fer doux avec de l'oxyde de fer. Il semble que l'acier soit destiné à remplacer le fer doux dans la construction des machines, ainsi que l'acier dur plus riche en carbone ou l'acier à outils, en tant qu'il s'agit d'articles n'ayant pas besoin d'être trempés. Cette révolution, qui donne à l'industrie de l'acier un caractère tout nouveau, est déjà très-avancée et elle prend tous les jours un développement plus grand.

La production annuelle de l'acier en Europe peut être évaluée (1870) à 314,250,000 kilogrammes ainsi répartis :

## MÉTALLURGIE CHIMIQUE, ALLIAGES, ETC.

Grande-Bretagne.....	115,000,000	kilogr.
France.....	67,500,000	—
Belgique.....	6,250,000	—
Allemagne du Nord.....	56,000,000	—
Autriche.....	45,000,000	—
Suède.....	12,500,000	—
Russie.....	7,500,000	—
Italie.....	3,750,000	—
Espagne.....	750,000	—
	<hr/>	
	314,250,000	kilogr.

Des 56,000,000 de kilogr. d'acier que produit l'Allemagne du Nord 49,900,000 (environ) appartiennent aux anciennes provinces prussiennes et se répartissent de la manière suivante :

Westphalie.....	39,000,000	kilogr.
Provinces rhénanes.....	9,700,000	—
Silésie.....	900,000	—
Saxe.....	400,000	—
	<hr/>	
	49,900,000	kilogr.

Dans les 67,500,000 que produit la France, on compte :

Acier naturel et acier puddlé.....	18,000,000	kilogr.
Acier cimenté.....	7,500,000	—
Acier fondu.....	9,000,000	—
Acier Bessemer.....	33,000,000	—
	<hr/>	
	67,500,000	kilogr.

## PRÉPARATIONS DE FER.

**Sulfate de fer.** — Le *sulfate de fer* (vitriol vert, couperose verte, sulfate de protoxyde de fer, ferrosulfate;  $\text{FeSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$ ) se rencontre dans le commerce sous forme de cristaux verdâtres, qui possèdent une saveur astringente analogue à celle de l'encre, qui s'effleurissent facilement à l'air et qui s'y recouvrent d'une poudre jaune (sulfate de peroxyde de fer basique) en laquelle ils finissent par se transformer entièrement. 100 parties de sulfate de fer cristallisé (chimiquement pur) renferment :

26,10 parties	de protoxyde de fer,
29,90 —	d'acide sulfurique,
44,00 —	d'eau.

**Préparation du sulfate de fer.** — *a.* Comme produit accessoire de la fabrication de l'alun. Les substances employées pour la fabrication de l'alun (mines d'alun) renfermant toujours de la *pyrite* ( $\text{FeS}^2$ ), sous forme de fer sulfuré blanc ou de fer sulfuré jaune, qui en s'effleurissant et sous l'influence du grillage se transforme en sulfate de protoxyde de fer et en peroxyde de fer, on obtient très-fréquemment le vitriol vert comme produit accessoire de la fabrication de l'alun, en évaporant les eaux noires



ferrugineuses, qu'on laisse ensuite cristalliser. Dans quelques localités, comme à Goslar dans le Hartz, on extrait d'abord le sulfate de fer en évaporant le liquide que l'on a obtenu par lixiviation du fer sulfuré effleuré, et l'on ajoute à la solution qui reste une combinaison de potasse ou d'ammoniaque, afin d'en extraire de l'alun.

*b. Avec les pyrites des mines de houille et de lignite.* On extrait le sulfate de fer des dépôts de houille et de lignite, dans lesquels se trouvent fréquemment en grande quantité du fer sulfuré et de la pyrite magnétique, qui se transforment facilement en sulfate de fer et en acide sulfurique : dans ce but, on étend le minerai dans une fosse rendue étanche avec de l'argile et on l'y abandonne pendant un an. La fosse est en pente d'un côté, et de ce côté se trouve un réservoir également étanche. Lorsqu'il pleut sur la matière contenue dans la fosse, l'eau dissout le sulfate de fer formé et coule dans le réservoir, qui contient de la ferraille afin de transformer le peroxyde de fer en oxydole et de saturer l'acide sulfurique libre. Du réservoir on fait passer à l'aide d'une pompe la dissolution dans une chaudière, où celle-ci est évaporée à cristallisation. — Dans les localités où le soufre peut être préparé avantageusement par distillation des pyrites de fer, on se sert pour la fabrication du sulfate de fer des pyrites distillées, qu'on soumet à la lixiviation après les avoir laissées s'effleurir. Il est évident que la pureté du sulfate est altérée par la présence d'éléments étrangers provenant des minerais employés pour la fabrication.

*c. Avec le fer et l'acide sulfurique.* On prépare quelquefois le vitriol en traitant de la ferraille par l'acide des chambres ou l'acide sulfurique qui a déjà servi pour la purification du pétrole brut.

Dans les endroits où les conditions locales le permettent on prépare souvent à très bon marché le sulfate de fer en faisant bouillir avec de l'acide sulfurique des scories d'affinerie et de puddlage préalablement bocardées.

*d. Avec le fer spathique et l'acide sulfurique.* Dans les localités où le fer spathique (carbonate de protoxyde fer,  $\text{FeCO}_3$ ) se rencontre à l'état pur, on peut se servir de ce corps pour la préparation du vitriol vert : dans ce but, on dissout le minéral dans l'acide sulfurique et l'on évapore la solution à cristallisation.

La solution de sulfate de fer obtenue en grand par l'une ou l'autre des méthodes précédentes est versée dans des cristallisoirs contenant ordinairement des baguettes de bois ou des brins de paille. Les cristaux qui se sont déposés sur les baguettes constituent ce qu'on appelle le *vitriol en grappes*. Les cristaux qui se trouvent sur le fond et sur les parois, les *tables*, sont moins bien formés.

Il existe dans le commerce une espèce de vitriol presque brun-noir, dont la pureté est altérée par différents sels métalliques ; on le désigne sous le nom de *vitriol noir* et on le prépare quelquefois dans les usines en colorant en noir le vitriol vert avec une infusion de feuilles d'aune ou de noix de galle.

**Usages du sulfate de fer.** — Le sulfate de fer est surtout employé comme désinfectant ; il sert aussi dans la teinture en noir, parce que son protoxyde se change facilement en peroxyde, et dans cet état il est transformé en tannate de peroxyde de fer par l'acide tannique contenu dans les noix de galle, l'écorce de chêne, le quercitron, le bois jaune, le fustet, etc. ; on l'emploie en outre pour la préparation de l'encre, pour désoxyder l'indigo (préparation de la cuve à froid), pour purifier le gaz d'éclairage, pour précipiter l'or de ses dissolutions, pour préparer le bleu de Berlin et pour la teinture en bleu, pour fabriquer l'acide sulfurique fumant et pour beaucoup d'autres usages.

**Minium de fer.** — Le *minium de fer*, qui, il y a quelque temps, a été recommandé pour la peinture en bâtiments comme succédané du minium ordinaire, se compose de peroxyde de fer et d'argile et se présente sous forme d'une poudre fine de couleur brun-rouge foncé. Un minium de fer hollandais contenait :

Peroxyde de fer.....	85,57
Argile.....	8,48
Eau.....	6,00
	<hr/>
	100,00

Le minium de fer est beaucoup plus avantageux pour la peinture en bâtiments que le minium de plomb. Les prix d'une peinture au minium de fer et d'une peinture au minium de plomb sont entre eux comme 20 est à 39. La fabrique de *Schloer et Leroux*, à Hellziehen, dans le Palatinat supérieur (Bavière), produit du minium de fer d'une excellente qualité.

**Prussiate jaune de potasse.** — Le *prussiate jaune de potasse* (ferrocyanure de potassium, cyanoferrure de potassium, prussiate de potasse et de fer,  $K^4FeCy^6 + 3H^2O$ ) est un corps extrêmement important au point de vue industriel. Le prussiate de potasse cristallise en gros prismes de couleur jaune-citron pâle, inaltérables à l'air et non vénéneux ; il a une saveur sucrée un peu amère, il se dissout dans 4 parties d'eau froide et 2 parties d'eau bouillante, mais il est insoluble dans l'alcool ; 100 parties de ce sel renferment :

37,03 de potassium,	} Cyanogène,
17,04 de carbone...	
19,89 d'azote.....	
13,25 de fer,	
12,79 d'eau.	

A la température de l'eau bouillante les cristaux perdent leur eau.

En grand on prépare le prussiate de potasse en chauffant au rouge dans des vases de fer avec du carbonate de potassium du charbon azoté, comme celui qui provient de la corne, des sabots, du sang, des débris de laine, des rognures de cuir. On prend pour 100 parties de carbonate de potassium, 75 parties de charbon, ou d'après *Runge* 400 parties de charbon

de corne pour 100 parties de carbonate de potassium et 10 parties de limaille de fer. La fusion des matières brutes s'effectue dans des vases de fer clos (mouffles, poires), ou bien dans un fourneau à réverbère. Le moufle ou la poire (fig. 26) est une chaudière *a* ovoïde ou pyriforme dont le diamètre est égal à 1<sup>m</sup>,20 suivant la longueur et à 0<sup>m</sup>,8 suivant la largeur; ses parois ont 12 à 13 centimètres d'épaisseur. A la partie antérieure se trouve une ouverture de 27 centimètres de diamètre munie d'un col court un peu évasé en dehors; la partie postérieure est munie d'un tourillon en forme de pyramide triangulaire et de 27 à 30 centimètres de longueur. Le moufle est scellé dans un fourneau de manière à avoir une position un peu inclinée (de telle sorte que le tourillon occupe une position un peu plus basse que l'ouverture); le ventre se trouve libre dans le fourneau et il est liché en dessous et en dessus par la flamme qui s'élève de la grille *b*. La fumée s'échappe par *e*. L'ouverture *g* laissée dans le mur et à travers laquelle on pénètre dans le moufle est fermée à l'aide d'une plaque de fer *m*; les gaz, qui s'échappent du moufle et qui ne trouvent aucun obstacle s'opposant à leur sortie par la cheminée, peuvent cependant se dégager par cette ouverture. Dans la chaudière *i*, qui se trouve au-dessus du moufle, on évapore la lessive. Comme ces mouffles sont percés très-promptement, leur emploi est très-coûteux. En tournant le moufle dans le fourneau, de manière à ce que l'endroit percé se trouve en dessus, et en bouchant celui-ci avec de l'argile, on peut encore se servir de l'appareil pendant quelque temps. Cependant ces vases sont maintenant remplacés presque partout par des chaudières de fonte, qui forment la sole d'un fourneau à réverbère. La chaudière ou la capsule *a* (fig. 27) a 10 centimètres d'épaisseur, son diamètre est égal à 1-1,8 mètre et son bord a environ 10 centimètres de hauteur. Sur la grille *b* on jette le combustible, dont la flamme privée d'air arrive dans le foyer de fusion en passant par-dessus le pont de chauffe *g*, et après avoir traversé l'échappement *c* situé un peu plus bas se dirige dans la cheminée *e*, si l'on ne préfère pas conduire d'abord les gaz de la combustion sous une ou deux chaudières évaporatoires. La masse noire obtenue, appelée le métal, en termes

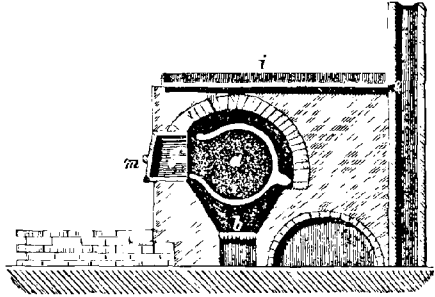


Fig. 26.

Fig. 27. A technical cross-section diagram of a reverberatory furnace. It shows a large, shallow, bowl-shaped vessel (the capsule) resting on a brick furnace. A fire grate (b) is located at the front. A bridge of fire (g) is positioned above the vessel. A chimney (e) is on the right side. The furnace is built on a foundation.

Fig. 27.

Fig. 27. A technical cross-section diagram of a reverberatory furnace. It shows a large, shallow, bowl-shaped vessel (the capsule) resting on a brick furnace. A fire grate (b) is located at the front. A bridge of fire (g) is positioned above the vessel. A chimney (e) is on the right side. The furnace is built on a foundation.

d'atelier, est épuisée par l'eau bouillante, et le liquide qui en résulte laisse déposer par le refroidissement du prussiate de potasse que l'on purifie par une nouvelle cristallisation. Les résidus épuisés sont employés comme engrais.

La théorie de la formation du prussiate de potasse est la suivante : Du carbonate de potassium, du sulfate de potassium, du charbon azoté et du fer sont en présence. Par l'action du charbon il se forme du potassium et du sulfure de potassium. Ce dernier cède son soufre au fer et forme du sulfure de fer, tandis que le potassium provoque la combinaison de l'azote et du carbone, et le produit de l'union de ces deux corps, le cyanogène, s'unit au potassium pour former du cyanure de potassium. Lorsqu'on lessive avec de l'eau la masse noire calcinée, le cyanure de potassium et le sulfure de fer se décomposent mutuellement, et il se forme du prussiate de potasse et du sulfure de potassium, qui reste en dissolution dans l'eau mère. D'après *Emil Meyer* (1868), il est plus avantageux de choisir pour la transformation du cyanogène en ferrocyanogène une autre combinaison de fer que le sulfure. Il recommande dans ce but le carbonate de fer. Du reste, le ferrocyanure de potassium cristallise beaucoup plus complètement et est beaucoup plus pur en employant des dissolutions exemptes de sulfure de potassium. *V. Liebig* a montré que dans la masse noire calcinée, il n'y a que du cyanure de potassium et du fer, mais pas de prussiate de potasse. Ce n'est que par l'action de l'eau ou de l'air humide que ce dernier sel prend naissance. Fréquemment on ajoute au mélange à calciner du cuir, du sang desséché, etc., non carbonisés; cette pratique a l'avantage de produire de l'ammoniaque qui donne lieu à la formation de cyanure de potassium. D'après *P. Havrez* (de Verviers), le suint de la laine est une matière très-convenable pour la préparation du prussiate jaune de potasse; en effet, cette substance contient non-seulement de la potasse, mais encore une certaine quantité d'azote, et en outre elle fournit un combustible. 100 kilogr. de suint contiennent 40 kilogr. de carbonate de potassium, 1 ou 2 kilogr. de cyanure de potassium et plus de 50 kilogr. de carbures d'hydrogène, dont la puissance calorifique est égale à 40 kilogr. de houille.

On a aussi cherché à produire du cyanure de potassium en faisant agir l'ammoniaque sur du carbonate de potassium chauffé au rouge, et l'on a également tenté dans le même but l'emploi de l'azote de l'air atmosphérique. Cette dernière méthode consiste à chauffer au rouge-blanc pendant 10 heures du charbon de bois pulvérisé contenant 30 0/0 de carbonate de potassium, puis à faire passer de l'air à travers ce charbon, qui est renfermé dans de larges cylindres en argile maintenus verticalement. Le charbon incandescent est ensuite mélangé avec du fer spathique, puis lessivé. Cependant il ne semble pas que ce nouveau procédé puisse, pour le moment, être substitué à l'ancien. La préparation du cyanure de baryum avec l'azote atmosphérique, suivie de la transformation du produit en prussiate de potasse, paraît avoir plus d'avenir, parce que l'expé-

rience a montré que la baryte provoque beaucoup plus facilement que la potasse l'union du carbone et de l'azote pour former du cyanogène. D'après le procédé de *Gélis* (1861), on prépare le prussiate de potasse en faisant agir l'un sur l'autre le *sulfure de carbone* et le *sulfure d'ammonium* ; avec du sulfure de potassium on transforme le sulfocarbonate ainsi obtenu en sulfocyanure de potassium, dont la formation est accompagnée d'un dégagement de sulfure d'ammonium et d'hydrogène sulfuré. Enfin le sulfocyanure de potassium est converti en prussiate de potasse (et en sulfure de fer) par calcination avec du fer. D'après une méthode décrite dernièrement par *H. Fleck*, la fabrication du prussiate de potasse peut être effectuée en faisant agir un mélange de *sulfate d'ammonium*, de soufre et de charbon sur du sulfure de potassium en fusion, qui se transforme d'abord en sulfocyanure de potassium. La moitié de l'azote employé sous forme de sulfate d'ammonium reste à l'état de cyanogène dans la masse fondue, tandis que l'autre moitié se dégage sous forme de sulfure d'ammonium, qui peut être de nouveau converti en sulfate d'ammonium. Le sulfocyanure de potassium se change en présence du fer métallique en cyanure de potassium et en sulfure de fer ; et celui-ci sert à son tour pour provoquer la formation du prussiate de potasse dans la solution de la masse fondue.

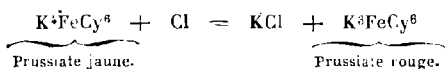
**Usages du prussiate jaune de potasse.** — Le prussiate jaune de potasse sert dans l'industrie pour préparer le prussiate rouge, le bleu de Berlin, le cyanure de potassium ; on l'emploie dans la teinture pour produire le bleu et le rouge-brun ; il sert également pour transformer à sa surface le fer en acier (trempe en paquet). Depuis environ vingt ans il est aussi employé pour la fabrication de la poudre à tirer dite américaine ou blanche et de certaines espèces de poudres de mine.

**Prussiate rouge de potasse.** — Le *prussiate rouge de potasse* (ferri-cyanure de potassium, cyanoferride de potassium,  $K^3FeCy^6$ ) ou sel de Gmelin est également un corps fréquemment employé en teinture. Ce sel cristallise en beaux prismes rouges anhydres, qui se dissolvent dans 4 parties d'eau. Il se compose pour 100 parties de :

35,59 de potassium,	
21,63 de carbone. . .	} Cyanogène,
25,54 d'azote. . . . .	
17,29 de fer.	

On le prépare en faisant passer un courant de chlore gazeux dans une dissolution de prussiate jaune de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus d'oxyde de fer, et l'on évapore la liqueur à cristallisation ; on peut aussi opérer par voie sèche et exposer à l'action du chlore gazeux du prussiate jaune de potasse en poudre fine que l'on a soin d'agiter fréquemment, et que dans ce but on peut placer dans un vase qui tourne lentement autour de son axe et dans lequel on fait arriver le chlore gazeux. Aussitôt que l'on s'aperçoit que le chlore passe à travers la masse sans être absorbé, l'opération doit être interrompue et la poudre enlevée à l'action du chlore. On dissout alors dans aussi peu d'eau que possible, le prussiate

rouge cristallise, tandis que le chlorure de potassium reste en dissolution :



D'après *E. Reichardt* (1869), le chlore peut être remplacé avec succès par le brome. Le prussiate rouge de potasse est surtout employé pour teindre en bleu les étoffes de laine et (mêlé avec une lessive de soude ou de potasse) comme rongeur (liqueur de Mercer) dans l'impression des indiennes.

**Cyanure de potassium.** — Le *cyanure de potassium* (KCy) est fréquemment employé dans la dorure galvanique et comme corps réducteur. En outre, on s'en sert souvent depuis quelque temps pour la préparation du *grenat soluble* (isopurpurate de potassium) avec l'acide picrique. Dès que cette combinaison sera préparée en grand et à bon marché, il faut s'attendre à la voir appliquer à des usages encore plus nombreux. Pour préparer le cyanure de potassium, on chauffe dans un creuset de porcelaine du prussiate jaune de potasse desséché, tant qu'il se dégage de l'azote. Du carbure de fer se sépare au fond du creuset et l'on décante le cyanure de potassium qui surnage ( $\text{K}^+\text{FeCy}^6 = 4\text{KC}y + \text{FeC}^2 + 2\text{Az}$ ). Avec 10 parties de prussiate jaune de potasse on obtient 7 parties de cyanure de potassium. Il a été dit page 15 que du cyanure de potassium se forme lors du traitement des minerais dans le haut-fourneau. D'après la méthode de *Liebig*, on chauffe 1 molécule de prussiate jaune de potasse avec 1 molécule de carbonate de la même base. On obtient ainsi avec 10 parties de prussiate 8,8 parties de cyanure de potassium, qui est mélangé avec 2,2 parties de cyanate de potassium. Pour les usages industriels un mélange de cyanure de potassium et de cyanure de sodium est beaucoup plus économique. On prépare ce mélange en fondant ensemble 8 parties de prussiate jaune de potasse sec avec 2 parties de carbonate de sodium également sec. La masse fond très-promptement et le fer se sépare complètement et facilement de la masse fluide. Le cyanure ainsi obtenu se décompose moins facilement à l'air que le cyanure de potassium et il peut être préparé à une température beaucoup plus basse.

**Bleu de Berlin, bleu de Paris, ferrocyanure ferrique.** — On distingue trois sortes de bleus de Berlin, qui diffèrent les uns des autres par leur mode de préparation et leur composition, ce sont : le *bleu de Berlin neutre*, le *bleu de Berlin basique* et un *mélange* de ceux-ci.

a. Le *bleu de Berlin neutre* (bleu de Paris, bleu d'Erlangen, bleu de Hambourg) s'obtient en versant une solution de prussiate jaune de potasse dans une dissolution de perchlorure de fer ou d'un sel d'oxyde ferrique. Il se forme un précipité d'un bleu magnifique, très-volumineux, qui ne peut être lavé que difficilement et qui renferme toujours une petite quantité de prussiate jaune de potasse, qu'il est impossible d'éliminer par le lavage.

b. Le *bleu de Berlin basique* prend naissance lorsqu'on précipite du

prussiate jaune de potasse avec une solution de protoxyde de fer; il se forme un précipité blanc de cyanure de fer, qui devient bleu sous l'influence de l'air ou des agents oxydants. Ce changement de coloration se produit de la manière suivante : une partie du cyanure de fer s'oxyde, une autre partie s'empare du cyanogène devenu libre et se transforme ainsi en cyanide, qui s'unit à la portion de cyanure non altérée pour former du bleu de Berlin, auquel se trouve mélangé du peroxyde de fer. On prétend que le bleu de Berlin basique se distingue du bleu de Berlin neutre parce qu'il est soluble dans l'eau. Cette assertion est inexacte, en tant que la solubilité de cette combinaison est occasionnée par le prussiate jaune qu'elle renferme.

c. Comme dans les fabriques on n'emploie jamais un sel de protoxyde ou de peroxyde de fer pur, mais un sel de protoxyde renfermant du peroxyde, il en résulte que le précipité consiste d'abord en un mélange de bleu de Berlin neutre et de cyanure de fer blanc, qui se transforme ultérieurement en bleu de Berlin basique. Par conséquent le bleu de Berlin du commerce est toujours un *mélange en proportions variables de bleu de Berlin neutre et de bleu de Berlin basique*. On emploie généralement comme sel de protoxyde de fer une solution de vitriol vert qui doit être complètement exempt de cuivre, parce que les sels de ce dernier métal donnent avec le prussiate de potasse un précipité brun-chocolat.

**Ancien procédé de préparation du bleu de Berlin.** — D'après l'ancien procédé, on dissout le sulfate de fer et l'alun dans de l'eau de pluie ou de rivière bouillante, on clarifie le liquide par décantation et, lorsqu'il est encore chaud, on le verse, tant qu'il se forme un précipité, dans la solution bouillante de prussiate de potasse, que l'on a soin d'agiter continuellement. On décante le liquide qui surnage le précipité et on le remplace par de l'eau fraîche, on laisse de nouveau reposer, et ainsi de suite jusqu'à ce que tout le sulfate de potassium soit éliminé. On porte le précipité sur un filtre en toile pour le faire égoutter et on le soumet à une opération ayant pour but de foncer sa teinte. Pour cela on chauffe à l'ébullition le précipité suspendu dans l'eau, on ajoute de l'acide azotique, on fait bouillir encore quelques minutes, on verse le tout dans une cuve et l'on ajoute de l'acide sulfurique anglais. Au bout de quelques jours on lave le précipité devenu bleu, on le dessèche un peu à l'air, on le comprime et on le divise en petits pains prismatiques quadrangulaires, que l'on dessèche d'abord dans une étuve faiblement chauffée, puis dans un milieu chauffé à environ 80°. Comme après la dessiccation le bleu de Berlin ne peut être ramené qu'avec une grande difficulté à l'état de division extrême qu'il avait étant fraîchement précipité, on le livre aussi au commerce sous forme de pâte (*bleu de Berlin en pâte*). L'alumine qui se trouve dans le bleu de Berlin est intimement mélangée avec le bleu et en augmente la quantité, mais sans nuire à l'intensité de la couleur. Si de grandes quantités d'alumine sont mélangées au bleu de Berlin, sa couleur devient naturellement moins foncée et il se nomme alors *bleu minéral*.

bien que l'on comprenne aussi sous cette dénomination le cuivre carbonaté bleu (azurite) réduit en poudre ou bien l'oxyde de cuivre obtenu par précipitation du chlorure ou de l'azotate de cuivre et rendu impur par de la chaux.

**Nouvelles méthodes de préparation du bleu de Berlin.** — Les nouvelles méthodes à l'aide desquelles on peut préparer le bleu de Berlin sont les suivantes : 1° Cette méthode repose sur l'emploi du chlore à l'état d'eau régale pour décomposer le précipité blanc préparé comme on sait au moyen du prussiate jaune de potasse et du sulfate de fer. Ce dernier sel doit être le plus possible exempt de peroxyde. En outre, la solution de prussiate de potasse doit être encore bouillante, afin d'éviter le plus possible l'oxydation du précipité et son bleuissement prématuré, conséquence de l'oxydation. C'est pourquoi il faut filtrer le précipité blanc immédiatement et aussi rapidement que possible. Le bleu produit par l'action oxydante du chlore, de l'acide azotique, etc., sur le précipité blanc possède seul l'intensité de coloration voulue, tandis que le précipité devenu bleu au contact de l'air donne toujours une couleur peu riche, même s'il a été débarrassé par digestion avec de l'acide chlorhydrique de l'hydrate de protoxyde de fer qu'il renfermait. Le lavage et la dessiccation se font comme à l'ordinaire. 2° Dans un autre procédé on produit le bleuissement du précipité blanc au moyen de perchlorure de fer (ou de sulfate de peroxyde de fer), qui alors se transforme en protochlorure (ou en sulfate de protoxyde), qui sert ensuite à la place du sulfate de protoxyde de fer pour produire le précipité blanc. 3° Une autre méthode est basée sur l'emploi d'une dissolution de perchlorure de manganèse ( $Mn^2Cl^6$ ) pour produire le bleuissement du précipité blanc. Les raisons qui peuvent faire préférer cette méthode à une autre dépendent uniquement de circonstances locales. Comme la valeur commerciale des minerais de manganèse dépend de leur richesse en peroxyde de manganèse et comme en outre les minerais ordinaires contiennent généralement une assez grande quantité de sesquioxyde de manganèse, qui peut être éliminé à froid par l'acide chlorhydrique, on pourrait élever la valeur commerciale des minerais de manganèse en les faisant digérer dans l'acide chlorhydrique et en même temps se procurer pour la fabrication du bleu de Berlin un réactif propre à produire le bleuissement. Une dissolution d'acide chromique (ordinairement un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique) peut aussi être employée pour bleuir le précipité blanc; cependant cette méthode ne peut aussi être recommandée que dans certaines conditions, parce que le sel de chrome qui se forme est en général difficile à utiliser.

**Bleu de Turnbull.** — Si l'on mélange une solution de prussiate rouge de potasse avec une solution de sulfate de protoxyde de fer, dont la quantité n'est pas suffisante pour produire la décomposition complète du prussiate rouge de potasse, on obtient le précipité connu en Angleterre sous le nom de *bleu de Turnbull*, qui se compose essentiellement de  $Fe^2Cy^3$ ,  $\frac{2}{3}FeCy$  et qui contient aussi du prussiate jaune combiné chimiquement.



**Bleu de Berlin préparé avec le gaz de houille.** — Il y a quelques années *Mallet et Gautier-Bouchard* ont essayé avec succès de préparer le bleu de Berlin avec les *produits secondaires de la fabrication du gaz de houille*, par exemple avec l'eau ammoniacale, ainsi qu'avec le mélange de *Laming* employé pour la purification du gaz, et avec la chaux qui a servi à purifier le gaz de houille. Cette *chaux de gaz* ne contient pas seulement du cyanure de calcium et du cyanure d'ammonium, elle renferme aussi une assez grande quantité d'ammoniaque libre. Pour extraire celle-ci séparément, on expose la chaux à l'action de la vapeur d'eau et on dirige l'ammoniaque qui se dégage dans de l'acide sulfurique. On lessive ce qui reste avec de l'eau. La lessive contient en dissolution les combinaisons du cyanogène, à l'aide desquelles on prépare le bleu de Berlin suivant la manière ordinaire. D'après les expériences de *Krofft*, 1,000 kilogr. de chaux de gaz traités suivant le procédé indiqué, donnent 12-15 kilogr. de bleu de Berlin et 13-20 kilogr. de sels ammoniacaux. *Phipson* avance qu'une tonne de charbon de Newcastle donnerait une quantité de cyanogène correspondant à 2,3-4 kilogr. de bleu de Berlin. Dans la fabrication du charbon animal on prépare aussi accessoirement du bleu de Berlin.

**Bleu de Berlin soluble.** — Comme le bleu de Berlin ordinaire, à cause de son insolubilité dans l'eau, ne peut être employé que comme couleur opaque, et comme en outre il ne se dissout qu'en présence du prussiate de potasse, la découverte de la solubilité du bleu de Berlin pur dans l'acide oxalique et de la possibilité de l'employer sous cette forme comme couleur transparente offre une grande importance pour l'industrie des couleurs. D'après le procédé indiqué par l'inventeur, il faut mettre le bleu de Berlin en digestion pendant 1-2 jours avec de l'acide chlorhydrique concentré ou avec de l'acide sulfurique que l'on étend avec une égale quantité d'eau après l'avoir mélangé avec le bleu de Berlin, puis enlever l'acide, laver complètement le bleu, le dessécher et le dissoudre dans l'acide oxalique. Les proportions suivantes sont celles qui sont les plus convenables pour obtenir une solution se conservant bien : 8 parties de bleu de Berlin traité par l'acide sulfurique, 1 partie d'acide oxalique et 256 parties d'eau. D'après d'autres indications, on obtient un bleu de Berlin complètement et facilement soluble dans l'eau, 1° en précipitant une solution aqueuse de *protoiodure de fer* avec du *prussiate jaune de potasse* ajouté en excès ; 2° en mélangeant une solution de perchlorure de fer dans l'alcool étheré avec une solution aqueuse de prussiate jaune de potasse.

Le bleu de Berlin pur est bleu foncé, il a un reflet cuivré, il est insoluble dans l'eau et l'alcool et il est décomposé par les solutions alcalines, les acides concentrés, ainsi que par la chaleur. Il est d'autant meilleur qu'il est plus léger et plus poreux. On l'emploie principalement dans la peinture à l'aquarelle et dans la peinture à la colle, et plus rarement dans la peinture à l'huile. Le bleu de Berlin trouve son application la plus importante dans la teinture de la laine et du coton et dans l'impression des tis-

sus. La teinte employée pour la soie, s'appelle *bleu Raymond*, du nom de son inventeur. Le *bleu de France* que l'on produit sur la soie est du bleu de Berlin préparé d'une manière particulière sans mordants ferrugineux, mais seulement avec l'acide ferrocyanhydrique (obtenu en traitant le ferrocyanure de potassium par l'acide sulfurique). Sous l'influence simultanée de l'ébullition et du contact de l'air l'acide donne du bleu de Berlin et de l'acide cyanhydrique est mis en liberté. Comme on l'a déjà dit, le bleu de Berlin contient souvent de l'alumine, en outre on mélange aussi avec les espèces inférieures et claires (avec le bleu minéral) du spath pesant et du sulfate de baryum précipité (blanc de baryte), du kaolin, du blanc de zinc et de la magnésie. Suivant les indications de *Pohl*, on rencontrerait dans le commerce le bleu de Berlin mélangé avec de l'amidon bleui avec de la teinture d'iode.

### COBALT.

(Co = 59 ; densité = 8,7.)

**Cobalt métallique.** — Le cobalt se rencontre dans la nature principalement sous forme d'*arséniure de cobalt* (*smaltine, cobalt arsénical*)  $\text{CoAs}^2$  (contenant 3-24 0/0 de cobalt et 0-35 0/0 de nickel) et de *sulfarséniure de cobalt* (*cobaltine, cobalt gris*)  $\text{CoAsS}$  (avec 30-34 0,0 de cobalt). On prépare maintenant en grand le *cobalt métallique* à Iserlohn et dans la fabrique de couleurs bleues de Pfannenstiel, près Aue (Saxe). Le cobalt possède une couleur gris d'acier, tirant sur le rougeâtre et un vif éclat métallique ; il se laisse bien polir, il peut être forgé et étiré, et il est plus dense que le fer. Il ne fond qu'à une température très-élevée. Il se dissout lentement dans les acides étendus, rapidement dans l'acide azotique et dans l'eau régale

**Couleurs de cobalt.** — Les minerais destinés à la préparation des couleurs de cobalt sont grillés afin d'oxyder le cobalt et de volatiliser le soufre et l'arsenic. Lorsqu'ils ont été grillés, les minerais de cobalt sont désignés sous le nom de *safré*. Suivant la pureté des minerais grillés, on distingue les safres ordinaires (OS), moyens (MS) et fins (ES et EFS). Ils consistent essentiellement en sesquioxyde et protoxyde de cobalt, arsenic, nickel, avec des traces d'oxyde de manganèse, d'oxyde de bismuth, etc. Les safres sont employés pour la préparation des *couleurs de cobalt*. En Suède, on obtient des safres en précipitant une solution de sulfate de protoxyde de cobalt avec une solution de carbonate de potassium. On prépare avec le safré : le *smalt*, le *bleu de cobalt*, le *cæruleum* et le *vert de Rinmann* (vert de cobalt, vert de Saxe), auquel se rattachent le *jaune de cobalt*, le *violet de cobalt* et le *bronze de cobalt*.

**Smalt.** — On sait que les verres sont colorés en bleu par les combinaisons du cobalt. Si l'on fond ensemble du safré (protoxyde de cobalt impur), de la silice et de la potasse, on obtient un verre bleu intense, qui à l'état de poudre fine est connu sous le nom de *smalt* ou de *couleur bleue*.

Le smalt a été découvert par le verrier bohémien *Christoph Schürer*, qui vivait au milieu du seizième siècle. Il vendit son secret aux Anglais, qui établirent des moulins à broyer et firent venir le cobalt de la Saxe. A la même époque onze moulins furent créés en Bohême. Mais toutes ces usines s'arrêtèrent lorsque l'électeur Jean I<sup>er</sup> défendit l'exportation du cobalt de la Saxe et qu'il établit lui-même la fabrique de couleurs qui existe encore à Schneeberg. Dans les fabriques de couleurs bleues on prépare le smalt en fondant un mélange de minerais de cobalt grillés, de sable quartzéux et de carbonate de potassium; le mélange est contenu dans un creuset que l'on chauffe dans un four de verrerie; le verre obtenu est refroidi brusquement aussitôt qu'il sort du four, ce qui le rend cassant et le fait se diviser en fragments. On écrase ensuite le verre avec un bocard, et à l'aide d'une meule on le réduit (après l'avoir mouillé) en une poudre fine. On abandonne cette poudre avec de l'eau dans des baquets; ce qui se dépose d'abord, constitue le *gros bleu* (bleu à poudrer), que l'on remet sous la meule ou qu'on livre au commerce. Dans le liquide trouble se déposent peu à peu la *couleur* (poudre grossière), l'*échel* et l'*échel clair*. En répétant la pulvérisation et le lavage, on obtient avec le smalt ordinaire des espèces diverses. La meilleure, c'est-à-dire l'espèce la plus riche en cobalt, se nomme le *bleu royal*. Il est singulier que la couleur bleu foncé du smalt soit produite par le protoxyde de cobalt, dont les sels (même le silicate de protoxyde de cobalt) possèdent une coloration rouge. Une série d'expériences exécutées par *R. Ludwig*, de Schwarzenfels (dans le gouvernement prussien de Fulda), a montré que la substance colorante du smalt est un silicate double de potassium et de protoxyde de cobalt, dans lequel l'oxygène de l'acide est à celui de la base comme 6 : 4. *Ludwig* trouva dans 100 parties :

	SMALT NORWÉGIEN.	SMALT ALLEMAND.	
	Couleur foncée.	Échel foncé.	Couleur pâle, grossière.
Silice.....	70,86	66,20	72,11
Protoxyde de cobalt.....	6,49	6,75	1,95
Potasse et soude.....	21,41	16,31	1,80
Alumine.....	0,43	8,64	20,04

Il y avait, en outre, de petites quantités de protoxyde de fer, de chaux, de protoxyde de nickel, d'acide arsénique, d'acide carbonique et d'eau. D'après *Oudemans junior*, un magnifique smalt analogue à l'outremer renfermait 5,7 0/0 de protoxyde de cobalt. Le carbonate de potassium employé pour la fabrication du smalt ne peut pas être remplacé par le carbonate de sodium, parce que les verres de cobalt et de soude ne sont jamais colorés en bleu pur.

*Speiss*. Comme le grillage des minerais de cobalt n'est pas poussé assez loin pour oxyder le nickel contenu dans les minerais, ce dernier fond dans le creuset et forme avec les autres métaux présents une masse, qui porte le nom de *speiss*. Celui-ci offre une couleur blanche tirant sur

le rougeâtre, il a un éclat métallique intense et une cassure finement granuleuse; il se compose pour 100 parties de :

40 à 56 0/0 de nickel,  
26 à 44 — d'arsenic;

Il contient, en outre, du cuivre, du fer, du bismuth, du soufre, etc. Un speiss provenant de l'Erzgebirge (Saxe) se composait, d'après une analyse exécutée par l'auteur (1870), des corps suivants :

Nickel.....	48,20
Cobalt.....	1,63
Bismuth.....	2,44
Fer.....	0,65
Cuivre.....	1,93
Arsenic.....	42,08
Soufre.....	3,07
	100,00

Le speiss est la matière la plus importante pour la préparation du *nickel*.

**Usages du smalt.** — On emploie le smalt pour azurer le papier, pour passer le linge au bleu, pour colorer en bleu le cristal et l'émail, etc. A cause de sa dureté il n'est pas très-convenable pour l'azurage du papier, car un papier azuré avec du smalt émousse facilement la plume. L'azurage au smalt a été dans ces derniers temps presque généralement remplacé par l'azurage à l'outremer artificiel.

**Bleu de cobalt.** — Le *bleu de cobalt* ou *bleu Thénard* ou de *Leithener*, est une couleur composée d'alumine et de protoxyde de cobalt (aluminat de protoxyde de cobalt), qui a été découverte une première fois par *Wenzel*, de Freiberg, puis une deuxième fois par *Gahn*, de Fahlun, et enfin une troisième par *Thénard*, de Paris, et par *Leithener*, de Vienne. Pour préparer le bleu de cobalt, on mélange une solution d'alun avec la solution d'un sel de protoxyde de cobalt, puis on précipite par le carbonate de sodium, ou bien on décompose immédiatement de l'aluminat de sodium avec du chlorure de cobalt. Le précipité, qui se compose d'hydrate d'alumine et d'hydrate de protoxyde de cobalt, est lavé, desséché, puis chauffé au rouge sans interruption. D'après *Louyet*, il faut mélanger l'hydrate d'alumine gélatineux (le plus avantageux est celui que l'on extrait de la kryolithe et de la bauxite) avec du phosphate et de l'arséniate de protoxyde de cobalt, et la couleur bleue doit prendre naissance dès que le mélange est exposé à la chaleur rouge. La présence de l'acide phosphorique ou de l'acide arsénique favorise réellement la combinaison de l'alumine avec le protoxyde de cobalt et augmente en même temps la beauté de la matière colorante. La couleur du bleu de cobalt est à la lumière du jour presque entièrement semblable à celle de l'outremer, mais à la lumière artificielle elle paraît violet sale, comme la plupart des couleurs de cobalt. Cette combinaison est inaltérable à l'air et au feu; on s'en sert dans la peinture à l'aquarelle, dans la peinture à l'huile et dans la peinture sur porcelaine.

**Cœruleum.** — Le *cœruleum* (cœline) est une nouvelle couleur bleu clair pour la peinture à l'huile et à l'aquarelle, qui est préparée en Angleterre et qui possède la précieuse propriété de ne pas paraître violette à la lumière des lampes. C'est un stannate de protoxyde de cobalt ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ) mélangé avec de l'acide stannique et du sulfate de calcium, et qui renferme 49,6 parties d'oxyde d'étain, 40,6 de protoxyde de cobalt et 31,8 de sulfate de calcium.

**Vert de Rinmann.** — Le *vert de Rinmann* (vert de zinc, vert de cobalt, vert de Saxe) est la combinaison verte correspondant au bleu de cobalt dans laquelle l'alumine est remplacée par de l'oxyde de zinc. Pour préparer cette couleur, on mélange une solution de sulfate de zinc avec une solution de protoxyde de cobalt, on précipite le mélange avec du carbonate de sodium, on lave le précipité, on le dessèche et on le calcine. Le vert de Rinmann se compose de 88 parties d'oxyde de zinc et de 12 d'oxyde de cobalt.

**Protoxyde de cobalt.** — Le *protoxyde de cobalt* (oxyde de cobalt) employé dans la peinture sur porcelaine et dans la peinture sur verre doit être distingué du smalt et du safre. Dans les fabriques de couleurs bleues et dans les fabriques de produits chimiques, on le prépare soit par voie sèche, soit par voie humide. On procède par la première voie en Angleterre et en Norvège, et par la seconde en Saxe et en Suède dans l'usine de Tunaberg. L'oxyde noir de cobalt du commerce ( $\text{RKO}$ ) se compose en majeure partie de sesquioxyde de cobalt pur ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) et on le prépare probablement en chauffant pendant longtemps au contact de l'air de l'hydrate de protoxyde ou du carbonate de protoxyde de cobalt. La plus grande portion du sesquioxyde de cobalt que l'on rencontre dans le commerce est préparée par voie humide comme produit secondaire dans les fabriques de nickel. On distingue l'hyperoxyde  $\text{RKO}$ , le phosphate de protoxyde hydraté  $\text{PKO}$ , l'arséniate de protoxyde hydraté  $\text{AKO}$ , le carbonate de protoxyde hydraté  $\text{KOH}$ . Le phosphate de protoxyde de cobalt (de la formule  $\text{Ph}^2\text{O}_5, 2\text{CoO}$ ) calciné est très-employé depuis quelque temps comme couleur violette pour l'impression des tapisseries et des tissus; on lui donne le nom de *violet de cobalt*. Le *tungstate de protoxyde de cobalt* (calciné) a été récemment recommandé comme couleur bleue.

**Protoxyde de cobalt chimiquement pur.** — Pour préparer le *protoxyde de cobalt* chimiquement pur, comme on doit quelquefois l'employer pour la fabrication de couleurs fines, on chauffe 1 partie de minéral de cobalt grillé et pulvérisé avec 2 parties de bisulfate de potassium, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfurique. La masse refroidie, qui consiste en sulfate de potassium, sulfate de protoxyde de cobalt et arséniate insolubles, est ensuite épuisée avec de l'eau, et la solution est mise en digestion avec un peu d'hydrate de protoxyde de cobalt pour éliminer le fer qui peut se trouver présent. La solution séparée par filtration de l'hydrate de protoxyde de fer mis en liberté, est précipitée par le carbonate de sodium et le précipité formé est lavé, puis calciné.

**Nitrite de cobalt et de potassium.** — Le *nitrite de cobalt et de potassium* ou *jaune de cobalt* a d'abord été préparé par *Fischer* de Breslau en mélangeant une solution de protoxyde de cobalt avec de l'azotite de cobalt. Il se présente sous forme d'un précipité jaune, cristallin, qui est presque insoluble dans l'eau. *Saint-Evre* a examiné ce corps jaune et il a fait remarquer qu'il convenait particulièrement pour la peinture à l'huile et pour la peinture à l'aquarelle, à cause de sa belle couleur, qui offre une analogie complète avec le *jaune indien* (euxanthate de magnésium), et de sa solidité en présence des agents oxydants et sulfurants. D'après *Saint-Evre*, pour préparer la combinaison jaune, on précipite de l'oxyde cobaltoso-potassique rouge-rose, en versant un léger excès de potasse dans de l'azotate de protoxyde de cobalt et de potassium, et l'on fait passer dans la bouillie ainsi obtenue un courant de bioxyde d'azote, ou plus simplement, d'après *Hayes*, on fait arriver des vapeurs d'acide hypoazotique dans une dissolution d'azotate de protoxyde de cobalt mélangée avec un peu de potasse, et tout le cobalt est transformé en jaune de cobalt. Comme l'azotite de cobalt et de potassium, même lorsqu'il est précipité dans des solutions impures de protoxyde de cobalt, est complètement exempt de nickel, de fer, etc., on doit aussi dans la peinture sur porcelaine et dans la peinture sur verre, le préférer à toutes les autres préparations de cobalt, s'il s'agit d'obtenir une nuance d'un bleu pur.

**Bronze de cobalt.** — Le *bronze de cobalt*, poudre formée d'écailles violettes, d'un brillant métallique et très-analogue au chlorure de chrome violet, est livré au commerce depuis quelque temps par la fabrique de couleurs bleues de Pfannenstiel, et il n'est autre chose que du phosphate de protoxyde de cobalt et d'ammonium.

## NICKEL.

(Ni = 59; densité = 8,97 à 9,26.)

**État naturel du nickel.** — Le nickel se rencontre dans les minerais suivants : dans le *nickel arsenical* NiAs (avec 44 0/0 Ni), le *nickel antimoné* NiSb (avec 31,4 0/0 Ni), le *nickel arsenical blanc*, NiAs<sup>2</sup> (avec 28,2 0/0 Ni), et surtout dans les variétés de speiss riches en nickel, dans le *nickel sulfuré* ou *pyrite capillaire* NiS (avec 64,8 /00 Ni) et dans le *nickel antimoné sulfuré* NiS<sup>2</sup> + Ni (Sb,AS<sup>2</sup>) (avec 26,8 0/0 Ni). A Rewdansk, dans l'Oural, on trouve du silicate d'hydrate de protoxyde de nickel (*rewdanskite*, avec 12,6 0/0 Ni), duquel on extrait le nickel. Le *fer sulfuré magnétique* et la *pyrite de fer* imprégnés des minerais précédents, servent aussi fréquemment pour l'extraction du nickel, et il en est de même des *speiss* des fabriques de couleurs bleues (voyez page 59) et de certains produits qui prennent naissance dans plusieurs opérations de la métallurgie du cuivre; ainsi, par exemple, le sulfate de nickel, qui à Mansfeld est un produit secondaire du traitement des *schistes cuivreux*. Dans plusieurs espèces de peroxyde de man-

ganèse on trouve ainsi du nickel et du cobalt <sup>1</sup>, ainsi que dans certains fers magnétiques (dans une espèce provenant de Pragaten dans le Tyrol *Th. Petersen* a trouvé 1,76 0/0 NiO).

**Extraction du nickel.** — Les combinaisons de nickel qui se trouvent à l'état pur dans le règne minéral ne servent que très-rarement pour la préparation du nickel, dans la plupart des cas les minerais de nickel sont mélangés avec d'autres minerais ou avec des substances terreuses, de telle sorte que la préparation proprement dite de ce métal est, comme l'extraction du cuivre, presque toujours précédée d'une fonte de concentration. Pour produire la concentration, on emploie pour les minerais, qui renferment le nickel à l'état de sulfure, du sulfure de fer, et pour ceux dans lesquels le nickel se trouve à côté de l'arsenic, c'est ce dernier corps qu'il faut choisir. Dans le premier cas le produit porte le nom de *matte* et dans le second celui de *speiss*. Avec ces produits nickélifères, auxquels se joint quelquefois aussi le cuivre noir, on prépare par voie sèche ou par voie humide, soit du nickel métallique, soit un alliage de celui-ci avec du cuivre.

L'extraction du nickel se partage par conséquent en deux phases :

I. La fonte de concentration, qui a pour but de rassembler le nickel du minerai dans

- a. une *matte*,
- b. un *speiss*, ou
- c. dans du cuivre noir.

II. La séparation du nickel (ou de l'alliage du nickel) du produit de la fonte de concentration, ce qui peut avoir lieu

- a. par voie sèche, ou
- b. par voie hydrométallurgique.

Depuis que l'on a reconnu qu'en préparant sous forme d'alliage de nickel et de cuivre le nickel destiné à la fabrication de l'argentan, on masquait précisément les propriétés les plus précieuses du nickel — sa couleur blanche, son aptitude à résister à l'action des agents chimiques — on préfère préparer le nickel pur.

**I. Fonte de concentration des minerais de nickel.** — La *fonte de concentration* des minerais de nickel, qui a pour but.

a. La formation d'une *matte*, est spécialement employée lorsque les minerais de nickel se rencontrent dans de la pyrite de fer et dans du fer sulfuré magnétique, et elle est basée sur les réactions suivantes : par la fusion du minerai de fer partiellement grillé avec du quartz ou des substances riches en silice, le peroxyde de fer, qui a pris naissance pendant le grillage, se transforme presque entièrement en scorie, tandis que le

<sup>1</sup> En Angleterre, on fabrique du nickel et du cobalt avec les résidus de la préparation du chlore au moyen du peroxyde de manganèse. D'après *Gerland*, 1 tonne de peroxyde de manganèse donne 2 kil. 5 de nickel et 5 kilog. de cobalt.

nickel également oxydé, qui est plus facilement réductible que le peroxyde de fer, passe à l'état métallique et se rassemble dans la matte formée aux dépens des sulfures métalliques non décomposés et des sulfates réduits. Si le minerai renferme en même temps du cuivre, celui-ci se concentre dans la matte encore plus facilement que le nickel. S'il se trouve trop de protoxyde de fer dans le minerai grillé, une partie de ce corps est convertie en fer par le contact du charbon, et ce métal est absorbé par la matte, ou bien il se sépare sous forme d'une loupe nickélique. En répétant le grillage et la fonte de la matte, opération pendant laquelle le protoxyde de fer passe dans la scorie, la proportion du fer devient de plus en plus petite. Le fer, dont la séparation occasionne de grandes difficultés lors de la fabrication du nickel métallique, peut être éliminé encore plus complètement en affinant dans un fourneau ou dans un foyer d'affinage la matte concentrée dans un fourneau à cuve, c'est-à-dire en lui faisant subir une fusion oxydante en présence de l'air d'une soufflerie. On obtient encore un meilleur résultat en concentrant la matte grillée dans un fourneau à réverbère avec du quartz, du spath pesant et du charbon ; il se forme alors du sulfure de baryum, qui, en donnant naissance à de la baryte, sulfure le nickel et le cuivre oxydés contenus dans le mélange de fusion, tandis que la baryte s'unit avec le quartz et le protoxyde de fer pour former une scorie facilement fusible. Dans l'établissement d'*Isabellenhütte* à Dillenburg (Nassau) le fer et le cuivre sulfurés, qui renferment en moyenne 7,5 0/0 de nickel, sont affinés de la manière suivante : le minerai est d'abord grillé sur des aires recouvertes d'une voûte, et après l'avoir cassé on le fond avec du coke dans un fourneau à manche sans ajouter de fondants (parce que les minerais contiennent une quantité suffisante de silice, d'alumine et de chaux) ; la *matte brute* ( $\alpha$ ) ainsi obtenue est grillée, puis fondue dans le même fourneau avec des scories, et l'on a de cette façon une *matte de concentration* ( $\beta$ ). Afin de diminuer la proportion du fer de cette matte, on l'affine dans un foyer ; mais il faut y laisser assez de soufre pour qu'elle reste cassante, ce qui est nécessaire à cause de la division qu'on doit lui faire subir ; la *matte de raffinage* ( $\gamma$ ) qui prend naissance dans cette dernière opération sert à préparer par voie humide le nickel ou l'alliage de nickel.

	( $\alpha$ )	( $\beta$ )	( $\gamma$ )
Nickel.....	19	24	35
Cuivre.....	13	39	43
Fer.....	35	12	2
Soufre.....	33	25	20
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	100	100	100

On procède d'une manière analogue à Klefva en Suède, dans l'usine *Aurorahütte* à Gladenbach dans le grand-duché de Hesse et à Varallo en Piémont.

*b* La fonte de concentration pour *speiss* trouve son application lors-



que le nickel est contenu dans les minerais à l'état d'arséniure, on l'emploie en outre pour les speiss qui se produisent quelquefois dans l'extraction du cuivre, de l'argent et du plomb, ainsi que pour certains produits métallurgiques ne contenant pas d'arsenic, par exemple pour les scories de cuivre nickélifères, et dans ce dernier cas on introduit de l'arsenic dans la matière (le plus souvent en ajoutant de la pyrite arsenicale  $\text{FeAs} + \text{FeS}^2$ , qui, lorsqu'on la chauffe seule, se dédouble en As et en  $2\text{FeS}$ ). Si l'on grille partiellement une combinaison essentiellement composée de nickel, de fer et d'arsenic, puis si l'on soumet le produit du grillage à une fusion réductrice et dissolvante, la plus grande partie du fer passe dans la scorie, tandis que le nickel oxydé se transforme en métal et les arséniates en arséniures métalliques (speiss) dans lesquels il se rassemble, parce qu'il a une affinité plus grande pour l'arsenic que pour le soufre. Si, dans la combinaison primitive, il y a en même temps du cuivre, celui-ci passe dans le speiss, mais il peut être obtenu à l'état de matte, si, outre la pyrite arsenicale, on ajoute dans le mélange de fusion du sulfure de fer, qui sulfure le cuivre présent. En répétant le grillage et la fusion dissolvante du speiss, que l'on accompagne quelquefois d'un affinage, on peut diminuer de plus en plus la proportion du fer, dans lequel cas l'emploi d'un fondant composé de spath pesant et de quartz offre un très-grand avantage. On fond pour speiss les minerais de nickel arsénifères, par exemple à Sangerhausen dans le Mansfeld, à Schladming en Styrie et à Birmingham (où l'on affine des minerais provenant de Dobschan, en Hongrie, et de l'Espagne), tandis que à Freiberg et dans le Hartz inférieur on concentre les speiss obtenus dans l'extraction du cuivre, de l'argent et du plomb; dans l'usine d'Altenau (Hartz supérieur) et à Joachimstahl en Bohême on fond pour speiss des produits métallurgiques ne contenant pas d'arsenic, par exemple des scories de cuivre nickélifères ou des résidus d'extraction de l'argent renfermant du nickel. Les speiss de nickel contiennent 40 — 55 % de nickel, 30 — 40 % d'arsenic, du soufre, du fer, du bismuth, du cuivre.

c. Fonte de concentration pour *cuivre noir*. Lorsque les minerais de cuivre sont très-peu riches en nickel, lors du raffinage, ce métal se rassemble dans les rosettes supérieures en quantité telle qu'il paraît avantageux de traiter celles-ci pour nickel. Wille a trouvé dans du cuivre raffiné, préparé avec le cuivre schisteux de Riechelsdorf (Hesse) :

13,6, 12,8, 2,9, 12,1, 7,8 % de nickel.

Dans les rosettes supérieures, le nickel se trouve quelquefois sous forme de cristaux de protoxyde de nickel.

**II. Préparation du nickel ou d'un alliage de cuivre et de nickel.** — La préparation, à l'aide du produit de la fonte de concentration, du *nickel métallique* ou d'un alliage de celui-ci avec le cuivre

a lieu soit *a.* par voie sèche, soit *b.* par voie hydrométallurgique.

*a. Extraction du nickel par voie sèche.* Les méthodes d'extraction du nickel par voie sèche, suivies jusqu'à présent, n'ont donné que des résultats peu satisfaisants. En répétant le grillage du speiss de nickel avec de la poudre de charbon et des copeaux de bois, comme l'a proposé *V. Gersdorf*, on obtient bien de l'oxyde de nickel, qui peut être réduit par le charbon et transformé en métal, mais l'oxyde de nickel renferme toujours de l'arséniate de nickel, et dans le nickel préparé avec cet oxyde il se trouve toujours de l'arsenic, qui rend le nickel et l'argentan cassants, et leur communique la propriété de se ternir promptement à l'air en prenant une couleur brune. De même le fer, qui accompagne toujours le nickel dans le speiss, ne peut pas être éliminé par la voie indiquée. Le procédé proposé par *II. Rose*, en 1863, donne de meilleurs résultats : d'après ce chimiste, on obtient du nickel exempt d'arsenic en chauffant avec du soufre le speiss réduit en poudre ; l'arsenic est alors volatilisé sous forme de sulfure et en même temps il se forme du sulfure de nickel. Si par hasard il reste encore de l'arsenic, on peut l'éliminer complètement en grillant le sulfure de nickel et en le chauffant de nouveau avec du soufre. Le sulfate de protoxyde de nickel, qui s'est formé pendant le grillage, abandonne son acide sulfurique, lorsqu'on le chauffe fortement au rouge. L'oxyde est réduit par le charbon. A Dillenbourg on a essayé de préparer un alliage de cuivre et de nickel avec la matte de raffinage (qui se compose de nickel, de cuivre, de fer et de soufre) ; dans ce but on grilla complètement la matte bocardée, puis dans un fourneau à réverbère on en chauffa au rouge 250 kilog. avec 225 kil. de carbonate de sodium, afin de rendre le soufre soluble en le transformant en sulfure de sodium. Le sulfure de sodium et le sulfate de sodium furent ensuite enlevés avec de l'eau.

*b. Extraction du nickel par voie humide.* La séparation hydrométallurgique du nickel est ordinairement précédée d'un grillage des minerais ou des produits métallurgiques nickélifères (speiss, mattes), afin de transformer le fer en oxyde soluble dans les acides, et le nickel, le cuivre et le cobalt en sulfates solubles dans l'eau ou en oxydes ou sels basiques solubles dans les acides (sulfurique, chlorhydrique). Au moyen d'un réactif convenable le nickel est précipité de la dissolution à l'état d'oxyde ou de sulfure, et avec le précipité on prépare du nickel métallique ou un alliage de cuivre et de nickel. L'extraction du nickel par voie humide se divise par conséquent en trois phases : 1<sup>o</sup> *préparation de la solution de nickel.* Lorsqu'on grille (avec ou sans addition de sulfate de fer) des mattes nickélifères, il se forme tout d'abord les sulfates des quatre métaux fer, cuivre, nickel et cobalt, qui se décomposent à mesure que l'on augmente la température, mais à des degrés différents, les sulfates de protoxyde et de peroxyde de fer se décomposent les premiers, tandis que le sulfate de protoxyde de cobalt est la combinaison dont la décomposition est la plus difficile. Avec de l'eau on peut extraire du produit du grillage la plus

grande partie du nickel et du cobalt, ainsi qu'une petite quantité de cuivre, tandis que le fer reste non dissous avec une partie du cuivre (et de petites quantités de cobalt et de nickel). Du résidu on peut extraire par les acides le protoxyde de cuivre et le protoxyde de nickel. Si l'on épuise immédiatement le produit du grillage avec de l'acide chlorhydrique, il se dissout plus d'oxyde de cuivre que d'oxyde de nickel ; du résidu on peut au moyen d'un acide concentré bouillant extraire de l'oxyde de nickel et de l'oxyde de fer. L'arsenic peut être éliminé des *speiss* et le nickel dissous de la manière suivante : on calcine le *speiss* grillé avec un mélange d'azotate et de carbonate de sodium, on élimine avec de l'eau l'arséniate de sodium formé, on traite le résidu par l'acide sulfurique et, en laissant le peroxyde de fer, on enlève les sulfates de nickel et de cobalt. D'après l'indication de *Wöhler*, on peut éliminer l'arsenic à l'état de sulfosel en fondant le *speiss* avec du sulfure de sodium et en lessivant la masse. 2° La précipitation du nickel de la dissolution se fait de différentes manières : ainsi, d'après *Stapff* (1858), on peut employer la craie, et à l'aide de cette substance séparer par précipitation fractionnée à des températures différentes d'abord le fer et l'arsenic et ensuite le cuivre, de telle sorte qu'il ne reste plus que du nickel dans la dissolution, de laquelle on précipite ce métal par un lait de chaux exempt de fer. D'après *Louyet* (1849), on emploie pour la précipitation du fer un peu de chlorure de chaux et de lait de chaux ; on sépare par filtration le précipité qui contient tout le fer et l'arsenic ; du liquide filtré acide on précipite par l'hydrogène sulfuré le bismuth, le plomb et le cuivre et l'on fait bouillir la liqueur filtrée avec du chlorure de chaux ; le cobalt est alors précipité sous forme de peroxyde, tandis que le nickel reste seul en dissolution. Pour obtenir de l'oxyde de cobalt pur, il faut opérer la précipitation avec le chlorure de chaux de manière à ce qu'il reste encore un peu de cobalt avec le nickel, parce que la présence du cobalt dans le nickel ne nuit pas à ce dernier. A Joachimsthal, du liquide acide, duquel on a éliminé le cuivre par l'hydrogène sulfuré, on précipite le nickel avec du bisulfate de potassium à l'état de sulfate double de protoxyde de nickel et de potassium difficilement soluble : le cobalt exempt de nickel reste alors dans la solution, que l'on précipite par du carbonate de sodium. 3° La transformation du précipité de nickel en nickel métallique (ou en alliage de cuivre et de nickel) peut être effectuée de la manière suivante : l'hydrate de protoxyde de nickel précipité avec de l'eau de chaux dans la solution sulfurique d'oxyde de nickel est, après avoir été séparé par filtration, comprimé de manière à pouvoir être desséché, ce que l'on fait dans un fourneau à réverbère à l'aide de la flamme du foyer d'affinage. Après la dessiccation le précipité est trituré avec de l'eau, puis lavé avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'on ait éliminé tout le sulfate de calcium, qui se trouvait mélangé au précipité dans la proportion de 8-12 0/0. A l'aide de certaines substances susceptibles de lui donner de la consistance (on se servait autrefois d'un mélange de farine d'orge et de

mélasse de betteraves), on convertit l'oxyde de nickel pur en une pâte dure que l'on coupe en cubes de 1 centim. 5-3 centimètres de côté. Ces cubes sont desséchés rapidement, puis introduits avec de la poussière de charbon dans des creusets ou dans des cylindres d'argile placés verticalement, et l'on chauffe fortement ceux-ci, de manière à transformer l'oxyde en métal, ce qui peut être facilement terminé en 1 heure 1/2, lorsque le nickel renferme du cuivre; mais lorsque le nickel est pur, la réduction est plus difficile et elle exige que le mélange soit chauffé pendant 3 heures à une forte chaleur blanche. L'alliage de cuivre et de nickel entre dans une véritable fusion, tandis que le nickel pur, à cause de sa difficile fusibilité, ne forme qu'une masse à aspect extérieur très-compacte et on le rencontre dans le commerce sous forme de cubes un peu irréguliers ayant à peu près 1 centimètre de côté (*nickel cubique*), et auxquels on communique l'éclat métallique désiré en leur imprimant un mouvement de rotation dans des tonneaux contenant de l'eau. Dans l'établissement Isabellenhütte à Dillenburg on ne moule plus en cubes l'alliage de cuivre et de nickel, mais on en forme des disques comme pour le cuivre rosette. Pour engager les fabricants d'argentan à accepter le nickel rosette, il faut bien faire attention à ce que les proportions du mélange restent toujours les mêmes; elles sont actuellement de 66,67 % de cuivre et de 33,33 % de nickel.

Le nickel cubique contient 94-99 % de nickel.

**Propriétés du nickel.** — Le nickel *pur* a une couleur qui se rapproche beaucoup du blanc d'argent tirant un peu sur le jaunâtre; il est difficilement fusible, assez dur, très-ductile et susceptible d'un beau poli; il offre beaucoup d'éclat; son poids spécifique est de 8,97 - 9,26. A l'état pur il peut être laminé, forgé et étiré. La ténacité du nickel est à celle du fer comme 9 : 7. Il présente beaucoup d'analogies avec le fer, mais s'en distingue par sa grande aptitude à résister aux agents chimiques; à cause de l'analogie que sa couleur offre avec celle de l'argent et de la propriété qu'il possède de résister à l'influence de l'air, de l'eau et d'un grand nombre d'acides, on s'en sert pour préparer des alliages semblables à l'argent (par exemple, l'*argentan*; voy. *Cuivre*) et, comme on l'a fait récemment (en Suisse, en Belgique et dans l'Amérique du Nord), pour fabriquer des monnaies. L'alliage, préparé depuis quelque temps sous le nom de *tiers-argent* et qui aura certainement de nombreuses applications, se compose de :

Argent.....	27,56
Cuivre.....	59,06
Zinc.....	9,51
Nickel.....	3,42
	<hr/>
	99,61

La *production du nickel* est actuellement (1870) très-importante<sup>1</sup>; c'est ce que montrent les indications suivantes :

<sup>1</sup> La fabrique de nickel de *Fleitmann et Witte* à Iserlohn produit annuellement pour 500,000 à 625,000 francs de nickel.

Confédération de l'Allemagne du Nord.....	340,000 kilogr.
Autriche.....	100,000 —
Belgique.....	40,000 —
France.....	20,000 —
Norwége.....	60,000 —
	560,000 kilogr.

représentant une valeur d'environ 3,700,000 francs.

En Belgique on prépare le nickel avec des minerais italiens ; dans la fabrique de nickel dirigée par *Küntzel* au Val-Benoît près de Liège on traite du fer sulfuré magnétique de Varallo (Italie supérieure), qui contient 2,5-3 % de nickel et de cobalt. La Suède produit annuellement environ 80,000 kilog. d'alliage de cuivre et de nickel et de matte de nickel.

CUIVRE.

(Cu = 63,4 ; densité = 8,9.)

**État naturel du cuivre.** — Le cuivre est un des métaux qui se rencontrent le plus fréquemment. Il était connu dès les temps les plus anciens ; les Grecs et les Romains tiraient la majeure partie de leur cuivre de l'île de Chypre, d'où le nom de *cuprum*, cuivre. Il se trouve quelquefois à l'état natif, mais le plus généralement sous forme d'oxyde et de sulfure. Aux minerais de cuivre oxydés appartiennent le cuivre oxydulé (cuivre rouge), l'azurite (cuivre carbonaté bleu) et la malachite (cuivre carbonaté vert) ; le cuivre sulfuré, le cuivre pyriteux, le cuivre pyriteux panaché et le cuivre gris sont des minerais de cuivre sulfurés. La plus grande partie du cuivre employé est extraite des minerais sulfurés.

Le *cuivre natif* se rencontre en grande quantité dans les mines du lac Supérieur (Amérique du Nord) et au Chili. Sous les noms de *sable de cuivre* et de *barille de cuivre*, on importe maintenant du Chili en Angleterre de grandes quantités d'un minéral, qui contient environ 60,80 % de cuivre et 20,40 % de quartz.

Le *cuivre oxydulé* (cuivre rouge)  $\text{Cu}^2\text{O}$  (avec 88,8 % de cuivre) se trouve soit cristallisé en octaèdres, soit en masse et disséminé (Cornouailles). Un mélange intime de cuivre oxydulé et de fer oxydé brun terreux porte le nom de *cuivre oxydulé ferrifère*.

L'*azurite* (avec 55 % de cuivre) est une combinaison de carbonate et d'hydrate de bioxyde de cuivre ( $2\text{CuCO}_3 + \text{CuH}^2\text{O}^2$ ), et elle se rencontre sous forme de beaux cristaux bleus, ou bien en masse et disséminée (Cornouailles, autrefois à Chessy près Lyon).

La *malachite* (avec 57 % de cuivre) est du carbonate basique de bioxyde de cuivre hydraté ( $\text{CuCO}_3 + \text{CuH}^2\text{O}^2$ ) ; elle se trouve soit en prismes rhomboïques obliques, soit en masses concrétionnées, fibreuses

(minerai de l'Atlas) ou terreuses (vert de cuivre), et généralement à côté de l'azurite (Oural, Australie, Canada).

Le *cuivre sulfuré*, cuivre vitreux, protosulfure de cuivre ( $\text{Cu}^2\text{S}$ ) avec 80 % de cuivre, le *cuivre panaché* (phillipsite), combinaison de cuivre sulfuré et de sesquisulfure de fer ( $3\text{Cu}^2\text{S} + \text{Fe}^2\text{S}^3$ ) avec 55,54 % de cuivre, et le *cuivre pyriteux* ( $\text{Cu}^2\text{S} + \text{Fe}^2\text{S}^3$  ou  $\text{CuFeS}^2$ ), avec 34,6 % de cuivre, sont les combinaisons sulfurées de cuivre les plus importantes que l'on emploie pour l'extraction de ce métal. Le cuivre pyriteux est fréquemment mélangé avec de la pyrite de fer ; l'argent et le nickel l'accompagnent aussi fréquemment.

La *bournonite* (avec 17,76 % de cuivre), indiquée à propos des minerais de plomb, appartient aussi aux minerais de cuivre.

Le *schiste cuprifère* est un schiste marneux bitumineux qui se rencontre dans le Zechstein (calcaire péneén), et dans la masse duquel sont disséminés des minerais de cuivre sulfurés (cuivre sulfuré, cuivre pyriteux, cuivre panaché). Il se trouve principalement dans le Mansfeld, à Stollberg dans le Hartz, à Riechelsdorf dans la Hesse.

Les *cuivres gris* sont des combinaisons de sulfures métalliques électro-positifs (notamment le sulfure de cuivre) et de sulfure d'argent avec les sulfures électro-négatifs, le sulfure d'arsenic et le sulfure d'antimoine. A cause de leur richesse en argent on met ordinairement les cuivres gris au nombre des minerais d'argent. Ils contiennent 14,41,5 % de cuivre. Il faut encore ranger parmi les minerais de cuivre l'*atakamite* ( $3\text{CuH}^2\text{O}^2 + \text{CuCl}^2$ ) avec 56 % de cuivre, qui se rencontre surtout au Chili et dans d'autres régions de la côte ouest de l'Amérique du Sud, dans le sud de l'Australie, et que l'on travaille dans les usines de Swansea. Réduite en poudre, on l'apporte du Pérou en Europe comme sable à poudrer sous le nom d'*arsenillo*.

**Extraction du cuivre.** — Le mode d'extraction du cuivre varie avec la nature des minerais. Lorsqu'il s'agit de minerais de cuivre oxydés, l'extraction peut bien être effectuée à l'aide d'une simple réduction par le charbon avec addition d'un fondant, mais la quantité des minerais oxydés répandus dans la nature est très-petite ; c'est pour cela que l'on emploie généralement des minerais sulfurés. Nous nous occuperons dans les pages suivantes de l'extraction du cuivre :

- I. Des minerais sulfurés,
- II. Des minerais oxydés,
- III. Par voie humide.

**I. Extraction du cuivre des minerais sulfurés.** — L'extraction du cuivre des *minerais sulfurés* s'effectue soit dans des *fourneaux à cuve* (A), soit dans des *fours à réverbère* (B). Dans la fonte en *four à réverbère* on produit la réduction de l'oxyde de cuivre obtenu par le grillage du minerai, non pas avec du charbon, mais avec le *soufre* du minerai lui-même. Par ce moyen le cuivre est concentré de plus en

plus dans la matte, jusqu'à ce qu'enfin on puisse procéder à l'expulsion des dernières particules de soufre. Cette expulsion est produite par le grillage de la matte concentrée et par la fusion de celle-ci (qui a lieu en même temps), et jusqu'à ce que l'élimination du soufre soit complète, l'air peut avoir un libre accès. Dans cette opération il se forme toujours du protoxyde de cuivre, de telle sorte que le cuivre purifié se trouve finalement dans le même état que le cuivre rosette surraffiné. Dans la fonte des minerais en *fourneau à cuve* on suit bien le même procédé pour concentrer d'abord le cuivre dans une matte, mais la réduction de l'oxyde de cuivre dans la matte grillée ne s'effectue pas avec le soufre, mais *avec le charbon*, qui, dans le fourneau à cuve, est disposé par couches avec le mélange de fusion. De là vient la différence essentielle de l'état dans lequel doit se trouver le cuivre (abstraction faite des autres métaux qui peuvent altérer sa pureté) lorsque la fusion est terminée. Dans le fourneau à cuve on n'obtient jamais un cuivre surraffiné ou un cuivre dont la pureté est altérée par de l'oxydure de cuivre, c'est toujours un métal renfermant du carbone. Il résulte de là qu'on ne pourra obtenir un cuivre raffiné (malléable) ni dans le fourneau à cuve, ni dans le four à réverbère ; mais les moyens à l'aide desquels on communique au cuivre la malléabilité doivent, pour le cuivre préparé dans le four à réverbère, être tout à fait différents de ceux employés pour le cuivre obtenu par fusion dans le fourneau à cuve.

#### A. Réduction des minerais sulfurés dans le fourneau à cuve. —

Les réactions qui se produisent lors de la réduction des minerais sulfurés dans le *fourneau à cuve* sont ordinairement les suivantes : lorsqu'on grille les minerais, une partie du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine, se volatilise, une portion des métaux contenus dans les minerais se transforme en sulfates, arséniates et antimoniates, tandis qu'une portion du minerai échappe au grillage. Dans la fusion réductrice (*fonte crue*) du produit du grillage, avec addition de matières pouvant former des scories, l'oxyde de cuivre est tout d'abord réduit à l'état de cuivre métallique, tandis que les sulfates prennent de nouveau la forme de sulfures, qui avec le cuivre métallique et les sulfures métalliques restés inaltérés donnent naissance à la *matte brute*, et par la réduction des arséniates et des antimoniates il se produit de l'antimoine et de l'arsenic métalliques (*speiss*). Les autres oxydes métalliques, notamment le peroxyde de fer réduit à l'état de protoxyde, se combinent avec les fondants de manière à donner naissance à une *scorie*. En répétant la fusion et le grillage réducteurs (*fonte de concentration*), on finit par obtenir, à côté d'une petite quantité de matte (*matte mince*), du cuivre métallique (*cuivre brut, cuivre noir*) uni avec des métaux étrangers, dont on le dépouille par une fusion oxydante (*raffinage*), dans laquelle les métaux transformés en oxydes se volatilisent ou bien passent dans la scorie (*scorie de raffinage*). Comme dans le raffinage le grillage est ordinairement poussé trop loin, le *cuivre raffiné* (*cuivre rosette*) contient de l'oxydure de cuivre qui diminue sa malléabilité. A l'aide

d'une fusion réductrice rapide dans un foyer, suivie d'une deuxième fusion entre des charbons, l'oxydure de cuivre est réduit et il se forme du cuivre malléable. Dans le raffinage du cuivre en four à réverbère une seule opération suffit pour obtenir immédiatement le métal à l'état malléable.

La fonte crue pour *matte brute* des minerais grillés s'effectue dans des fourneaux à cuve, soit avec du charbon de bois, soit avec du coke. La figure 28 montre la coupe verticale du fourneau à cuve dont la figure 29 représente la vue antérieure (la poitrine du fourneau a été supprimée pour montrer l'intérieur de la cuve), et la figure 30 la partie inférieure. *tt* sont

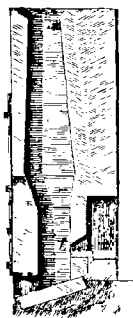


Fig. 28.

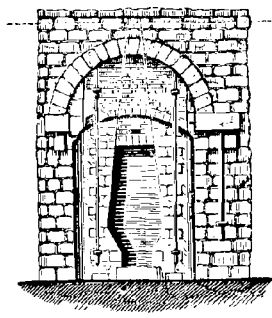


Fig. 29

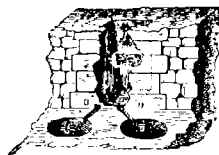


Fig. 30.

des ouvertures pour l'introduction des tuyères de la soufflerie ; au moyen des orifices *oo* (*yeux*) qui se trouvent au-dessous de la pierre de sole et de deux petits canaux (rigoles) le contenu liquide du fourneau s'écoule dans les deux cavités hémisphériques *cc'* (*creusets* ou *bassins de coulée*). Comme le minerai de cuivre grillé (cuivre sulfuré, etc.) contient toujours du peroxyde de fer, celui-ci serait facilement réduit par une fusion simplement réductrice. Afin d'éviter cet inconvénient, on ajoute des substances pouvant former des scories (quartz ou fondants riches en silice). Le peroxyde de fer réduit à l'état de protoxyde s'unit à l'acide silicique pour former une scorie facilement fusible. Le peroxyde et l'oxydure de cuivre qui ont pris naissance pendant le grillage sont transformés en cuivre métallique par le sulfure de fer contenu dans le produit du grillage ( $3\text{CuO} + \text{FeS} = \text{SO}_2 + \text{FeO}_2 + 3\text{Cu}$ ). Pendant la scorification les sulfures métalliques se séparent et ils se rassemblent dans la partie inférieure du fourneau pour former la *matte brute*, qui est un mélange de sulfure de cuivre, de sulfure de fer et d'autres sulfures métalliques, et dont la richesse moyenne en cuivre est d'environ 32 %. La scorie qui se forme en même temps porte le nom de *scorie pauvre*.

Le *grillage de la matte* a pour but de produire aussi complètement que possible son oxydation et en même temps d'éliminer le soufre présent. La matte grillée est fondue dans un fourneau à cuve avec addition de scories comme fondants, et l'opération est nommée *fonte de concentration*. La



matte qui en résulte porte le nom de *matte de concentration* ; elle contient environ 50 % de cuivre ; après l'avoir complètement grillée, on la fond pour la transformer en cuivre noir. Si la matte brute et la matte de concentration sont *argentifères*, on leur enlève l'argent avant de les soumettre à un autre traitement, ce que l'on faisait autrefois par amalgamation et ce que l'on effectue maintenant d'après le procédé de *Ziervogel* (voy. *Argent*), si l'on ne préfère pas séparer d'abord le cuivre métallique de l'argent par la méthode de la liquation avec le plomb.

Lorsqu'on a affaire à des minerais de cuivre purs, on néglige la fonte de concentration et l'on fond pour *cuivre noir* (*cuivre brut*) la matte complètement grillée ; cette opération, qui porte le nom de *fonte pour cuivre noir*, s'effectue dans un fourneau à cuve d'une hauteur plus petite (fourneau à manche) que celui dont on se sert pour la fusion des minerais de cuivre grillés. La richesse en soufre de la matte a été par le grillage diminuée de telle sorte, que le cuivre réduit ne peut plus maintenant être absorbé par la matte, et c'est pourquoi il se sépare, avec une petite quantité de matte (*matte mince, matte supérieure, matte pauvre*), sous forme de *cuivre noir*, qui contient 95-96 % de cuivre. Un cuivre noir du Mansfeld contenait d'après *Fach* (1866) :

Cuivre.....	93,49
Plomb .....	1,49
Zinc.....	1,47
Fer.....	1,03
Nickel.....	} 1,25
Cobalt.....	
Argent.....	0,03
Soufre.....	0,99
	99,75

**Raffinage.** — Le cuivre noir ou cuivre brut est maintenant débarrassé des impuretés (soufre et métaux étrangers) par une fusion fortement oxydante, dans laquelle ces matières étrangères se scorifient plus tôt que le cuivre. Cette opération porte le nom de *raffinage du cuivre noir* et elle s'exécute.

- 1° Dans un petit foyer ;
- 2° Dans un grand foyer ou foyer de raffinage ;
- 3° Dans un four à réverbère.

*Raffinage au petit foyer.* Le raffinage au petit foyer s'effectue dans le foyer dont la figure 31 représente la coupe verticale et la figure 32 une vue en perspective. Ce foyer consiste en une maçonnerie, sur la face supérieure de laquelle est pratiquée une cavité hémisphérique *a* (le creuset). *b* est une plaque de fonte qui recouvre le foyer. Deux tuyères, dont l'une est visible en *h*, amènent le vent dans le feu et à la surface du cuivre. Maintenant on fond le cuivre noir en ajoutant du charbon et avec l'aide de la soufflerie. Le soufre, l'arsenic et l'antimoine se volatilisent. Le per-

oxyde de fer et les autres oxydes non volatils se séparent avec l'oxydure de cuivre en s'unissant à l'acide silicique du foyer pour former la *scorie de raffinage*, qui surnage le cuivre et que l'on enlève de temps en temps. Lorsque le cuivre est raffiné, on arrête le vent et on enlève les charbons et les scories qui se trouvent à la surface du cuivre ; on répand

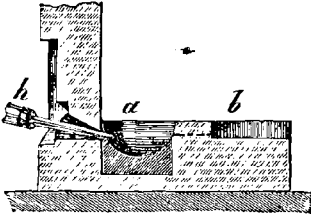


Fig. 31.

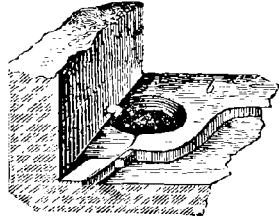


Fig. 32.

sur celle-ci du menu charbon afin de la refroidir assez pour que, sans craindre une explosion, le cuivre puisse être refroidi superficiellement avec de l'eau. Il se forme un disque mince (*une rosette*), que l'on enlève et que l'on plonge aussitôt dans l'eau froide, afin d'empêcher l'oxydation du cuivre. On continue à verser de l'eau et à enlever les disques (*à lever les rosettes de cuivre*), jusqu'à ce que le creuset soit presque vidé. Le cuivre ainsi obtenu est le *cuivre rosette*, le *cuivre raffiné*.

*Raffinage au grand foyer.* Le raffinage au grand foyer ou dans un four de raffinage (four à réverbère à courant d'air forcé) a été imaginé

à cause des imperfections de la méthode précédente. Le four de raffinage ressemble à un fourneau de coupellation ; la figure 33 en montre une coupe verticale. A est la sole de fusion, B le creuset de raffinage (il y en a deux semblables), *n* la tuyère de la soufflerie, *l* la grille pour le combustible. Le procédé ressemble au raffinage au petit foyer. Lorsque le cuivre est raffiné, on le fait couler dans les creusets et là on le trans-

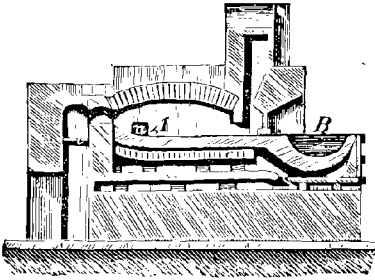


Fig. 33.

forme en cuivre rosette. Comme, dans ce procédé de raffinage, le combustible est séparé du cuivre, la purification de celui-ci est plus complète que dans le petit foyer.

**Liquation.** — Lorsqu'on a affaire à des minerais de cuivre argentifères, avant le raffinage on soumet le cuivre noir à la *liquation*, si l'on ne préfère pas opérer la désargentation par le procédé de *Ziervogel* (lixiviation par l'eau chaude ; voy. *Argent*). L'opération de la liquation repose sur les faits suivants : le cuivre et le plomb peuvent être fondus ensem-

ble, mais lors du refroidissement les deux métaux ne restent pas unis, il se forme un alliage contenant beaucoup de cuivre et peu de plomb, et le reste du plomb se sépare. La séparation a lieu presque seulement en vertu de la différence de densité des métaux ; le plomb argentifère forme la couche la plus inférieure. Si on laisse la masse liquide se refroidir lentement, le plomb se sépare combiné avec de l'argent, tandis que, lorsque le refroidissement est rapide, on obtient un mélange intime des deux métaux. On sépare l'argent du plomb par la coupellation ou le pattinsonage.

Comme on l'a déjà dit, le cuivre préparé au petit et au grand foyer remferme le plus ordinairement de l'oxydure de cuivre. Mais lorsqu'il contient 1,4 % de ce corps, il est si peu ductile et malléable qu'il ne peut plus être travaillé à la température ordinaire sans s'écailler et se fendre. Si la proportion de l'oxydure s'élève à 1,5 %, la diminution de la ténacité se fait sentir même à une température élevée et le cuivre devient cassant à froid et à chaud. C'est l'état du cuivre qu'en Allemagne on désigne sous le nom de *surraffiné*. Ce cuivre, dont la pureté est altérée par de l'oxydure de cuivre, ne peut recouvrer sa ténacité primitive que par la réduction de l'oxydure. Le nouveau raffinage qui a pourbut d'effectuer cette réduction est désigné, en Allemagne, par le nom de raffinage pour cuivre malléable et le cuivre obtenu est appelé *malléable*. Un cuivre raffiné du Mansfeld contenait d'après *Steinbeck* (1864) :

Cuivre.....	94,37
Argent.....	0,02
Nickel.....	0,36
Fer.....	0,05
Plomb.....	0,60
Oxygène.....	0,58
Soufre.....	0,02
	<hr/>
	100,00

**B. Réduction des minerais sulfurés dans le four à réverbère. —**

La grande richesse de la Grande-Bretagne en combustible (la houille) tout à fait convenable pour le procédé au four à réverbère a conduit à l'idée de remplacer la réduction des minerais de cuivre dans le fourneau à cuve par l'extraction du cuivre dans un four à réverbère. L'emploi des fours à réverbère ne présente pas seulement un côté économique profitable à la Grande-Bretagne, il offre aussi de nombreux avantages d'un intérêt général ; ainsi, par exemple, le cuivre extrait par le procédé anglais est de beaucoup meilleur que le cuivre des autres usines, bien qu'il soit inférieur en qualité à celui extrait des minerais russes et australiens. Les usines à cuivre anglaises les plus importantes sont à Swansea ; elles tirent leurs minerais des mines de cuivre du comté de Cornouailles, du nord du pays de Galles, du comté de Westmoreland, des pays limitrophes des comtés de Lancaster et de Cumberland, de l'Écosse et de l'Irlande, etc. ; elles fondent en outre de grandes quantités de minerais

importés (du Chili, du Pérou, de l'Australdie, de Cuba et de la Norvège). Il existe aussi des usines à cuivre dans l'île Anglesea, dans le comté de Stafford et à Liverpool. Les minerais de cuivre anglais se composent généralement de cuivre sulfuré mélangé de pyrite de fer et d'une gangue; ils renferment aussi fréquemment de l'étain sulfuré et du sulfure d'arsenic.

Les opérations fondamentales de l'extraction du cuivre par le procédé anglais sont les suivantes : 1° grillage des minerais sulfurés (*calcination*); 2° fonte des minerais grillés pour matte brute (*melting for coarse metal*); 3° grillage de la matte brute (*calcination of coarse metal*); 4° préparation de la matte blanche de concentration (*white metal*) par fusion de la matte brute grillée avec des minerais riches; 5° préparation d'une matte bleue de concentration (*blue metal*) par fusion de la matte brute grillée avec les minerais grillés de richesse moyenne; 6° préparation d'une matte blanche et rouge, par fusion des scories obtenues dans les opérations précédentes; 7° rôtissage de la matte bleue n° 5 et préparation de la matte blanche-extra; 8° rôtissage de la matte blanche-extra et préparation de la matte de concentration; 9° rôtissage de la matte blanche ordinaire et des produits cuivreux pour la préparation du cuivre noir (*blistered copper*, cuivre ampoulé); 10° raffinage du cuivre noir. D'après *Gurlt*, toutes les opérations de la réduction des minerais de cuivre au fourneau à réverbère peuvent être réduites à deux grillages et à trois fusions tout au plus : 1° grillage des minerais pulvérisés avec addition de sel marin et de chlorure de calcium, pour former des chlorures volatils; 2° fusion des minerais grillés pour matte brute, avec production d'une scorie plus fluide; 3° rôtissage de la matte brute pour cuivre noir dans un courant d'air chauffé avec ou sans addition de substances chlorurées; 4° raffinage du cuivre noir.

**Grillage des minerais.** — Le *grillage* des minerais sulfurés ne diffère généralement pas du procédé en usage sur le continent. Le minerai n'éprouve pendant le grillage aucune diminution de poids essentielle, parce que l'absorption de l'oxygène compense à peu près la perte en soufre, antimoine, arsenic, etc. Le produit du grillage est une poudre noire dont la couleur est due aux oxydes de cuivre et de fer. Pendant le grillage il se dégage d'abondantes fumées blanches composées d'acide sulfureux, d'acide arsénieux, etc. On a essayé dernièrement d'utiliser l'acide sulfureux pour la fabrication de l'acide sulfurique; on s'est servi dans ce but d'appareils convenablement appropriés, du fourneau de grillage de *Gersenhöfer* notamment.

**Fonte des minerais grillés.** — La *fonte des minerais grillés pour matte brute ou matte de cuivre* s'effectue dans le *four de fusion*. La figure 34 représente un four de fusion comme ceux qui sont employés à Swansea. La sole se creuse vers son trou de coulée de manière à former une sorte de réservoir; K est une trémie servant à faire tomber le minerai sur la sole, et G est une cavité remplie avec de l'eau froide.

L'opération de la fonte de la matte de cuivre par le procédé du four

à réverbère a pour but de séparer, au moyen d'une fusion réductrice et dissolvante, le cuivre de la gangue et d'une partie des oxydes métalliques étrangers contenus dans le minerai grillé. Ici le soufre est important, parce que les sulfures métalliques qui n'ont pas été altérés décompo-

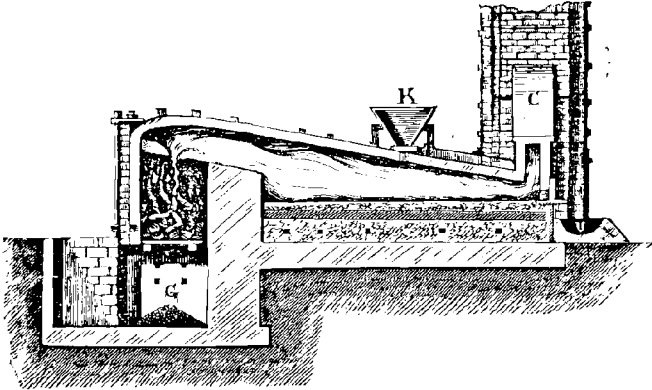


Fig. 34.

sent, lors de la fonte, les oxydes et les sulfates. Le peroxyde et le sulfure de fer se transforment en acide sulfureux et en protoxyde de fer, et ce dernier s'unit avec l'acide silicique présent pour former une scorie. A une température plus élevée le bioxyde de cuivre est décomposé par le sulfure de fer et le sulfure de cuivre avec formation de peroxyde de fer et de cuivre métallique, et une partie de celui-ci se dissout dans la matte déjà formée, tandis qu'une autre partie est réduite par le peroxyde de fer à l'état d'oxydure, qui se scorifie à la température extrêmement élevée du four. Comme, en brassant vivement la masse fondue, on amène la matte et la scorie en contact immédiat, le sulfure de fer contenu dans la matte et l'oxydure de cuivre de la scorie se transforment en sulfure de cuivre et en silicate de protoxyde de fer, de telle sorte qu'il est à peu près impossible que le cuivre se scorifie.

**Grillage de la matte brute.** — Le *grillage de la matte brute* s'effectue le plus souvent dans le four à réverbère qui est employé pour le grillage du minerai. Le but principal du grillage est d'oxyder le fer, et de volatiliser et de brûler le soufre, jusqu'à ce qu'il n'en reste plus qu'une certaine quantité. Une certaine proportion de soufre est nécessaire dans le produit du grillage, parce que sans cela la fonte de concentration ne pourrait pas être exécutée ou seulement avec une perte de cuivre.

**Matte de concentration.** — Le grillage est suivi de la fabrication de la *matte blanche de concentration*. Dans ce but, on prépare un lit de fusion avec la matte brute grillée et des minerais de cuivre riches, qui ne contiennent presque pas de sulfure de fer, mais seulement du sulfure de

cuivre, du bioxyde de cuivre et du quartz en proportions telles que le sulfure de fer est oxydé par l'oxygène des oxydes ; tout le cuivre, en se réunissant à celui-ci ajouté en excès, donne naissance à une matte, tandis que le fer passé à l'état de protoxyde forme avec le quartz du silicate de protoxyde de fer. La fonte se fait de la même manière que celle de la matte brute. La *matte blanche de concentration* produite dans cette opération a presque la composition du cuivre sulfuré ( $\text{Cu}^2\text{S}$ ) et on la coule dans des moules en sable.

**Cuivre brut ou cuivre noir.** — La matte blanche est fondue pour *cuivre-brut* (ou *cuivre noir*). On dépose la matte qu'il s'agit de traiter sur la sole d'un fourneau semblable au four de fusion et l'on fait agir le feu pendant 12 à 24 heures. Au commencement on ne doit pas chauffer jusqu'à la fusion, on élève la température seulement vers la fin. Par ce rôtissage le soufre est séparé à l'état d'acide sulfureux et en même temps, soit par simple volatilisation, soit par oxydation et scorification, il y a élimination des substances étrangères, telles que l'arsenic, le cobalt, le nickel, l'étain, le fer, etc. Pendant le rôtissage l'oxydure et le sulfure de cuivre se décomposent mutuellement en donnant naissance à de l'acide sulfureux et à du cuivre métallique ( $2\text{Cu}^2\text{O} + \text{Cu}^2\text{S} = \text{SO}^2 + 6\text{Cu}$ ). Le cuivre brut fondu est coulé dans des moules. Il se recouvre à la surface d'ampoules noires, qui lui ont fait donner le nom de *cuivre ampoulé*. Sa cassure offre un aspect poreux, celluleux, dû aux gaz et aux vapeurs (acide sulfureux, vapeurs d'arsenic), qui se dégagent pendant le bouillonnement du cuivre brut. Le cuivre brut ou cuivre noir est déjà assez pur, il est à peu près exempt de soufre, de fer et d'autres métaux.

**Raffinage du cuivre noir.** — La dernière opération du procédé anglais est le *raffinage du cuivre noir*, qui s'effectue sur la sole d'un fourneau à réverbère (fourneau à réverbère à courant d'air naturel). On chauffe d'abord faiblement afin de terminer l'oxydation. Au bout d'environ six heures le cuivre entre en fusion. Lorsque tout le cuivre est fondu et que le fourneau se trouve à une température élevée, on enlève la scorie rougeâtre riche en oxydure de cuivre. On couvre avec de la poudre de charbon de bois la surface du cuivre fondu et ensuite on introduit dans le bain métallique une perche à brasser, ordinairement en bois de bouleau. On nomme cette opération le *brassage*; elle a pour but la réduction de l'oxydure de cuivre présent par les gaz réducteurs, qui se dégagent de la perche en faisant bouillonner le cuivre, et, lorsqu'elle est terminée, le cuivre est devenu malléable.

**II. Extraction du cuivre des minerais oxydés.** — La préparation du cuivre avec des *minerais oxydés* est simple. Dans un fourneau à cuve on fond les minerais avec du charbon, après les avoir mélangés avec les fondants nécessaires, pour obtenir une scorie facilement fusible, qui n'absorbe pas de cuivre. Le cuivre noir résultant de l'opération est raffiné dans un fourneau de raffinage et livré au commerce sous forme de saumons comme du cuivre rosette. A Chessy près Lyon on fond la mala-

chite, l'azurite et le cuivre rouge. Avec ces minerais il se produit par scorification une perte importante de cuivre. Dans les usines à cuivre sibériennes de l'Oural on ajoute aux minerais de cuivre oxydés un fondant composé de minerais de cuivre sulfurés et de pyrite de fer; le cuivre est ainsi préservé de la scorification et il se transforme en une matte, que l'on fond pour cuivre noir.

**III. Extraction du cuivre par voie humide.** — L'extraction du cuivre *par voie humide* (extraction hydrométallurgique) est maintenant de plus en plus employée; elle est le résultat de l'application des connaissances de la chimie analytique à la vie pratique. La grande facilité avec laquelle le cuivre peut être mis en dissolution et être ensuite précipité a donné l'idée d'essayer l'extraction par voie humide, lorsque, à cause de la pauvreté des minerais, la voie sèche ne donne pas de résultats avantageux au point de vue économique. Une des plus anciennes méthodes de l'extraction hydrométallurgique est celle par *cémentation*. Elle consiste à précipiter par le fer métallique le cuivre d'une solution de vitriol bleu; on rencontre sous forme d'eaux de mine ou d'eaux cémentatoires (ou vitrioliques) des dissolutions de ce genre toutes préparées, ou bien on en prépare artificiellement en traitant des minerais de cuivre oxydés pauvres par des vapeurs sulfureuses, ou en extrayant le cuivre de ces minerais avec de l'acide chlorhydrique ou avec de l'acide sulfurique étendus, ou bien encore en grillant des minerais sulfurés et en enlevant par lixiviation le sulfate de cuivre produit. On nomme *cuivre de ciment* le cuivre obtenu en précipitant les dissolutions de ce métal par le fer. Dans l'île Anglesea on monte d'abord les eaux cémentatoires dans un grand bassin, afin qu'elles se clarifient, en laissant déposer l'oxyde de fer hydraté qu'elles tiennent en suspension, et on les dirige ensuite dans les bassins de cémentation où se trouvent la vieille fonte ou le vieux fer destinés à décomposer le sulfate de cuivre. De temps en temps le fer doit être remué, afin que la surface oxydée se nettoie. De temps en temps les dépôts sont brassés dans les bassins, et le liquide trouble avec tout ce qu'il tient en suspension est amené dans un grand bassin où les particules suspendues se déposent; le dépôt est ensuite desséché à la flamme dans une étuve à dessiccation. La quantité de cuivre contenue dans ce dépôt est très-variable, le plus riche contient environ 50 0/0 de cuivre, on peut admettre qu'en moyenne il renferme 15 0/0 de cuivre, tandis que son élément principal est du sulfate de peroxyde de fer basique. A Herrengrund près de Neusohl dans la basse Hongrie, où autrefois on préparait des quantités considérables de cuivre de ciment, l'extraction est maintenant très-peu importante. Au contraire, à Schmöllnitz, dans la haute Hongrie, et à Riotinto, dans l'Espagne méridionale, la fabrication du cuivre cimenté a pris un grand développement. En Norwége on précipite le cuivre des dissolutions au moyen de l'hydrogène sulfuré (d'après le procédé de *Sinding*) et l'on travaille le cuivre précipité pour sulfate de cuivre ou pour cuivre métallique.

On emploie aussi la voie humide pour enlever le cuivre du fer sulfuré cuprifère, que l'on a, par un grillage préalable, débarrassé de son soufre à l'état d'acide sulfureux (dans le but de s'en servir pour la fabrication de l'acide sulfurique). On peut enlever le cuivre avec une solution de perchlorure de fer et précipiter le cuivre de la dissolution avec du sulfure de fer (d'après l'indication de *Gossage*). Les minerais ocreux pauvres, qui ne peuvent pas être fondus avec avantage, servent à fabriquer du sulfate de cuivre, et dans ce but ils sont grillés avec du fer sulfuré, ou calcinés avec du sulfate de fer ou d'une manière générale sont soumis à un traitement dans lequel il se dégage de l'acide sulfureux. Dans certaines circonstances on a aussi préparé avec avantage du cuivre de ciment en employant des minerais de cuivre pyriteux, ainsi par exemple *Bankart* transforme par le grillage les minerais en sulfates, à l'aide du fer il précipite le cuivre de leur dissolution et il extrait le sulfate de fer contenu dans le liquide.

**Cuivre réduit par un courant galvanique.** — Le cuivre préparé à l'aide d'un *courant galvanique* est le plus pur ; on a proposé dernièrement d'employer l'électricité pour précipiter le cuivre de ciment, afin d'user moins de fer et d'épargner du temps. La précipitation par voie électrochimique de cuivre cohérent dans une solution de vitriol bleu est un fait important pour les *préparations galvanoplastiques*.

**Propriétés du cuivre.** — Le cuivre se distingue par sa couleur rouge que tout le monde connaît ; il est doué d'un vif éclat et, quoique assez dur, il est cependant assez ductile pour que l'on puisse l'étirer en fils très-fins et le réduire en lames minces. La chaleur augmente sa ductilité. Il a une cassure grenue, un poids spécifique de 8,9 (1 pied cube = 27 décim. cub. pèse 228 à 338 kilog.) et il fond à une température de 1200° (*Pouillet*) ou de 1400° (*Daniell*) (un peu plus facilement que l'or, un peu plus difficilement que l'argent). Le cuivre pur coule sous forme de filets minces se solidifiant rapidement, celui dont la pureté est altérée par de l'oxydure coule doucement, se solidifie lentement et toujours en masses épaisses. Le cuivre fondu a une couleur vert de mer particulière. Le cuivre ne convient pas pour la fabrication des objets moulés, parce que, probablement lorsqu'il a été coulé trop chaud, il donne un métal poreux et bulleux. En se refroidissant, il éprouve une dilatation apparente (il *monte*), c'est-à-dire qu'après le refroidissement il semble occuper un espace plus grand que lorsqu'il est fondu. Cette dilatation s'oppose à ce que le cuivre puisse être travaillé au marteau et au laminoir, parce que l'arrangement des molécules de la masse est détruit par la structure cristalline et par les cavernes et les vacuoles qui se produisent dans l'intérieur de la masse. Afin d'empêcher la dilatation du cuivre, il est indispensable de fondre le métal sous une couche de charbon (comme l'a proposé *C. Stölzel*), ou bien de laisser refroidir le métal liquide jusqu'à une certaine température et ensuite de le couler dans des moules fermés, afin qu'il se solidifie rapidement. Le zinc, le plomb (environ 0,1 0/0), le potassium et d'autres mé-



taux enlèvent au cuivre la propriété de monter. Une certaine quantité d'oxydule mélangé au cuivre empêche aussi ce dernier de monter dans les moules, mais dans la pratique on ne profite pas de cette propriété, parce que l'oxydulé rend le cuivre cassant à froid. Le cuivre pur, avant de se solidifier, donne lieu au phénomène du rochage, c'est-à-dire qu'avant que la solidification se produise à la surface des globules de cuivre (*pluie de cuivre*) sont lancés en l'air avec une grande force sous forme d'une pluie fine et souvent très-épaisse. A une température élevée et au contact de l'air le cuivre brûle avec une belle flamme verte. A l'air humide il se recouvre peu à peu de carbonate de protoxyde de cuivre hydraté (*vert-de-gris*). Chauffé en présence de l'air, il prend d'abord les couleurs de l'arc-en-ciel, plus tard il se recouvre d'une pellicule rouge-brun d'oxydule de cuivre, qui prend peu à peu une couleur noire et qui se détache sous forme d'écailles (*paille de cuivre, cendre de cuivre*), lorsqu'on plonge le métal rouge dans l'eau froide ou bien lorsqu'on le forge et qu'on le courbe. Le cuivre, tel qu'il est ordinairement préparé (par fusion) dans les usines, est ordinairement rendu impur par la présence d'autres métaux : il renferme surtout du fer, de l'antimoine, de l'arsenic, dans quelques cas c'est principalement du plomb que l'on y rencontre, dans d'autres de l'étain, quelquefois aussi du zinc et presque toujours du soufre. *Reischauer* a trouvé dans un cuivre de ce genre parfaitement ductile 1,48 0/0 de substances insolubles dans l'acide azotique (antimoine, plomb, étain, fer, nickel). Lorsque le cuivre renferme une plus grande quantité de corps étrangers, il possède à toutes les températures une ténacité si faible qu'il ne peut être travaillé ni au marteau ni au laminoir. Ce cuivre impur ne convient même pas pour les objets coulés (pour le moulage des statues), soit parce qu'il perd sa couleur de cuivre, soit parce qu'il ne peut pas résister aux influences atmosphériques. On emploie le cuivre pour fabriquer les chaudières des sucreries, les chaudières, les alambics et les réfrigérants des distilleries et des brasseries ; on s'en sert aussi pour doubler les navires, pour la fabrication de la petite monnaie, pour la gravure (gravure en taille-douce et cylindres de cuivre pour l'impression des tissus), pour la préparation du vitriol bleu, des couleurs de cuivre, etc. Un cuivre raffiné du Mansfeld contenait d'après *Steinbeck* (juin 1868) :

Cuivre.....	99,28
Argent.....	0,02
Nickel.....	0,32
Fer.....	0,06
Plomb.....	0,12
	<hr/>
	100,00

La production du cuivre s'élève actuellement (1870), dans le monde entier, à environ 63,000,000 de kilog. ainsi répartis :

Russie.....	6,500,000 kilog.
Angleterre.....	17,500,000 —

Autriche.....	3,000,000	kilog.
Chili.....	14,000,000	—
Amérique du Nord.....	10,000,000	—
Prusse.....	2,875,000	—
Espagne.....	2,000,000	—
Suède.....	2,000,000	—
Belgique.....	1,000,000	—
Saxe.....	35,000	—
Cuba.....	2,000,000	—
Bolivie et Pérou, etc.....	1,500,000	—

Le cuivre vaut en moyenne 2 fr. 50 le kilog.; par conséquent la valeur totale du cuivre produit chaque année est égale à la somme de 162,500,000 francs.

#### ALLIAGES DU CUIVRE.

Parmi les alliages du cuivre nous mentionnerons comme les plus importants le *bronze*, le *laiton* et l'*argentan*.

**Bronze.** — Le *bronze* est un alliage de cuivre et d'étain, ou de cuivre, d'étain et de zinc, ou enfin de cuivre et d'aluminium. L'addition de ces métaux rend le cuivre plus facilement fusible et par suite plus convenable pour le moulage, plus dense et par conséquent susceptible d'un plus beau poli; il devient en outre plus dur, plus cassant et plus sonore, et il coûte beaucoup moins cher que le cuivre pur, ce qui fait qu'il est aussi plus convenable pour un grand nombre d'usages. Une légère addition de phosphore (0,12-0,50 0/0) rend quelques-uns de ces alliages plus homogènes et plus malléables. Les principales espèces de bronze sont le *métal des cloches*, le *métal des canons* et le *bronze des statues*.

α. Le *métal des cloches* se compose en moyenne de 78 parties de cuivre et de 22 parties d'étain. Il doit réunir la sonorité à la dureté et à la ténacité. C'est un métal cassant, et pour cette raison les cloches une fois coulées ne peuvent plus être travaillées sur le tour; c'est par conséquent dans le moulage, dans la forme et dans la composition de l'alliage que l'on doit trouver le moyen de donner à une cloche le timbre qu'elle doit avoir. Afin d'épargner de l'étain, on ajoute quelquefois au métal du zinc et du plomb, ce qui peut avoir de légers inconvénients. On présume que, pour donner à une cloche un son parfaitement clair, il faudrait ajouter de l'argent à l'alliage.

β. Le *métal des canons* contient en moyenne 91 parties de cuivre et 9 d'étain; il doit pouvoir résister aux agents mécaniques et chimiques. Pour que le métal des canons puisse résister aux *agents mécaniques*, il faut qu'il soit : 1° *tenace*, afin que la pièce n'éclate pas pendant l'explosion, qui donne lieu à une pression au moins égale à 1200-1500 atmosphères; 2° *élastique*, afin d'empêcher que les secousses occasionnées par les fréquents dégagements gazeux ne viennent à troubler la cohésion des molécules du métal; 3° *dur*, afin d'éviter les dépressions (*logements du boulet*) qui pourraient être occasionnées par le choc du projectile sur la paroi interne

de la pièce (de l'âme). Enfin, en ce qui concerne la *résistance aux agents chimiques*, il faut que la pièce soit aussi inattaquable que possible par l'air, par les produits de décomposition de la poudre à canon et du coton-poudre et par la haute température occasionnée par l'inflammation de ces corps. Le métal des canons de la composition indiquée plus haut a la propriété caractéristique de se décomposer, soit par une sorte de liquation, dans laquelle des alliages riches en étain et facilement fusibles se séparent du reste de la masse pauvre en étain et difficilement fusible, soit par une combustion dans laquelle l'étain brûle plus facilement et plus tôt que le cuivre, et de cette façon l'alliage devient toujours plus pauvre en étain. Cette tendance à la décomposition est pour le moulage des bouches à feu une source de grandes difficultés. Dans ces derniers temps on a cherché, et paraît-il avec succès, à rendre le métal des canons plus homogène en y ajoutant un peu de phosphore (0,12-0,50 0/0).

γ. Le *bronze statuaire* pour statues, bustes, objets d'art, est formé de cuivre, d'étain, de plomb et de zinc. Il doit être composé de telle sorte qu'à l'état fondu il soit suffisamment fluide pour remplir complètement les moules et pour reproduire un objet avec des contours nets, qui puisse être facilement ciselé et qui se couvre d'une belle patine. La statue équestre du roi Louis XIV à Paris (1699) contient 91,40 de cuivre, 5,53 de zinc, 1,70 d'étain et 1,37 de plomb; la statue équestre de Louis XV 82,45 de cuivre, 10,30 de zinc, 4,10 d'étain et 3,15 de plomb; celle de Henri IV (sur le Pont-Neuf à Paris) 89,62 de cuivre, 4,20 de zinc, 5,70 d'étain et 0,48 de plomb. On estime beaucoup le bronze statuaire qui a la propriété de se recouvrir promptement d'une couche uniforme d'oxyde d'un beau vert (*patine*, de l'italien *patina*), dont la formation est aussi fréquemment favorisée par l'emploi de moyens chimiques. Le *bronze d'aluminium* (90 parties de cuivre et 10 d'aluminium), à cause de sa belle couleur, est employé dans beaucoup de cas où l'on se servait autrefois du laiton.

**Laiton.** — Le laiton appartient aux alliages les plus anciennement connus. Le zinc et le cuivre se combinent en toutes proportions, mais de tous les alliages que donnent ces deux métaux le laiton est le seul qui soit employé dans les arts. La quantité du zinc et du cuivre, contenue dans le laiton, varie avec l'usage que l'on doit faire de cet alliage. La proportion du zinc s'élève en moyenne à 30 0/0. En général une quantité de zinc faible communique au laiton une couleur jaune rougeâtre foncé, tandis qu'une quantité plus grande lui donne une coloration jaunâtre claire. Plus la proportion du cuivre est considérable, plus le laiton est ductile. A froid le laiton peut être forgé, étiré et laminé; à chaud il se fend et devient cassant. En fondant ensemble 40 parties de zinc et 60 de cuivre, on obtient un *laiton malleable* (*yellow metal*), qui peut être travaillé au rouge à l'aide du marteau et du laminoir. Le laiton comparé au cuivre pur offre de nombreux avantages sur ce dernier. Il a une couleur plus agréable, il ne s'oxyde pas aussi facilement, il possède une dureté et une

rigidité plus grandes (et seulement à cause de cela il convient pour la fabrication des vases et des épingles) et un point de fusion moins élevé ; il est à l'état fondu beaucoup fluide et, lorsqu'il se solidifie, il ne devient pas bulleux comme le cuivre ; pour cette raison et parce qu'il coûte beaucoup moins que le cuivre, c'est une matière précieuse pour la fabrication des objets coulés. Une addition de plomb (1 ou 2 0/0) rend le laiton propre à être travaillé sur le tour ; un laiton ainsi composé est aussi plus facile à limer parce qu'il ne graisse pas la lime.

La fabrication du laiton a lieu de deux manières : 1° en fondant ensemble de la calamine, du charbon et du cuivre noir, ou bien 2° en fondant du zinc métallique avec du cuivre rosette. La préparation du laiton avec la calamine est la méthode la plus ancienne, et elle est maintenant presque généralement abandonnée. On se sert pour cela d'un fourneau dans lequel 7-9 creusets en argile réfractaire peuvent être placés en même temps. Les creusets reposent sur une grille. On emploie ordinairement de la calamine grillée et de la cadmie zincifère ou kiess. Mais comme avec la calamine on ne peut pas faire entrer dans le laiton plus de 27-28 0/0 de zinc, on ajoute du zinc à la masse fondue peu de temps avant la coulée. Autrefois on divisait la fabrication du laiton en deux opérations : la première avait pour but la préparation d'un alliage (*fonte de l'arcot*) qui ne contenait que 20 0/0 de zinc ; dans la deuxième on combinait l'*arcot* avec une nouvelle quantité de zinc, pour le transformer en laiton proprement dit (*fonte pour laiton en planches*). La fonte de l'arcot est un procédé très-désavantageux, parce qu'elle augmente inutilement la dépense ; on croyait cependant autrefois que l'on obtenait un produit meilleur en fondant séparément l'arcot et le laiton. La fonte de l'arcot est maintenant supprimée et l'on ajoute le zinc, qui manque encore, au mélange métallique en fusion. On procède de la même manière avec la cadmie, à l'aide de laquelle le laiton ne peut pas être préparé sans addition de zinc métallique. Pour couler le laiton en planches, on verse le contenu de tous les creusets dans un autre creuset (appelé le *mouleur*) qui se trouve dans une cavité devant le fourneau ; on brasse le métal liquide avec un ringard de fer, on nettoie la surface et on verse le contenu dans les moules. Le moulage dans des moules de fer ne réussit pas bien, lorsqu'il s'agit d'obtenir des planches minces, c'est pourquoi on coule dans des moules formés de deux plaques de granite que l'on recouvre d'un enduit d'argile et de bouse de vache et que l'on chauffe bien avant la coulée. On peut couler environ 20 planches de laiton avant qu'il soit nécessaire de renouveler l'enduit d'argile. Les planches moulées sont ensuite remaniées pour enlever les bavures, puis coupées à l'aide d'une scie circulaire en morceaux de forme convenable. La fabrication du laiton avec le zinc peut être effectuée de différentes manières. La méthode la plus simple et la meilleure consiste à employer un creuset ordinaire dans lequel on dispose par couches du zinc et du cuivre que l'on recouvre d'une épaisse

couche de poussière de charbon. Le cuivre et le zinc doivent être employés en morceaux de 3 centimètres d'épaisseur. Dans ce procédé il n'y a pas de production d'arcot. Quelquefois on expose à des vapeurs de zinc une lame mince de cuivre pour la transformer en une feuille de laiton.

Le *tombac* (laiton rouge, métal rouge) est un *alliage analogue au laiton* ; il renferme environ 85 parties de cuivre et 15 parties de zinc. A Nuremberg et à Fürth on fabrique avec 2 parties de zinc et 11 de cuivre l'alliage à l'aide duquel les batteurs de métaux de ces villes préparent l'*or en feuilles*. Le *métal du prince Robert*, le *similar*, l'*oréide*, l'*or de Mannheim*, le *pinchbeck*, etc., sont d'autres alliages de cuivre et de zinc dont la couleur ressemble à celle de l'or, mais qui maintenant ne sont que peu ou point employés. Le *métal d'Aich*, inventé récemment, se compose de 60 parties de cuivre, 38,2 de zinc et 1,8 de fer. C'est un laiton essentiellement malléable. Le *métal de Sterro* a une composition analogue, quoique beaucoup plus dur. Le *métal de Muntz*, très-employé en Angleterre pour le doublage des navires, pour la fabrication des boulons, des clous de vaisseaux, etc., se compose de cuivre et de zinc dans des proportions qui varient entre 50 0/0 de zinc et 63 0/0 de cuivre, et 39 0/0 de zinc et 50 0/0 de cuivre. L'alliage des *monnaies de cuivre* contient en France et en Suède 93 parties de cuivre, 4 d'étain et 1 de zinc; en Danemark 90 parties de cuivre, 5 d'étain et 5 de zinc. Le mélange métallique connu sous le nom de *laiton blanc* renferme, comme le *métal de Bath*, 55 parties de cuivre et 45 de zinc, ou, comme le *métal à boutons* de Lüdenschied, 20 parties de cuivre et 80 de zinc. — Les *couleurs de bronze* (poudre de bronze, poudre à bronzer), que l'on emploie maintenant beaucoup pour bronzer les objets de plâtre et de bois, ainsi que les objets métalliques coulés, et qui servent en outre dans l'imprimerie, la lithographie, la peinture, la fabrication de la toile cirée et des tapisseries, sont préparées avec les déchets provenant du battage des métaux, que l'on réduit en poudre fine et que l'on chauffe avec un peu d'huile, de suif, de paraffine ou de cire; les belles couleurs qui prennent alors naissance (violet, rouge-cuivre, orange, jaune d'or, vert) sont des couleurs de recuit. La composition de l'alliage de ces couleurs de bronze, est :

Pour les nuances claires.....	{	Cuivre.....	83
		Zinc.....	17
Pour les nuances rouges.....	{	Cuivre.....	94 à 90
		Zinc.....	6 à 10
Pour les nuances rouge-cuivre.....	{	Cuivre.....	100

L'analyse des différents échantillons de couleurs de bronze a donné les résultats suivants pour la richesse en cuivre :

α. Bronzes français.....	{	Rouge-cuivre.....	97,32	0/0.
		Orange.....	91,14	—
		Jaune pâle.....	81,29	—
β. Bronzes anglais.....	{	Orange.....	90,82	0/0.
		Jaune vif.....	82,37	—
		Jaune pâle.....	80,42	—

γ. Bronzes bavarois.....	{	Rouge-cuivre.....	98,92	0/0.
		Violet.....	98,82	—
		Orange.....	95,30	—
		Jaune vif.....	81,55	—
		Jaune-bronze.....	82,34	—

**Argentan.** — L'argentan (packfong, cuivre blanc) est un alliage de cuivre, de nickel, de zinc ou d'étain, qui peut aussi être considéré comme un laiton additionné de 1,6 à 1,3 de nickel. L'argentan est presque de couleur blanc d'argent, sa cassure est à grains serrés, son poids spécifique est égal à 8,4-8,7, et il est plus dur, mais presque aussi ductile que le laiton ordinaire. Il est susceptible d'acquérir un très-beau poli. Pour préparer l'argentan, on se sert du zinc, du cuivre et du nickel coupés en morceaux; le dernier s'emploie généralement sous forme de *nickel cubique*. On introduit dans le creuset les métaux mélangés, en ayant soin cependant qu'il se trouve un peu de cuivre en dessus et en dessous, on couvre le tout avec de la poudre de charbon, on fond et pendant ce temps on brasse fréquemment avec un ringard de fer. Le bon argentan ressemble à de l'argent à 75 0/0 et il est susceptible d'acquérir un beau poli qui ne se modifie pas au contact de l'air. Il est attaqué par les liquides acides avec beaucoup moins d'énergie que le cuivre et le laiton, aussi peut-il être employé sans danger pour fabriquer des ustensiles dans lesquels on doit conserver des aliments.

La composition de l'argentan est la suivante :

Cuivre.....	50 à 66
Zinc.....	19 à 31
Nickel.....	13 à 18,5

À Sheffield on prépare les espèces suivantes :

	Cuivre.	Nickel.	Zinc.
Ordinaire.....	8	2	3 1/2
Blanc.....	8	3	3 1/2
Electrum.....	8	4	3 1/2
Composition difficilement fusible.....	8	6	3 1/2
Toutenague.....	8	3	6 1/2

C'est à peine si l'on peut, même avec la pierre de touche, distinguer l'argentan de l'argent à 75 0/0. Mais en humectant avec de l'acide azotique la trace laissée par l'argentan, celui-ci est dissous plus rapidement que l'argent, et lorsqu'on ajoute une solution de sel, il ne se produit aucun trouble. L'*argent de Chine*, que l'on trouve dans le commerce et à l'aide duquel on fabrique maintenant des pots à lait, des services à thé, des fourchettes, des cuillers, etc., est de l'argentan argenté au moyen de l'électricité, qui renferme environ 2 0/0 de son poids d'argent et qui à cause de l'extrême modicité de son prix et de son analogie complète avec l'argent se recommande pour la fabrication des vases et des ustensiles pour lesquels l'argent est ordinairement employé. Les alliages connus

sous les noms d'*argent du Pérou*, d'*alfénide*, de *métal de Christophe* et d'*alpaka* sont analogues à l'argentan. Le *tiers-argent* se compose de 27,5 d'argent et de 62,5 de cuivre, de nickel et de zinc.

Un autre alliage de nickel ressemblant à l'argent est employé en *Suisse* depuis 1850 comme *métal des monnaies divisionnaires*. Celles-ci contiennent pour 1,000 parties :

	Argent.	Cuivre.	Zinc.	Nickel.
Pièces de 20 centimes.....	150	500	250	100
— 10 centimes.....	100	550	250	100
— 5 centimes.....	50	600	250	100

En alliant l'argent avec de l'argentan au lieu de l'allier avec du cuivre, on a pour but de donner à la monnaie d'argent divisionnaire un plus joli aspect que celui qui est offert par l'argent de billon, lorsqu'il est usé. Il est certain que les monnaies suisses ne deviennent pas rouges par l'usure, mais en revanche elles prennent une couleur jaune sale peu agréable à l'œil. Depuis quelques années on emploie en *Belgique* un alliage analogue (25 parties de nickel et 75 de cuivre) pour les pièces de 5,10 et 20 centimes. Aux *États-Unis* d'Amérique on frappe maintenant des monnaies de billon contenant 12 parties de nickel et 88 de cuivre.

Le métal que l'on trouve dans le commerce sous le nom de *cuivre blanc de Suhl*, renferme 88 parties de cuivre, 8,75 de nickel et 1,76 d'antimoine.

**Amalgame de cuivre.** — On connaît sous le nom de *mastic métallique*, une combinaison de 30 parties de cuivre et de 70 de mercure, que l'on obtient en humectant du cuivre en poudre avec de l'azotate de protoxyde de mercure, puis en arrosant avec de l'eau bouillante et en incorporant par trituration la quantité de mercure nécessaire; c'est une masse molle, qui se durcit au bout de quelques heures.

#### PRÉPARATIONS DE CUIVRE.

**Sulfate de cuivre.** — Le *sulfate de cuivre* (vitriol bleu, vitriol de Chypre, couperose bleue) se rencontre dans la nature à l'état de croûtes, ou en masses compactes, réniformes, ou bien en dissolution dans les *eaux de cémentation*. Il cristallise en beaux prismes bleus triclinobédriques, qui se dissolvent dans 2 parties d'eau bouillante et 4 parties d'eau froide, mais qui sont insolubles dans l'alcool. Le sulfate de cuivre cristallisé se compose pour 100 parties de 32,14 parties d'acide sulfurique, de 31,79 d'oxyde de cuivre et de 36,07 d'eau; sa formule est  $\text{CuSO}^4 + 5\text{H}^2\text{O}$ .

**Préparation du sulfate de cuivre.** — On prépare le sulfate de cuivre chimiquement pur en chauffant du cuivre métallique avec de l'acide sulfurique concentré : le cuivre est oxydé aux dépens d'une partie de l'acide sulfurique, tandis que de l'acide sulfureux se dégage ( $\text{Cu} + 2\text{H}^2\text{SO}^4 = \text{Cu SO}^4 + 2\text{H}^2\text{O} + \text{SO}^2$ ). La préparation de l'acide sulfureux

est souvent la raison principale pour laquelle on se sert de cette méthode d'extraction du sulfate de cuivre. Si le cuivre (le plus convenable à employer dans ce cas est le cuivre cimenté divisé) est d'abord transformé en oxyde, sur une aire de grillage, on économise la moitié de l'acide sulfurique. Pour préparer en grand le sulfate de cuivre, 1° on évapore à cristallisation les eaux de cémentation qui se rencontrent dans la nature ; 2° dans un fourneau à réverbère on chauffe des plaques de cuivre jusqu'au point d'ébullition du soufre, on ferme le fourneau et l'on y projette du soufre. Le soufre se combine avec le cuivre et forme du sulfure de cuivre ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), que l'on oxyde dans un fourneau à réverbère à une température peu élevée ( $\text{Cu}_2\text{S} + 5\text{O} = \text{CuSO}_4 + \text{CuO}$ ) ; la masse grillée est introduite dans une chaudière et l'on ajoute autant d'acide sulfurique qu'il en faut pour saturer tout l'oxyde de cuivre. On décante la solution claire pour la séparer du résidu insoluble et on laisse cristalliser. On peut obtenir du sulfate de cuivre, 3° en traitant par l'acide sulfurique la matte de concentration qui contient environ 60 0/0 de cuivre ; dans ce but on grille plusieurs fois la matte, on la verse dans une caisse et on la lessive avec de l'eau. La dissolution est évaporée dans des vases de plomb et abandonnée à cristallisation dans des vases de cuivre. Dans l'eau mère séparée des cristaux par décantation, on précipite le cuivre par le fer métallique, parce que le sulfate de cuivre préparé avec ce liquide contiendrait du fer. Le sulfate de cuivre ainsi obtenu est le meilleur marché. Il contient environ 3 0/0 de sulfate de fer et quelquefois, si les mattes de cuivre renfermaient du nickel, du sulfate de nickel<sup>1</sup>. Souvent aussi on prépare le sulfate de cuivre avec des déchets de cuivre, des cendres de cuivre, des battitures de cuivre que l'on chauffe dans un fourneau à réverbère jusqu'à oxydation complète, et l'on dissout ensuite l'oxyde formé dans de l'acide sulfurique étendu. 4° A Marseille on transforme la malachite en sulfate de cuivre en la dissolvant dans l'acide sulfurique. 5° Depuis quelque temps on prépare en Norvège (d'après le procédé de *Sinding*) du sulfate de cuivre à l'aide du fer sulfuré cuprifère : on grille ce minéral, on épuise avec de l'eau le produit du grillage, on précipite le cuivre de la dissolution au moyen de l'hydrogène sulfuré et, après avoir desséché le sulfure de cuivre, on le transforme en sulfate de cuivre en le grillant avec précaution dans un fourneau à réverbère. 6° On obtient le sulfate de cuivre en grande quantité comme produit accessoire de l'affinage des métaux précieux (séparation de l'or et de l'argent). Dans cette opération on traite l'argent aurifère avec de l'acide sulfurique, et il se forme du sulfate d'argent, tandis que l'or reste non dissous. La dissolution de sulfate d'argent est mélangée avec du cuivre métallique ; il se dissout une molécule de ce dernier dans l'acide sulfurique, tandis que de l'argent métallique est précipité ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} = \text{CuSO}_4 + 2\text{Ag}$ ). Le sulfate de cuivre préparé de

<sup>1</sup> Le sulfate de cuivre préparé dans le Mansfeld avec des grenailles de cuivre de fonte nickélifères contient, d'après l'analyse faite par *Hertev* en 1865, encore 0,083 0/0 de nickel.



cette manière est tout à fait pur. 7° On obtient aussi du sulfate de cuivre comme produit secondaire, lors de l'extraction hydrométallurgique de l'argent d'après le procédé de *Ziervogel*. Le sulfate de cuivre préparé avec les déchets des usines à cuivre est débarrassé du protoxyde de fer qu'il renferme à l'aide d'un chauffage dans un fourneau à réverbère jusqu'à décomposition commençante; le protoxyde de fer est alors transformé en peroxyde qui demeure insoluble lorsqu'on dissout la masse. D'après un autre procédé, indiqué par *Bocco*, on dissout dans l'eau le sulfate de cuivre à purifier et l'on mélange la solution avec du carbonate de cuivre, qui précipite le fer, aussi bien celui qui est à l'état de protoxyde que celui qui se trouve sous forme de peroxyde, tandis qu'une quantité correspondante d'oxyde de cuivre entre en dissolution. Après un contact suffisant, on filtre pour séparer la solution de sulfate de cuivre pur du précipité.

*Vitriol double.* Sous le nom de *vitriol double* ou de *vitriol mixte* on désigne un composé cristallisé formé d'un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de fer. On distingue trois variétés de ce sel, la première, le *vitriol de Saltzbourg* (*Doppel-Adler*, *aigle double*), contient 76 0/0 de sulfate de protoxyde de fer, la deuxième (*Admonter*) 83 0/0 et la troisième (*Doppel-Admonter*) 80 0/0. On trouve aussi quelquefois, dans le vitriol mixte, du sulfate de zinc (vitriol blanc). Le vitriol double est actuellement moins fréquemment employé.

**Usages du sulfate de cuivre.** — Le sulfate de cuivre est souvent employé pour la préparation des couleurs de cuivre (pour cet usage il doit être exempt de sulfate de zinc et de sulfate de fer) et de l'acétate de cuivre, pour le cuivrage, pour le bronzage du fer, pour la mise en couleur de l'or, pour teindre en noir le drap et le fil de laine, comme réserve, dans la teinture en cuve d'indigo à froid, pour le chaulage des céréales avant l'ensemencement et pour produire des empreintes galvanoplastiques. Depuis 10 ou 15 ans on transporte au Mexique et au Pérou de grandes quantités de sulfate de cuivre pour y être employées à l'extraction de l'argent (d'après l'amalgamation américaine).

**Couleurs de cuivre.** — Parmi les nombreuses couleurs, dans lesquelles le cuivre constitue le principe colorant, nous décrivons les suivantes : 1° le vert de Brunswick; 2° le vert et le bleu de Brème; 3° le vert de Casselmann; 4° le vert minéral; 5° le vert de Schweinfurt.

**Vert de Brunswick.** — On désigne sous le nom de *vert de Brunswick* différentes combinaisons de cuivre, qui sont employées en peinture. Ce que l'on rencontre maintenant sous ce nom dans le commerce est du carbonate basique de cuivre ( $\text{CuCo}^3 + \text{CuII}^2\text{O}^2$ ) et une imitation du *vert de montagne*, qui n'est autre chose que de la malachite finement porphyrisée ou un dépôt d'eaux de cémentation cuprifères. Pour obtenir le vert de Brunswick, on décompose le sulfate de cuivre avec du carbonate de sodium ou de calcium, ou bien on précipite du chlorure de cuivre (préparé en décomposant du sulfate de cuivre par le sel marin) par un carbonate alcalin, on lave avec de l'eau bouillante le précipité formé, et ensuite on le

nuance avec du spath pesant, du blanc permanent, du blanc de zinc ou du plâtre et quelquefois aussi avec du vert de Schweinfurt. Une espèce d'atakamite artificielle, un oxychlorure de cuivre, ayant, d'après *Ritthausen*, la formule  $\text{CuCl}^2, 3\text{CuO} + 3\text{H}^2\text{O}$ , constitue une variété de vert de Brunswick, qui toutefois ne paraît plus être beaucoup employée. Le vert de Brunswick qui se rencontre dans le commerce est le plus souvent mélangé avec le vert arsenical de Schweinfurt. Le vert de montagne peut être employé comme couleur à l'aquarelle, comme couleur à l'huile et comme couleur à la chaux.

**Bleu de Brême ou vert de Brême.** — Le *bleu* ou le *vert de Brême* se compose essentiellement d'hydrate d'oxyde de cuivre et il se présente sous forme d'une masse entièrement poreuse et bleu clair, mais dont la couleur tire un peu sur le verdâtre. Le prix de ce corps est d'autant plus élevé que sa couleur bleue est plus pure et qu'il est plus poreux. Comme couleur à l'aquarelle et comme couleur à la colle il donne un bleu clair (c'est pour cela qu'il a été nommé *bleu de Brême*); lorsque au contraire il est employé avec de l'huile, la couleur bleue primitive passe au vert au bout de 24 heures, transformation due à ce que l'oxyde de cuivre du vert de Brême se combine chimiquement avec les éléments de l'huile (acides oléique et palmitique) en donnant naissance à un savon vert. Le vert de Brême se rencontre dans le commerce avec différentes nuances que l'on produit en mélangeant le précipité avec des corps blancs légers, notamment avec une bouillie de plâtre finement divisé (par lévigation). L'*oxychlorure de cuivre* ( $\text{CuCl}^2, 3\text{CuO} + 4\text{H}^2\text{O}$ ) est maintenant presque partout employé comme matière première pour la fabrication de cette substance colorante. La voie suivie pour préparer le vert de Brême est sans influence sur les propriétés de la couleur obtenue, si seulement l'on a soin que la bouillie vert pâle, nommée oxyde dans les fabriques, ne contienne pas du tout de protochlorure de cuivre ( $\text{Cu}^2\text{Cl}^2$ ).

D'après les indications de *Gentile* la préparation s'effectue de la manière suivante :

1<sup>o</sup> On prend

112<sup>gr</sup>,5 de sel marin  
et 111        de sulfate de cuivre

complètement exempts de fer et secs, avec de l'eau on réduit par trituration les deux sels en une bouillie épaisse, et ils se changent en bichlorure de cuivre et en sulfate de sodium.

2<sup>o</sup> On coupe en morceaux de la grandeur d'un pouce carré

112<sup>gr</sup>,5 de vieux cuivre de navire,

on les introduit dans un tonneau, où se trouve de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique et l'on agite vivement; de cette façon tout l'oxyde qui se trouvait à la surface du cuivre est éliminé. On lave bien le métal avec de l'eau.

3° Le cuivre nettoyé est maintenant introduit par couches épaisses de 1/2 pouce dans les caisses d'oxydation avec une bouillie formée de bichlorure de cuivre et de sel de Glauber, et les substances sont ensuite abandonnées à elles-mêmes dans une cave ou dans un autre endroit. Le bichlorure de cuivre prend d'abord du cuivre et il se change en protochlorure, et celui-ci, par absorption d'oxygène et d'eau, se transforme en la combinaison basique, verte et insoluble mentionnée plus haut. Afin de favoriser la réaction, tous les 2 ou 3 jours on remue avec une pelle de cuivre la masse contenue dans les caisses d'oxydation. Comme, lorsqu'on traite le protochlorure de cuivre avec des alcalis et des terres alcalines, il se sépare du protoxyde de cuivre jaune ou rouge, il faut aussi qu'il ne reste pas la plus petite trace de protoxyde de cuivre, parce que sans cela dans un traitement ultérieur la couleur bleue pure du vert de Brème s'altérerait. Dans beaucoup de fabriques, afin d'éliminer le protochlorure de cuivre, on abandonne la bouillie à elle-même pendant une année, en ayant soin de l'agiter fréquemment, avant de lui faire subir un autre traitement. On atteint le même but en laissant sécher le mélange humide de temps en temps avant chaque opération : l'air prend alors la place de l'eau évaporée et produit ainsi une oxydation complète. Lorsque l'oxydation est terminée, en général au bout de 2 à 3 mois, on retire des caisses d'oxydation les masses de cuivre corrodées, on les introduit dans une cuve à lévigation et on les lave avec une petite quantité d'eau de manière à avoir un sédiment peu épais que l'on sépare du cuivre non oxydé.

4° Pour chaque quantité de 120 litres de ce sédiment on ajoute 6 kilogrammes d'acide chlorhydrique et l'on abandonne le mélange intime pendant 1 à 2 jours.

5° Dans une autre cuve, la cuve au bleu, on introduit pour 120 litres de sédiment mélangé avec de l'acide chlorhydrique 300 litres d'une lessive de potasse claire et incolore. On étend encore le sédiment acidifié avec 120 litres d'eau et l'on verse rapidement le contenu de la cuve acide dans la lessive de potasse de la cuve au bleu, pendant que quelques ouvriers agitent sans cesse le contenu de cette dernière. Sous l'influence du traitement par l'acide chlorhydrique la combinaison basique de cuivre se convertit en bichlorure de cuivre neutre de couleur verte, qui en présence de la potasse se change en chlorure de potassium et en hydrate de bioxyde de cuivre bleu (bleu de Brème).

6° Lorsque le tout a pris une consistance assez épaisse, on l'abandonne pendant 1 ou 2 jours, puis on élimine du précipité la potasse et le chlorure de potassium en l'agitant plusieurs fois avec de l'eau et en décantant celle-ci; on conserve pendant quelques semaines sur des étamines le précipité humide, on l'expose au contact de l'air et enfin on le comprime, on le coupe et on le dessèche à une température qui ne doit pas dépasser 30 à 35° cent., parce que à une plus haute température l'eau d'hydratation se dégagerait et le bleu de Brème se transformerait en bioxyde de cuivre brun-noir.

On peut encore obtenir le bleu de Brème en se servant de l'un des procédés suivants :

1° On mélange 15 kilog. de cuivre en feuilles coupé en petits morceaux avec 30 kilog. de sel marin préalablement humecté avec 15 kilog. d'acide sulfurique étendu de trois fois son volume d'eau ; de l'acide chlorhydrique est alors mis en liberté, et avec le concours de l'air cet acide transforme le cuivre d'abord en bichlorure et ensuite en protochlorure, aux dépens duquel se produit, par une nouvelle oxydation, le bichlorure de cuivre basique que l'on décompose par la lessive de potasse suivant la manière indiquée. 2° D'après *Habich*, on arrose le cuivre en feuilles avec une dissolution de battitures de cuivre (cendres de cuivre) dans l'acide chlorhydrique pur, afin de former la combinaison basique de chlorure de cuivre. 3° On mélange de l'azotate neutre de cuivre avec du carbonate de potassium ou de sodium en quantité insuffisante pour la décomposition complète ; le précipité floconneux de carbonate de cuivre qui se forme d'abord se transforme peu à peu, en abandonnant de l'acide carbonique, en *azotate basique de cuivre* ( $\text{CuAz}^2\text{O}^6 + \text{CuH}^2\text{O}^3$ ), qui se dépose sous forme d'une poudre verte pesante. On arrose ce sel avec une dissolution d'oxyde de zinc dans la potasse et l'on obtient une couleur bleu foncé, très-peu cohérente, couvrant bien et qui est formée de zincate de cuivre contenant une petite quantité d'azotate de cuivre extrêmement basique. 4° On obtient un bleu de Brème magnésifère en précipitant une dissolution de sulfate de cuivre, de sulfate de magnésium et d'un peu de bitartrate de potassium avec du carbonate de potassium ; dans ce but, on verse la dissolution des premières substances dans la solution de carbonate de potassium et l'on emploie un excès de cette dernière.

**Vert de Casselmann.** — La belle couleur verte exempte d'arsenic — *le vert de Casselmann* — découverte en 1865 par *W. Casselmann*, se prépare en mélangeant une dissolution bouillante de sulfate de cuivre avec une solution également bouillante d'un acétate alcalin. Le précipité qui prend naissance est un sel de bioxyde de cuivre basique ayant pour formule  $\text{CuSO}^4 + 3\text{CuH}^2\text{O}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$ . Desséchée et réduite en poudre, cette couleur constitue, après le vert de Schweinfurt, la plus belle de toutes les couleurs de cuivre (elle a été primée à l'exposition de Paris en 1867), aussi doit-on beaucoup recommander de l'employer à la place des couleurs de cuivre arsenicales.

**Vert minéral et bleu minéral.** — *Le vert minéral* ou *vert de Scheele* n'est plus maintenant que rarement employé ; c'est une couleur qui couvre peu et qui est essentiellement formée d'hydrate d'oxyde de cuivre et d'arsénite de cuivre. On l'obtient en mélangeant une dissolution de

	1 kilog. de sulfate de cuivre pur exempt de fer
dans	12 litres d'eau
avec une solution de	350 grammes d'acide arsénieux
et	1 kilog. de carbonate de potassium
dans	8 litres d'eau,

et l'on favorise la réaction en agitant continuellement. Le précipité vert d'herbe qui s'est formé est lavé avec de l'eau chaude, puis desséché. *Habich* propose de précipiter le liquide qui contient l'acide arsénieux et le sulfate de cuivre non pas avec de la soude ou de la potasse caustique ou carbonatée, mais avec du zincate de potassium ; on obtient une couleur qui, il est vrai, est plus claire, mais qui est extrêmement brillante. On désigne quelquefois sous le nom de *vert minéral* de la malachite ou même de l'hydrate d'oxyde de cuivre basique finement pulvérisé.

Bien que l'on comprenne généralement sous le nom de *bleu minéral* les variétés claires de bleu de Berlin mélangées avec de l'argile ou du kaolin, etc., d'autres auteurs désignent par ce nom ou par celui de *bleu de montagne* (*cendres bleues*) une couleur bleue, que l'on préparait autrefois dans le Tyrol et à Chessy près Lyon en réduisant en poudre et ensoumettant à la lévigation les morceaux les plus purs de l'azurite (cuivre carbonaté bleu,  $2\text{CuCO}_3 + \text{CuH}^2\text{O}^2$ ). Il paraît que maintenant on le prépare en précipitant une solution d'azotate de cuivre avec de la chaux caustique, ou d'après d'autres indications avec de la potasse, et en nuancant le précipité encore humide, mais lavé, avec de la craie, du plâtre ou du spath pesant. En France une partie du bleu de montagne est vendue encore humide sous forme d'une pâte. Les couleurs bleues que l'on rencontre dans le commerce en morceaux quadrangulaires ou en tables carrées sous le nom de *cendre bleues artificielles* se préparent en précipitant à froid une solution de 100 parties de sulfate de cuivre et de 12 parties 1/2 de chlorure d'ammonium au moyen d'un lait de chaux obtenu avec 30 parties de chaux. Ces couleurs sont formées d'hydrate d'oxyde de cuivre et de sulfate de calcium, et leur composition est représentée par la formule  $2(\text{CaSO}_4, 2\text{H}^2\text{O}^4 + 3\text{CuH}^2\text{O}^2)$ . Elles ont une nuance bleue plus pure que le bleu de Brême, et elles couvrent assez bien avec l'eau, mais peu avec l'huile.

**Bleu à l'huile.** — Le *bleu à l'huile*, qui, broyé avec des huiles et des vernis, donne une magnifique couleur violette, est formé par du *sulfure de cuivre* ( $\text{CuS}$ ). On emploie soit le sulfure de cuivre qui se rencontre dans la nature sous forme de *covelline*, soit le sulfure de cuivre artificiel. On obtient le bleu à l'huile en fondant du cuivre métallique finement divisé avec du sulfure de potassium et en traitant la masse fondue avec de l'eau : le sulfure de cuivre reste sous forme de petits cristaux bleuâtres brillants qui après dessiccation sont finement pulvérisés.

**Vert de Schweinfurt.** — Le *vert de Schweinfurt* est la plus belle et la plus recherchée, mais aussi la plus dangereuse de toutes les couleurs de cuivre ; cette couleur porte aussi les noms de *vert de Vienne*, *vert de Neuwied*, *vert de Mitis*, *vert impérial*, *vert de perroquet*, etc., etc., suivant que le vert de Schweinfurt proprement dit est pur ou qu'il est nuancé avec du spath pesant, du sulfate de plomb et du jaune de chrome. La composition et la méthode de préparation du vert de Schweinfurt étaient un secret de fabrique jusqu'à ce que *V. Liebig* et après lui *Braconnot* eurent fait con-

naître la manière de le préparer. D'après les analyses d'*Ehrmann*, le vert de Schweinfurt est à l'état pur une combinaison d'acétate neutre de cuivre et d'arsénite de cuivre suivant la formule  $(C^2H^3O)^2 \left\{ \begin{array}{l} O^2 \\ Cu \end{array} \right. + 3(CuO, AsO^{23})^1$ ,

et il contient pour 100 parties :

Bioxyde de cuivre.....	31,29	parties.
Acide arsénieux.....	58,65	—
Acide acétique.....	10,06	—

D'après l'indication d'*Ehrmann*, on dissout dans l'eau, dans des vases séparés, des poids égaux d'acide arsénieux et de verdet, et l'on mélange l'une avec l'autre les solutions concentrées bouillantes. Il se forme immédiatement un précipité floconneux vert-olive d'arséniate de cuivre tandis que le liquide contient de l'acide acétique libre. Si l'on abandonne au repos le précipité contenu dans le liquide, il diminue de volume et devient dense et cristallin; en même temps il se produit dans ce précipité des portions vertes, qui deviennent de plus en plus grandes, jusqu'à ce que dans l'espace de quelques heures il se soit transformé en une masse granuleuse cristalline d'un vert intense. Cette nouvelle combinaison est le vert de Schweinfurt; on filtre pour la séparer du liquide et on la lave; elle paraît se produire de la manière suivante: pour chaque quantité de 4 molécules d'arsénite de cuivre une molécule d'acide arsénieux devient libre et une quantité équivalente d'acide acétique entre en combinaison. L'indication de *Braconnot*, de préparer le vert de Schweinfurt à l'aide du sulfate de cuivre est maintenant suivie dans les fabriques avec quelques modifications. D'après ce chimiste, on dissout 13 kilog. de sulfate de cuivre dans une très-petite quantité d'eau bouillante et l'on mélange la solution bouillante avec une solution concentrée également bouillante d'arsénite de potassium ou de sodium contenant 20 kilog. d'acide arsénieux. Il se forme immédiatement un précipité vert sale. En ajoutant au liquide 15 litres de vinaigre de bois concentré ou une quantité suffisante pour qu'il sente l'acide acétique, le précipité se transforme en vert de Schweinfurt, qu'on filtre et qu'on lave immédiatement avec de l'eau bouillante, afin d'empêcher que de l'acide arsénieux se sépare et qu'il se mélange à la matière colorante. Par conséquent, il importe dans la fabrication du vert de Schweinfurt de préparer aussi économiquement que possible par voie humide de l'arsénite neutre de cuivre et de transformer celui-ci par digestion dans l'acide acétique étendu en une combinaison d'acide arsénieux, d'acide acétique et d'oxyde de cuivre.

Le vert de Schweinfurt peut être employé comme couleur à l'huile et comme couleur à l'aquarelle, il ne couvre pas parfaitement, mais il sèche bien; cette couleur ne peut pas être appliquée sur la chaux fraîche, car

<sup>1</sup> Cette formule est tout à fait empirique, et la véritable composition du vert de Schweinfurt est encore à déterminer. Une partie du cuivre s'y trouve à l'état d'oxydure et une partie de l'arsenic à l'état d'acide arsénique.

la chaux caustique lui enlève son acide acétique et il reste de l'arséniate de cuivre vert-jaune, qui n'a pas une couleur agréable. Le vert de Schweinfurt constitue une poudre formée de cristaux microscopiques, vert-émeraude, dont la couleur est d'autant plus foncée que les cristaux sont plus gros; par la trituration la couleur devient plus claire. Il se trouve dans le commerce sous forme d'une poudre *cristalline* et à l'état porphyrisé sous forme de vert de Schweinfurt *amorphe*. Il est inaltérable à l'air et à la lumière. Il est insoluble dans l'eau; par une longue ébullition dans l'eau il devient brun, probablement en perdant de l'acide acétique. On sait que dans les appartements dont les murs humides sont recouverts de tapisseries contenant du vert de Schweinfurt il se dégage une odeur désagréable et donnant lieu à des céphalalgies; cette odeur est probablement causée par le dégagement d'une combinaison volatile d'arsenic, probablement d'hydrogène arsénié.

**Stannate de cuivre.** — Le *stannate de cuivre* ou *vert de Gentele*, obtenu en précipitant le sulfate de cuivre avec le stannate de sodium, lavant et desséchant le précipité, est une belle couleur de cuivre verte et non vénéneuse.

**Vert-de-gris.** — Le *vert-de-gris* ou *acétate de cuivre* se rencontre dans le commerce sous forme de *vert-de-gris neutre* ou *cristallisé* et sous forme de *vert-de-gris basique*. Le *vert-de-gris neutre* ou *cristallisé* est de l'acétate neutre de cuivre  $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2$  }  $\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$ ; il fut d'abord préparé

exclusivement par les Hollandais, qui le désignaient sous le nom de *vert-de-gris distillé*, afin de dérouter les autres fabriques. Le *vert-de-gris basique* ou *bleu* est préparé en grand principalement dans les environs de Montpellier; on abandonne à lui-même le marc de raisins dans des tonneaux ou dans de grands pots de terre; le sucre contenu dans le marc se transforme sous l'influence du ferment (qui se trouve à côté du sucre) en alcool, et celui-ci se change à son tour en acide acétique. Pendant ces réactions la température s'élève beaucoup. Si, au bout de 3 ou 4 jours, il se dégage une odeur de vinaigre bien évidente, on dispose par couches dans des pots de terre le marc et des lames de cuivre que l'on a auparavant enduites avec une solution de vert-de-gris et que l'on a ensuite fait sécher. Ces pots recouverts avec des paillassons sont placés dans une cave dont la température s'élève à 10 ou 12°. Lorsqu'il s'est formé à la surface des lames de cuivre une couche suffisamment épaisse de vert-de-gris, on la racle, on délaye le vert-de-gris avec de l'eau dans un tonneau; on introduit la bouillie dans un sac de cuir et on lui donne par compression la forme quadrangulaire. Les lames dépouillées de vert-de-gris sont de nouveau employées jusqu'à ce qu'elles soient complètement dissoutes. Ce vert-de-gris est bleu et il est nommé *vert-de-gris bleu* ou *français*; il a pour formule  $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2$  }  $\text{O}^2, \text{Cu H}^2\text{O}^2 + 5 \text{H}^2\text{O}^2$ . On obtient encore le vert-de-gris d'une autre manière; ainsi par exemple, à Grenoble, on hu-

mecte des plaques de cuivre avec du vinaigre et on les expose dans un lieu chaud, ou bien on dispose par couches des plaques de cuivre et des morceaux de flanelle trempés dans le vinaigre; ce vert-de-gris a une couleur verte et il a pour formule  $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2 \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \end{matrix}} \right\} \text{O}^2, 2\text{CuH}^2\text{O}^2$ . — Le *vert-de-gris neutre*

s'obtient: 1° en dissolvant le sel basique dans l'acide acétique; 2° en décomposant le sulfate de cuivre par l'acétate neutre de plomb  $\text{CuSO}^4 + (\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2 \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \end{matrix}} \right\} \text{O}^2 = \text{PbSO}^4 + (\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2 \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \end{matrix}} \right\} \text{O}^2$ . D'après la première méthode, on

dissout le vert-de-gris basique dans quatre parties de vinaigre distillé ou de vinaigre de bois en chauffant les substances dans une chaudière de cuivre, on décante le liquide clair et l'on évapore jusqu'à l'apparition d'une croûte saline, après quoi on le verse dans un vase de bois, où le vert-de-gris neutre se dépose sur des baguettes de bois que l'on y a disposées. D'après le deuxième procédé, on mélange les dissolutions, on décante le liquide afin de le séparer du sulfate de plomb précipité et, en ajoutant un peu d'acide acétique, on évapore à cristallisation. Au lieu de l'acétate neutre de plomb, on emploie aussi pour la décomposition du sulfate de cuivre l'acétate de calcium et depuis quelque temps l'acétate de baryum. Dans le commerce le vert-de-gris neutre se rencontre en *grappes*, qui consistent en prismes vert foncé, opaques et solubles dans 13,4 parties d'eau froide, 5 parties d'eau bouillante et 14 d'alcool bouillant.

On emploie les deux espèces de vert-de-gris comme couleurs à l'huile et à l'aquarelle <sup>1</sup>, pour la préparation des couleurs de cuivre (vert de Schweinfurt), dans la teinture et dans l'impression des tissus, dans la dorure et depuis quelque temps pour la préparation de l'acide acétique.

### PLOMB.

(Pb = 207; densité = 11,37.)

**État naturel du plomb.** — Le plomb est connu depuis les temps les plus anciens. Dans la nature on ne le rencontre que très-rarement à l'état natif, mais souvent combiné avec le soufre sous forme de *galène* (plomb sulfuré, PbS) et de *bournonite* (antimoine sulfuré plombo-cuprifère). Ce dernier minéral de plomb est formé de 41,77 de plomb, 12,76 de cuivre, 26,01 d'antimoine et 19,46 de soufre ( $3\text{Cu}^2\text{S}, \text{Sb}^2\text{S}^3 + 2[3\text{PbS}, \text{Sb}^2\text{S}^3]$ ), et il est traité pour plomb et pour cuivre. Il se trouve en outre sous forme de *plomb carbonaté* (céruosite, plomb blanc,  $\text{PbCO}^3$ ), de *plomb phosphaté* (pyromorphite, plomb vert,  $3[\text{Pb}^2\text{O}^3, 3\text{PbO}] + \text{PbCl}^2$ ), de *plomb arséniaté* (mimétésite,  $3[\text{As}^2\text{O}^3, 3\text{PbO}] + \text{PbCl}^2$ ); *plomb sulfaté* (anglésite;  $\text{PbSO}^4$ ),

<sup>1</sup> En Russie on emploie beaucoup le vert-de-gris dans la peinture à l'huile: dans ce but, on le broie avec du blanc de plomb, et il se produit une double décomposition dans laquelle du carbonate de cuivre et de l'acétate de plomb basique prennent naissance; le premier donne au blanc de plomb non encore décomposé une couleur bleu clair, qui, après le mélange avec l'huile, prend peu à peu la belle couleur verte qu'offrent presque généralement les toits russes peints en vert.



de *plomb molybdaté* (plomb jaune;  $\text{PbMoO}_4$ ) et de *plomb chromaté* (crocoïte, plomb rouge;  $\text{PbCrO}_4$ ).

**Extraction du plomb.** — On extrait ordinairement le plomb de la *galène*. Celle-ci (qui renferme 86,57 de plomb et 13,43 de soufre et toujours un peu d'argent) est de couleur gris de plomb et elle possède un éclat tout à fait métallique; elle cristallise en cubes, elle est cassante et possède un poids spécifique de 7,75. Outre qu'elle est employée pour l'extraction du plomb, elle sert aussi, réduite en poudre fine (alquifoux), pour vernir la poterie commune, pour la préparation du blanc de plomb de *Pattinson*, pour polir les objets de bijouterie et comme sable à poudrer. La galène s'emploie aussi depuis quelque temps pour la préparation du platine pur avec les minerais de ce métal.

L'extraction s'effectue soit à l'aide de la *méthode par précipitation*, soit à l'aide de la *méthode par grillage*.

*Extraction du plomb par précipitation.* L'extraction du plomb de la *galène par la méthode par précipitation* repose sur la manière dont se comporte le fer métallique en présence du sulfure de plomb. Si l'on chauffe du sulfure de plomb avec du fer métallique, il se forme du sulfure de fer et du plomb métallique ( $\text{PbS} + \text{Fe} = \text{FeS} + \text{Pb}$ ). Dans la méthode par précipitation la galène préalablement débarrassée de la gangue par fusion ou par lévigation est mélangée avec de la grenaille de fer, — que l'on obtient en versant dans de l'eau de la fonte en fusion, — et fondue dans un fourneau à cuve. On obtient du *plomb métallique* et une *matte plumbeuse*; celle-ci est essentiellement formée de sulfure de fer, de sulfure de plomb et d'un peu de sulfure de cuivre. A la place du fer métallique on emploie également, pour produire la séparation du plomb de la galène, des minerais de fer, des scories d'affinage, etc., qui par leur oxygène agissent aussi comme désulfurants.

Les figures 35, 36 et 37 représentent un fourneau de fusion. B est la cuve, CD le foyer et le creuset qui, comme le montre le dessin, sortent en partie du fourneau. Au moyen d'un canal le métal liquide peut être conduit de D dans un second creuset E (fig. 37). Les gaz qui se dégagent de la cuve traversent, avant d'arriver dans la cheminée T, des chambres où se déposent les particules de minerai entraînées par le vent de la tuyère. Le mélange des minerais additionnés de grenaille de fer est avec le combustible disposé par couches alternatives dans le fourneau. Les produits liquides se rassemblent dans le creuset D. Les produits sont du *plomb argentifère* et une *matte plumbeuse* contenant par 100 kilogrammes 30 kilogrammes et plus de plomb et 90 et plus d'argent, ainsi qu'une proportion de cuivre plus ou moins grande. Suivant la quantité et la qualité des métaux contenus dans la matte on la grille et on la traite pour sulfate de cuivre ou pour cuivre de ciment, ou bien on la fond avec des scories de plomb riches et des grenailles de fer et on la traite pour plomb.

*Extraction du plomb par grillage.* L'extraction du plomb de la *galène par grillage dans un fourneau à réverbère* est basée sur la manière dont se

comportent l'oxyde de plomb et le sulfate de plomb en présence de la

galène. Par l'action de l'oxygène de l'air atmosphérique une partie de la galène est transformée en oxyde de plomb et en acide sulfureux, et il se produit en même temps du sulfate de plomb. Le soufre de la galène qui n'a pas été décomposée est oxydé et éliminé par l'oxygène du sulfate de plomb et de l'oxyde de

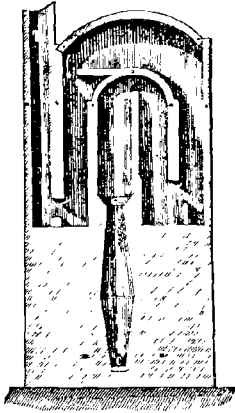


Fig. 35.

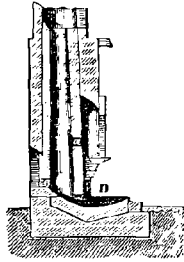


Fig. 36.

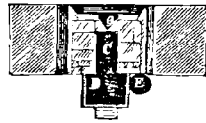


Fig. 37.

plomb pur ( $3\text{PbO} + \text{PbS} = 4\text{Pb} + \text{SO}^2 + \text{O}$ ;  $\text{PbSO}^4 + \text{PbS} = 2\text{Pb} + 2\text{SO}^2$ ). Si lors de l'extraction du plomb par grillage il y a un excès de galène, il se forme un sous-sulfure de plomb ( $\text{Pb}^2\text{S}$ ), duquel s'échappe (ressue) du plomb métallique, en même temps que le résidu devient plus sulfuré ( $2\text{Pb}^2\text{S} = 2\text{PbS} + 2\text{Pb}$ ).

Le procédé anglais d'extraction du plomb est basé sur cette méthode,

qui porte le nom de *méthode par grillage et par ressuage* et qui nécessite l'emploi d'un *four à réverbère avec une sole munie d'une excavation*. La disposition ordinaire des fours à réverbère usités pour la fonte des minerais de plomb dans le Derbyshire et le Cumberland est indiquée par la figure 38. La sole, qui est formée avec des scories,

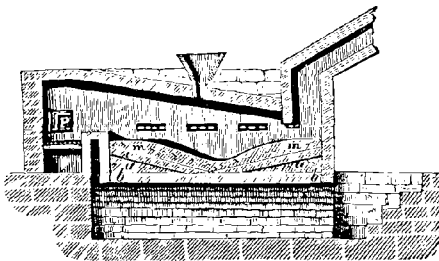


Fig. 38.

repose sur un mur massif. La surface de celui-ci offre une inclinaison générale dirigée vers le côté où s'opère la coulée. Là se trouve l'ouverture de coulée, et dans la partie la plus basse de celle-ci le trou de coulée, par lequel sort le plomb pour arriver dans le creuset extérieur. Le four est muni de six portes *o, o, o*, dont trois se trouvent sur le côté où s'effectue la coulée, et un nombre égal sur le côté postérieur. Les minerais à traiter sont introduits dans le four à l'aide d'une ouverture *T* en forme d'entonnoir et qui peut être fermée. Ordinairement on introduit à la fois 800 kilogrammes de schlich, que l'on traite dans l'espace de 6 à 7 heures. Le poids de la houille employée est égal à la moitié environ du poids du minerai. Le minerai est

répandu uniformément à la surface de la sole. On ferme ensuite les portes du fourneau, afin que celui-ci s'échauffe. Au bout de deux heures on les ouvre, jusqu'à ce que la vapeur qui remplit le four ait disparu, on les ferme de nouveau et l'on produit un feu vif. Plus tard on ouvre les portes pour la deuxième fois et l'on brasse le minerai avec un ringard que l'on introduit successivement par les différentes ouvertures. La masse devient maintenant pâteuse et le plomb s'écoule de tous côtés. On continue le brassage pendant environ une heure et la masse commence à devenir demi-liquide. On favorise cette tendance à devenir liquide en ajoutant du spath fluor. Aussitôt qu'elle est complètement liquide, on laisse écouler la couche supérieure de la scorie. On solidifie cette scorie en l'arrosant avec de l'eau. On la désigne sous le nom de scorie blanche ; elle est de couleur blanche ou gris clair, elle a un aspect semblable à celui de l'émail et elle contient souvent jusqu'à 22 0/0 de sulfate de plomb. Par la porte moyenne on projette ensuite de la houille menue, afin de solidifier les scories difficilement fusibles et encore riches restées sur le métal. Enfin on débouche le trou de coulée et le plomb s'écoule dans le creuset extérieur.

**Plomb d'œuvre.** — Le plomb obtenu à l'aide de la méthode par précipitation ou à l'aide du procédé par grillage est désigné sous le nom de *plomb d'œuvre* et il contient de l'argent, du cuivre, de l'antimoine, etc. Afin de débarrasser le plomb d'œuvre de ces derniers métaux, on le soumet à la désargenterie, soit par coupellation, soit par pattinsonage.

**Revivification.** — La litharge produite dans la coupellation est employée telle quelle ou bien est transformée en plomb métallique par la *revivification*. La revivification de la litharge s'effectue dans un fourneau à réverbère sur la sole duquel on dispose par couches la litharge avec du charbon. Le plomb obtenu par cette voie contient fréquemment du cuivre, de l'antimoine et même un peu d'argent. Il est pour cette raison moins mou (*plomb dur*) que le plomb préparé avec de la litharge pure (*plomb mou*). Les analyses suivantes effectuées par *Reich* montrent la composition des différentes sortes de plomb de Freiberg :

	PLOMB			PLOMB ANTIMONIFÈRE.	
	D'ŒUVRE brut.	RAFFINÉ.	DUR.	I.	II.
Plomb. ....	97,72	99,28	87,60	90,76	87,60
Arsenic. ....	1,36	0,16	7,90	1,28	0,40
Antimoine. ....	0,76	traces.	2,80	7,31	11,60
Fer. ....	0,07	0,05	traces.	0,13	traces.
Cuivre. ....	0,25	0,25	0,40	0,35	traces.
Argent. ....	0,49	0,53	—	—	—

**Propriétés du plomb.** — Le plomb *raffiné* ou le plomb *pattinsoné*, tel qu'il se rencontre dans le commerce, offre une couleur gris clair caractéristique. Il a généralement peu de tendance à prendre une structure cristalline, et sa cassure présente un aspect uniforme et fondu; cependant dans certaines opérations métallurgiques on l'obtient cristallisé sous des formes appartenant au système tesselaire (combinaison du cube et de l'octaèdre), c'est ce qui a lieu par exemple dans le pattinsonage. Le plomb se distingue par sa mollesse et sa flexibilité, aussi possède-t-il une malléabilité assez grande; mais il n'a qu'une faible ténacité. Récemment râclé ou coupé, il offre un vif éclat, qui se perd promptement au contact de l'air. Il laisse de fortes traces sur les mains, le papier et le linge. La dureté n'est pas beaucoup augmentée par le travail. Son poids spécifique est égal à 11,37. Par conséquent 1 pied cube (= 27 décim. cub.) pèse plus de 300 kilog. La pureté du plomb préparé avec les minerais est presque toujours plus ou moins altérée par d'autres métaux. Les métaux étrangers que l'on y rencontre ordinairement sont le cuivre et l'antimoine, rarement l'arsenic, et le zinc en petite quantité, encore plus rarement le fer. Une autre impureté fréquente du plomb est l'oxyde de plomb, dont on trouve de petites quantités mélangées avec le métal; la présence de cet oxyde diminue considérablement la malléabilité et la ténacité du plomb, mais augmente sa résistance à la pression. Par conséquent, lorsque le plomb doit être employé pour supporter des charges, la présence de l'oxyde dans le métal est avantageuse. Si c'est au contraire la malléabilité qui doit être prise en considération, comme lorsqu'il s'agit de fabriquer des feuilles de plomb, il faut éviter lors de la fusion la formation de l'oxyde. Le plomb appartient aux métaux facilement fusibles, il fond dès la température de 332°; il se solidifie tranquillement et avec une surface concave. Chauffé presque jusqu'à son point de fusion, il devient cassant et il se brise sous l'influence d'un fort coup de marteau. Lorsqu'on le chauffe au rouge-blanc intense à l'abri de l'air, il se produit dans sa masse un mouvement d'ébullition et il donne des vapeurs. Le plomb ne peut être limé que difficilement, parce que les particules du métal détachées par la lime bouchent, à cause de leur mollesse, les cavités de l'instrument. Le plomb absorbe tout au plus 4,5 0/0 de zinc et 0,07 0/0 de fer, mais il absorbe d'autant plus de cuivre que la température est plus élevée.

**Usages du plomb métallique.** — Le plomb a des usages très-variés. On s'en sert sous forme de plaques pour fabriquer des chaudières à concentration pour l'acide sulfurique, le vitriol et l'alun, pour la construction des chambres de plomb employées dans la préparation de l'acide sulfurique anglais; il sert en outre pour fabriquer des cornues et des tuyaux de conduite pour l'eau et le gaz, sous forme de feuilles minces pour envelopper le tabac à priser, usage tout à fait vicieux, parce que le tabac finit par se charger de plomb; le plomb est encore employé pour la fabrication du plomb de chasse, pour le moulage des balles, pour la confection des projectiles à chemises de plomb des canons rayés, pour la préparation de

certaines alliages; dans l'extraction de certains métaux comme l'argent et l'or, dans la préparation de l'acétate neutre de plomb, du minium et de la céruse on se sert également du plomb.

**Fabrication du plomb de chasse.** — Le *plomb de chasse* ou *plomb granulé*, considéré au point de vue de sa préparation, offre cela d'intéressant que, pour lui donner sa forme, on n'a pas besoin de moules, puisque les différents grains qui le constituent ne sont autre chose que des gouttes de plomb solidifiées.

La fabrication du plomb de chasse comprend cinq opérations différentes : 1° la fusion du plomb ; 2° la granulation du métal fondu ; 3° le triage des grains de plomb suivant leur grosseur ; 4° la séparation des grains irréguliers des grains ronds ; 5° le lissage.

Dans la fabrication du plomb de chasse on n'emploie pas de plomb pur, mais toujours du plomb allié avec de petites quantités d'arsenic, qui donne au plomb la propriété d'être facilement granulé. La quantité de l'arsenic à ajouter varie avec la qualité du plomb employé. On ajoute ordinairement 0,3 à 0,8 0/0 d'arsenic. Une proportion trop grande d'arsenic produit des grains lenticulaires, une proportion trop petite des grains allongés. On ajoute l'arsenic en nature ou bien sous forme de sulfure d'arsenic ou d'acide arsénieux. Si l'on se sert d'acide arsénieux, on couvre la surface du plomb fondu avec de la poussière de charbon et l'on élève immédiatement la température jusqu'au rouge. L'arsenic est enveloppé dans du papier grossier ; après l'avoir placé dans une corbeille de fil de fer, on l'introduit dans le plomb fondu et l'on agite bien. Pour *granuler* le plomb, on se sert de chaudières de tôle à fond plat (*moules à dragée*), munis comme les cribles de trous ronds d'égal diamètre. Si l'on versait simplement le plomb dans le moule, les grains prendraient une forme beaucoup plus ovale que ronde. C'est pourquoi il faut qu'il se trouve dans le moule une masse poreuse, qui s'applique solidement contre la paroi et qui maintienne le plomb liquide à une température telle qu'il puisse couler à travers les pores ni trop facilement ni trop difficilement. Les crasses qui se forment sur le plomb fondu sont très-convenables pour cet usage. Le métal liquide est obligé de se frayer un passage à travers les crasses et il s'écoule en gouttes isolées par les trous du moule, et, pendant qu'il tombe librement, il prend la forme globuleuse, comme le ferait tout autre liquide. La température que doit avoir le plomb fondu varie avec le numéro du grain ; pour le gros grain elle doit être telle qu'un brin de paille plongé dans le bain soit à peine bruni. On élève une construction en forme de tour et d'une hauteur convenable, sur le sommet de laquelle se trouvent les moules à dragée. Au lieu d'une tour on peut aussi se servir d'un puits profond ou d'une autre cavité. Les grains de plomb solidifiés pendant la chute sont reçus dans un vase contenant de l'eau, qui tient en dissolution 0,025 0/0 de sulfure de sodium, afin d'empêcher, par la formation d'une mince couche de sulfure de plomb, que les grains de plomb s'oxydent au contact de l'air. En se basant sur un principe tout à

fait différent, on prépare le *plomb granulé* dit *centrifuge*. L'appareil nécessaire pour cela se compose d'un disque horizontal fixé sur un axe vertical et muni d'un rebord formé d'une feuille de laiton percée de trous comme un crible; on imprime au disque un mouvement tel que son bord ait une vitesse de 300 mètres par minute et l'on verse dessus l'alliage de plomb fondu. Par suite de la force centrifuge le métal s'échappe par les trous de la feuille de laiton sous forme de grains réguliers brillants et d'égale grosseur, et ceux-ci sont lancés sur un écran de toile placé autour du disque, sans devenir ovales ou cylindriques. L'air, qui est aussi mis en mouvement centrifuge et qui se renouvelle avec une grande rapidité, solidifie les grains avant qu'ils arrivent au contact de l'écran. Les grains qui se produisent en traversant un seul et même moule ne sont pas d'égale grosseur. C'est pourquoi on les *trie* à l'aide d'un crible muni de trous ronds. Lorsque les grains sont triés d'après leur grosseur, il faut encore *séparer* ceux qui ne sont pas complètement ronds ou qui ont un autre défaut. On se sert dans ce but d'une longue table à rebords un peu inclinée vers l'horizon, sur les côtés de laquelle sont pratiquées des cannelures et qui est animée d'un mouvement de va-et-vient dans le sens horizontal. Les grains ronds tombent dans une caisse, qui est préparée pour les recevoir, tandis que les grains défectueux, pyriformes, restent sur place ou bien glissent latéralement dans les cannelures et de là dans une caisse particulière. La dernière opération est le *lissage*. Dans ce but, on introduit les grains de plomb avec du graphite (6 parties de graphite pour 100,000 de plomb) dans un tonneau qui se meut autour d'un axe de fer horizontal, et qu'on laisse tourner jusqu'à ce que le plomb ait acquis le degré nécessaire de poli et d'éclat. A la place du graphite on a employé en Angleterre du mercure ou de l'amalgame d'étain pour recouvrir les grains de plomb, auxquels ces substances communiquent un reflet blanc passager; mais le mercure élève le prix de fabrication, sans améliorer le produit. Si l'on exigeait que les grains de plomb eussent une couleur blanche ou analogue au bronze, il serait peut-être plus convenable lors du lissage d'ajouter dans le tonneau au lieu de graphite de la poudre de bronze. Dans la fabrication du plomb granulé il y a une perte de métal d'environ 2 0/0. On prépare ordinairement 10 grosseurs différentes, du n° 0, qui est le plus gros, au n° 9 ou 10, qui est le plus fin. Les grains les plus fins portent le nom de *cendrée*, les plus gros (de la grosseur d'un pois) celui de *chevrotines*.

**Alliages du plomb.** — Parmi les alliages du plomb nous devons citer la *soudure tendre des ferblantiers* (parties égales de plomb et d'étain), l'*alliage des tuyaux d'orgues* (96 parties de plomb et 4 d'étain), l'*alliage du potier d'étain* (plomb, antimoine et étain), l'*alliage pour clous de navires* (3 parties d'étain, 2 de plomb, 1 d'antimoine), le *calain* de la Cluine avec lequel sont fabriquées les feuilles qui servent à garnir les caisses de thé (126 parties de plomb, 17,5 d'étain, 1,25 de cuivre et une trace de zinc); pour d'autres alliages employés pour les caractères d'imprimerie et pour la galvanotypie voyez plus loin.

## PRÉPARATIONS DE PLOMB (Y COMPRIS LES PRÉPARATIONS DE CHROME).

**Oxyde de plomb.** — L'*oxyde de plomb*  $PbO$  est employé dans l'industrie sous deux formes différentes, le *massicot* et la *litharge*.

Le *massicot* (oxyde jaune de plomb) est une poudre jaune ayant souvent un reflet rougeâtre et que l'on obtient soit en chauffant du carbonate ou de l'azotate de plomb, soit en calcinant du plomb au contact de l'air. Avant la connaissance du chromate de plomb, le massicot était employé comme couleur jaune. A la chaleur rouge cet oxyde fond facilement en une masse vitreuse (*crystal*), qui dans la plupart des cas est un mélange de plomb fondu et de silicate de plomb. La *litharge* est de l'oxyde de plomb fondu cristallisé et on l'obtient comme produit métallurgique lors de l'extraction par coupellation de l'argent du plomb riche provenant du pattinsonage. Elle contient toujours des quantités plus ou moins grandes d'oxyde de cuivre, un peu d'oxyde d'antimoine, ainsi que de petites quantités d'oxyde d'argent, enfin quelquefois du plomb métallique (*Wittstein* y aurait trouvé 1,25 — 3,10 de plomb). Par digestion avec une solution de carbonate d'ammonium on peut la débarrasser de l'oxyde de cuivre qui s'y trouve mélangé. L'oxyde de plomb absorbe l'acide carbonique de l'air, à l'état fondu il se combine facilement avec la silice et les silicates et il forme avec ces derniers des verres facilement fusibles. Il se dissout dans l'acide acétique, dans l'acide azotique, dans l'acide chlorhydrique très-étendu, ainsi que dans les lessives bouillantes de potasse et de soude. Il est insoluble dans les carbonates d'ammonium, de potassium et de sodium. On l'emploie dans la fabrication du verre pour la préparation du cristal, du flint-glass et du strass, pour le vernissage des poteries, et comme fondant dans la peinture sur porcelaine et sur verre; il sert aussi pour la préparation du vernis à l'huile de lin et à l'huile d'œillette, de l'emplâtre de plomb (oléate de plomb), du mastic, du minium, et de l'acétate de plomb. On emploie, pour préparer le stannate de sodium, une dissolution d'oxyde de plomb dans la soude (plombate de soude); ce liquide sert en outre pour teindre en noir la corne (notamment dans la fabrication des peignes, afin de donner à la corne ordinaire l'aspect de la corne de buffle ou quelquefois l'aspect de l'écaille), et les poils (dans ce but on ne l'emploie qu'en dissolution très-étendue), ainsi que dans la métallo-chromie pour iriser la surface du laiton et du bronze.

**Minium.** — Le *minium* est une combinaison de protoxyde et de peroxyde de plomb ( $Pb^3O^4$ ). On prépare le minium en chauffant en présence de l'air (comme par exemple à Villach), du protoxyde de plomb dans un fourneau. Le fourneau employé dans ce but est un four à réverbère dont la sole est pavée avec des briques; sur cette sole on place l'oxyde de plomb et dans le foyer le combustible, dont la flamme passe au-dessus de la sole et se dirige dans la cheminée. Le courant d'air ne doit être que très-faible, parce que sans cela l'oxyde de plomb fonde-

rait et se transformerait en litharge, qui ne peut pas être changée en minium. Pendant le chauffage on brasse continuellement. On fabrique fréquemment le minium avec de l'oxyde de plomb qui a été préparé avec du plomb métallique dans le même fourneau à réverbère; c'est ce qui a lieu dans la fabrique de *Bigaglia* à Venise, de *Roard* à Clichy, et dans l'usine à plomb de Shrewsbury, où dans les parties chaudes du fourneau on transforme le plomb en massicot, et dans les parties moins chaudes, ce dernier en minium. Le minium le plus pur s'obtient en chauffant au rouge du carbonate de plomb dans un fourneau à réverbère; il porte le nom de *rouge de Paris*. Depuis quelque temps on prépare aussi le minium (d'après le procédé de *Burton*), en chauffant du sulfate de plomb avec du salpêtre du Chili et du carbonate de sodium et en lessivant avec de l'eau la masse chauffée; le minium reste, tandis que le sulfate et l'azotate de sodium se dissolvent.

On se sert du minium pour la fabrication du cristal, pour la préparation de mastics pour les tubes de verre, les tuyaux de conduite de vapeur et pour boucher les joints des couvercles des chaudières; il sert aussi comme matière colorante, comme couleur à l'aquarelle et comme couleur à l'huile; dans les deux cas il couvre beaucoup, etc.

**Peroxyde de plomb.** — En traitant le minium par l'acide azotique, on obtient le *peroxyde de plomb*  $PbO^2$  sous forme d'une poudre brune dont la fabrication des allumettes emploie de grandes quantités, bien que pour cet usage on préfère le peroxyde de plomb préparé par voie humide avec l'acétate neutre de plomb et le chlorure de chaux. — Ce que dans les fabriques d'allumettes on nomme *minium oxydé* est un mélange évaporé à sec d'acide azotique et de minium, et qui est formé d'azotate de plomb, de peroxyde de plomb et de minium non décomposé.

**Acétate de plomb.** — *L'acétate neutre de plomb* ou le *sucré de plomb*  $\left( \begin{array}{c} (C^2H^3O)^2 \\ Pb \end{array} \right) O^2 + 3H^2O$  se compose pour 100 parties de :

58,71 d'oxyde de plomb,  
27,08 d'acide acétique,  
14,21 d'eau;

il cristallise en prismes à 4 pans qui se dissolvent dans 1,66 partie d'eau et 8 parties d'alcool; lorsqu'on le chauffe, il se décompose en carbonate de plomb qui reste et en acétone qui se volatilise. Il forme avec l'acide sulfurique du sulfate de plomb et de l'acide acétique. Pour le préparer, on traite avec du vinaigre distillé ou du vinaigre de bois de la litharge ou mieux encore du massicot contenu dans des chaudières de plomb ou de cuivre étamé, on évapore le liquide clarifié et on le laisse cristalliser dans des capsules de porcelaine ou dans des caisses de bois. Avec 100 parties de litharge on obtient 150 parties d'acétate de plomb. On emploie ce sel dans la teinture pour la préparation de l'acétate d'aluminium (*mordant de rouge*), des vernis, des matières colorantes, notamment du blanc de plomb et du jaune de chrome. Il sera question de l'*acétate tribasique*



de plomb (extrait de saturne) à propos de la fabrication du blanc de plomb.

**Céruse.** — La *céruse* (blanc de plomb, carbonate de plomb basique de la formule  $2\text{PbCO}_3 + \text{PbH}^2\text{O}^2$ ) se prépare suivant différentes méthodes. On distingue les *méthodes hollandaise, française et anglaise*.

*Méthode hollandaise.* La *méthode hollandaise* est basée sur la propriété qu'offre le plomb métallique de se transformer en carbonate de plomb lorsque à une température convenable il se trouve en contact avec des vapeurs de vinaigre, de l'acide carbonique et de l'oxygène. Les moyens à l'aide desquels on peut, d'après cette méthode, fabriquer la céruse sont différents. En Hollande et en Belgique ainsi que dans quelques fabriques allemandes le plomb en lames minces enroulées en spirale est placé dans des pots vernissés à l'intérieur (fig. 39) au fond desquels se trouve du vinaigre ordinaire mélangé avec de la levûre de bière; les pots sont

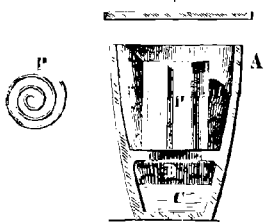


Fig. 39.

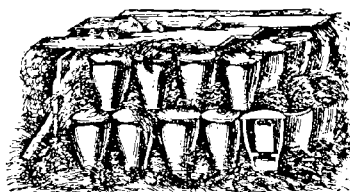


Fig. 40.

couverts avec des plaques de plomb et rangés par couches dans du fumier de cheval. Un bain de fumier (fig. 40) ainsi disposé est désigné sous le nom de *Looge*. Sous l'influence de la fermentation qui prend naissance dans le fumier de cheval la température s'élève, le vinaigre se volatilise et avec l'aide de l'oxygène de l'air donne lieu à la formation d'acétate basique de plomb. L'acétate basique de plomb

$\left( \begin{array}{c} (\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2 \\ \text{Pb} \end{array} \right) \left\{ \text{O}^2, 3\text{PbH}^2\text{O}^2 \right\}$  est transformé en céruse et en acétate neutre

de plomb par l'acide carbonique produit dans le fumier en fermentation. Dans la plupart des fabriques de l'Allemagne et de l'Autriche notamment (par exemple à Klagenfurt et à Wolfsberg en Carinthie) on n'emploie plus du tout le fumier. On pourrait appeler cette méthode la *méthode allemande* ou *autrichienne*. A la place des pots on se sert de *chambres chauffées* où se trouvent disposées suivant la longueur plusieurs séries de lattes placées les unes au-dessus des autres et sur lesquelles on dépose des plaques de plomb pliées en forme de toit. Le fond des chambres est recouvert d'une couche de tan, de fruits, de lie de vin, de matières en putréfaction, etc., à travers lesquels filtre lentement du vinaigre. La disposition rationnelle est la suivante : le fond de la chambre est une cuve couverte avec des planches percées de trous et dans laquelle se trouve du vinaigre chauffé. Les vapeurs de vinaigre pénètrent dans la chambre en traversant les trous des planches. Dans tous ces cas la lame de plomb est

peu à peu transformée en céruse de la surface à l'intérieur. Ce produit brut est débarrassé par des lavages de l'acétate de plomb qu'il renferme et par lévigation du plomb métallique non attaqué, et c'est seulement alors qu'il est livré au commerce comme de la céruse pure. Une modification du procédé hollandais maintenant usitée en Angleterre est la suivante : dans les compartiments d'une caisse de bois chauffée par le fond avec de la vapeur à environ 35° on place le plomb finement granulé et humecté avec 1 ou 1,5 0/0 de vinaigre : dans la boîte on fait arriver un courant d'acide carbonique et une quantité de vapeur suffisante pour maintenir bien humides le plomb et l'atmosphère intérieure. Au bout de 10 à 14 jours la transformation est complète. La céruse brute est comme à l'ordinaire lavée et soumise à la lévigation.

*Méthode anglaise.* Dans la *méthode anglaise* le plomb est fondu dans une chaudière, de laquelle il s'écoule sur la sole d'un grand fourneau à réverbère qui reçoit continuellement de l'air d'une soufflerie. Le plomb se divise, il offre à l'air une grande surface et il coule dans une rigole dont les parois latérales sont percées de petites ouvertures, à travers lesquelles passe la litharge, tandis que le plomb, plus lourd, reste au fond de la rigole. La litharge finement divisée que l'on obtient de cette manière est humectée avec 1/100 de son poids d'acétate neutre de plomb en solution dans l'eau et ensuite introduite dans des auges horizontales qui sont fermées supérieurement et qui communiquent entre elles. Maintenant on fait passer à travers la litharge un courant d'acide carbonique impur, que l'on produit en brûlant du coke dans un fourneau à réverbère. Les souffleries qui alimentent le fourneau à réverbère donnent lieu à une pression suffisante pour pousser le gaz jusqu'à la litharge à travers des tubes qui sont refroidis avec de l'eau froide. Des rables qui sont mus avec une machine à vapeur agitent continuellement l'oxyde, ce qui favorise sa combinaison avec l'acide carbonique. La céruse obtenue de cette manière couvre très-bien et elle est préférée par les Anglais à celle obtenue par la voie humide.

*Méthode française.* La *méthode française* ou *méthode de Thénard et Roard* est de beaucoup le procédé le plus usité pour la fabrication de la céruse. Comme c'est aussi la plus rationnelle, nous nous y arrêterons un peu plus longuement. La méthode consiste à dissoudre de la litharge dans l'acide acétique (vinaigre de bois rectifié), afin de produire une solution d'acétate tribasique de plomb (extrait de Saturne)  $\left( \begin{matrix} (C^2H^3O)^2 \\ Pb \end{matrix} \right) \left\{ O^2 + 2PbH^2O^2 \right\}$ .

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

A Clichy, près Paris, on prépare la céruse dans les appareils suivants en décomposant l'acétate tribasique de plomb par l'acide carbonique. Dans la cuve A (fig. 41) on opère la dissolution de la litharge dans l'acide acétique, dissolution qui est favorisée au moyen de l'agitateur BC; de cette cuve la solution de l'acétate tribasique de plomb s'écoule dans un réservoir E en cuivre étamé, dans lequel le plomb métallique, le cuivre et les autres substances insolubles se déposent. Du réservoir E le liquide clair coule dans le récipient où doit s'effectuer la décomposition et qui est muni d'un couvercle à travers lequel passent 800 tubes plongeant de 32 centimètres environ dans le liquide. Ces tubes communiquent tous entre eux par un gros tube commun *gg*, qui est adapté à l'appareil à laver P. Dans cet appareil se rassemble et se purifie l'acide carbonique qui est produit dans un petit four à chaux G par la décomposition en présence de l'air atmosphérique de 2 volumes et demi de craie et 1 volume de coke. On produisait autrefois l'acide carbonique en brûlant du charbon de bois. Au bout de 12 à 14 heures la décomposition est terminée. On fait écouler dans le réservoir *i* la solution claire d'acétate neutre de plomb qui surnage le blanc de plomb, et le dépôt dans l'autre réservoir O. Au moyen d'une pompe R on remonte la solution d'acétate

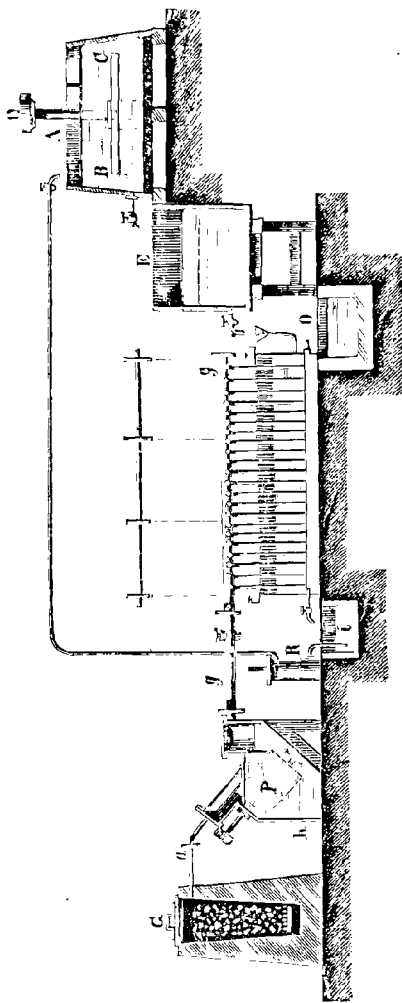


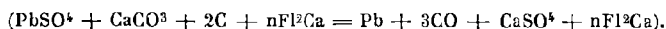
Fig. 41.

neutre de plomb dans la cuve A et l'on recommence une nouvelle opération. La céruse qui se trouve dans le réservoir O est lavée plusieurs fois avec de l'eau et la première eau de lavage est réunie au liquide de la cuve A. La céruse lavée est ensuite desséchée. Pour préparer à peu de frais le gaz acide carbonique destiné à la fabrication de la céruse, on a recommandé de chauffer au rouge un mélange de carbonate de calcium, de charbon et de peroxyde de manganèse ( $\text{CaCO}_3 + \text{C} + 3\text{MnO}_2 = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + 2\text{CO}_2$ ); on emploie aussi l'acide carbonique qui se dégage pen-

dant la fermentation des moûts de bière et d'eaux-de-vie, ou bien enfin, dans les localités où cette particularité se présente, on se sert du gaz acide carbonique qui se dégage de la terre, et dans ce but on l'aspire au moyen d'une pompe, et à l'aide de tubes on le conduit où il doit être employé. A Brohl, dans le voisinage du lac Laachersee, l'acide carbonique est employé de cette manière à la fabrication de la céruse.

D'après la méthode de *Button* et *Dyer*, qui maintenant n'est plus usitée, on introduit dans une longue auge de pierre un mélange intime de litharge et d'une petite quantité d'acétate de plomb dissous, et on fait arriver un courant d'acide carbonique chaud sur la masse que l'on agit continuellement au moyen d'une machine. Lorsque toute la litharge est transformée en céruse, on pulvérise celle-ci. D'après *Pallu* (1859), on étend sur un plan incliné du plomb réduit en très-petits fragments (au moyen d'une machine centrifuge), et on l'humecte avec de l'acide acétique. Au bout d'une heure environ le plomb s'est transformé en acétate et en carbonate de plomb. On fait ensuite couler sur le plan incliné une solution d'acétate neutre de plomb qui dissout l'acétate cristallisé et entraîne la céruse, et celle-ci se dépose dans une cuve. Le liquide clair qui surnage est versé sur une deuxième table, etc. En se basant sur un principe analogue, *Grüneberg* (1860) prépare la céruse de la manière suivante : il expose à l'action simultanée de l'air, de l'acide acétique et de l'acide carbonique, du plomb granulé soumis à un mouvement de rotation.

Le sulfate de plomb ( $\text{PbSO}_4$ ), qui se forme en grande proportion dans différentes opérations chimiques (par exemple, dans la préparation de l'acétate d'aluminium avec l'alun et l'acétate de plomb, ou dans la préparation de l'acide acétique avec l'acétate neutre de plomb et l'acide sulfurique), constitue un produit accessoire sans valeur que jusqu'à présent on n'a pu, à cause de sa réduction difficile, transformer avec avantage en plomb métallique et qui ne couvre pas suffisamment pour être employé à la place de la céruse. Depuis quelque temps on a commencé en France à transformer le sulfate de plomb en céruse au moyen des carbonates alcalins. On se sert dans ce but de carbonate d'ammonium ou de carbonate de sodium. *Payen* recommande cette méthode pour les localités où l'on peut se procurer de grandes quantités de sulfate de plomb. Pour convertir avec avantage le sulfate de plomb en plomb métallique, on fond ce sel dans un fourneau avec 67 0/0 de craie, 12-16 0/0 de charbon et 37 0/0 de spath fluor. Il se forme d'abord du carbonate de plomb, qui est ensuite réduit par le charbon ; d'un autre côté il se produit du sulfate de calcium, qui avec le spath fluor fond en donnant une scorie :



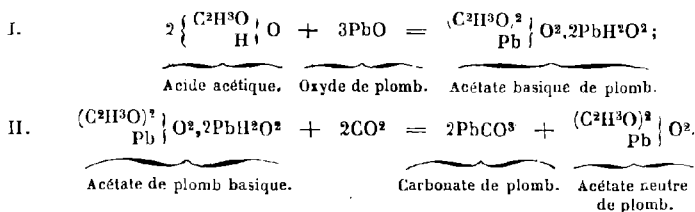
On peut le réduire par voie humide, en le mettant, comme le veut *Bolley*, en présence du zinc et de l'acide chlorhydrique, il se forme du chlorure de zinc et du plomb métallique. D'après l'indication de *Krafft*, on

transforme le sulfate de plomb en acétate neutre de plomb (et en sulfate de baryum) en le faisant bouillir avec de l'acétate de baryum.

**Théorie de la fabrication de la céruse.** — Abstraction faite du procédé mentionné en dernier lieu (la préparation avec le sulfate de plomb), la formation de la céruse d'après les méthodes indiquées dépend :

- 1° De la formation d'acétate tribasique de plomb, et
- 2° de la décomposition de cette combinaison en acétate neutre de plomb et en céruse.

Si nous considérons la céruse simplement comme du carbonate de plomb, la formation de cette matière peut être représentée par les deux formules suivantes :



On voit qu'une quantité considérable de céruse peut être produite avec une quantité proportionnellement faible d'acétate neutre de plomb. La production de la céruse serait de cette manière sans limites si cette matière ne contenait pas une certaine quantité d'acétate neutre de plomb, et si en outre on pouvait dans sa fabrication éviter qu'il se perde de l'acide acétique.

**Préparation de la céruse avec le chlorure de plomb.** — D'après *Tourmentin*, on peut préparer de la céruse avec le chlorure de plomb basique (obtenu avec le chlorure de sodium et la litharge) de la manière suivante : on met cette combinaison en suspension dans l'eau, on fait passer un courant d'acide carbonique à travers le liquide et l'on fait bouillir celui-ci avec de la craie dans une chaudière de plomb, jusqu'à ce que, après avoir été filtré, il ne soit plus noirci par le sulfure d'ammonium. La céruse formée est débarrassée du sel marin par des lavages, puis soumise à la lévigation et desséchée.

**Chlorure de plomb basique succédané de la céruse.** — Le *chlorure de plomb basique*, qui dans ces derniers temps a été recommandé par *Pattinson* comme succédané de la céruse, se prépare en mélangeant une solution bouillante de chlorure de plomb ( $\text{PbCl}^2$ ), contenant 2,5 0/0 environ de ce sel, avec son volume d'eau de chaux saturée. Il se dépose aussitôt un précipité blanc ( $\text{PbCl}^2 + \text{PbH}^2\text{O}^3$ ), qui est séparé, lavé et desséché. On prépare le chlorure de plomb en décomposant dans une chaudière de plomb par l'acide chlorhydrique concentré de la galène réduite en poudre fine. Le gaz hydrogène sulfuré qui se dégage dans cette opération est entraîné au moyen d'un tube ; on l'allume et on dirige la flamme dans une chambre à acide sulfurique, afin de cette manière d'utiliser le soufre de la galène pour la fabrication de l'acide sulfurique. La céruse de *Pattinson*

n'est pas tout à fait blanc de neige, mais d'une couleur tirant un peu sur le brunâtre, qui cependant se fait à peine remarquer dans tous les cas où la couleur doit être mélangée avec un peu de noir ou de bleu. Elle couvre d'une manière remarquable.

**Propriétés de la céruse.** — La céruse à l'état pur est d'un blanc éblouissant, sans odeur ni saveur; suivant la manière dont elle a été préparée, elle offre un aspect différent; avec les feuilles de plomb disposées dans les pots on obtient la *céruse en lamelles*, qui se rencontre dans le commerce sous forme de plaques minces. Les plaques de plomb avec lesquelles les pots étaient couverts se recouvrent d'une croûte épaisse qui forme la *céruse commune*. Le *blanc de Crems* est de la céruse pure moulée en tablettes avec de l'eau de gomme. Le *blanc de perle* est mélangé avec un peu de bleu de Berlin ou d'indigo. *Mulder, Grüneberg*, etc., ont trouvé que la céruse qui se rencontre dans le commerce se compose de 2 molécules de carbonate de plomb et de 1 molécule d'hydrate d'oxyde de plomb  $2(\text{Pb CO}_3) + \text{PbO, H}_2\text{O}$ . Des céruses de différentes provenances contenaient pour 100 parties :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Oxyde de plomb	83,77	85,93	86,40	86,25	84,42	86,72	86,5	86,51	86,36	86,11	86,27	85,52
Acide carboniq.	15,06	11,89	11,53	11,37	14,45	11,28	11,3	11,26	11,58	11,53	11,62	12,58
Eau . . . . .	1,01	2,01	2,13	2,21	1,36	2,00	2,2	2,23	2,05	2,31	2,21	1,38

1. Blanc de Crems. 2. Céruse précipitée de Magdebourg. 3. Céruse du Hartz. 4. Blanc de Crems. 5. Carbonate de plomb préparé par *Hochstetter* lui-même en imitant la méthode hollandaise. 6. Céruse d'Offenbach. 7. Céruse de Klagenfurt. 8-12. Céruses anglaises préparées par la méthode hollandaise.

En ce qui concerne les propriétés couvrantes de la céruse, il paraît certain qu'elles dépendent de l'état d'agrégation de cette substance; une céruse cristalline, granuleuse, peu dense, obtenue par précipitation, couvre moins qu'une céruse plus dense préparée d'après la méthode hollandaise. La propriété couvrante de la céruse augmenterait avec sa richesse en hydrate.

**Falsifications de la céruse.** — Dans les fabriques on mélange fréquemment (moins souvent depuis quelque temps) la céruse avec du sulfate de baryum (30,66 et même 72 0/0) et du sulfate de plomb, plus rarement avec de la withérite (carbonate de baryum), de la craie, du plâtre ou de l'argile. Une addition de sulfate de baryum à la céruse qui doit être employée comme couleur à l'huile n'est pas rationnelle, parce que le sulfate de baryum ne couvre pas du tout et que par conséquent on consomme sans utilité une grande quantité d'huile. La céruse pure doit se dissoudre complètement dans l'acide azotique étendu et la solution claire additionnée d'un excès de potasse caustique ne doit pas donner de précipité (craie); un résidu insoluble dans l'acide azotique indique la présence du plâtre, du sulfate de baryum ou du sulfate de plomb. Le sel de plomb est indiqué, si un échantillon de résidu chauffé sur le charbon à l'aide du chalumeau donne des globules métalliques; on reconnaît le sulfate de

baryum lorsqu'un échantillon chauffé avec du charbon, puis arrosé avec de l'acide chlorhydrique étendu, donne un précipité blanc avec la solution de gypse : du plâtre traité de la même manière ne donne pas de précipité blanc avec une solution de gypse, mais avec l'oxalate d'ammonium. D'après *Stein*, la manière la plus simple pour connaître la quantité de la céruse renfermée dans un mélange de céruse et de sulfate de baryum consiste à déterminer la perte par calcination, laquelle est en raison directe de la quantité du carbonate de plomb. Cette perte s'élève pour les échantillons non mélangés à 14,5 0/0.

MÉLANGE.		PERTE par CALCINATION.	
33,3 pp. de céruse et 66,6 pp. de sulfate de baryum....	..	4,5 à 5	0/0
66,6 — 33,3 — — — — —	.....	6,5 à 7	—
80,0 — 20,0 — — — — —	.....	13	—
50,0 — 50,0 — — — — —	.....	10 à 10,4	—

**Usages de la céruse.** — On sait que la céruse est employée comme couleur et pour la préparation du mastic, du vernis à l'huile de lin et du minium. La céruse a l'inconvénient d'être très-facilement attaquée par l'hydrogène sulfuré et de se transformer en sulfure de plomb. *Thénard* a proposé de restaurer les peintures à l'huile devenues noires par suite de la conversion de la céruse en sulfure de plomb en les traitant avec une solution de peroxyde d'hydrogène. Le sulfure de plomb est transformé en sulfate blanc par l'oxygène (ozone) de cette combinaison.

*Composés chromiques.*

**Fer chromé.** — Le *fer chromé* constitue la matière première employée pour la préparation du chromate de plomb et de tous les composés chromiques. Le fer chromé se compose essentiellement de protoxyde de fer et d'oxyde de chrome (FeO, Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, ou Cr<sup>2</sup>FeO<sup>4</sup>), c'est par conséquent un fer magnétique dans lequel le peroxyde de fer est remplacé par son isomorphe le sesquioxyde de chrome. De même une partie du sesquioxyde de chrome se trouve fréquemment remplacée par de l'alumine et du peroxyde de fer, et une partie du protoxyde de fer par de la magnésie et du protoxyde de chrome. Il a une couleur qui varie du gris de fer au noir de jais. La valeur du fer chromé dépend de sa richesse en sesquioxyde de chrome. D'après les analyses de *Clauet* (1869) il contient en moyenne :

Fer chromé de Baltimore.....	45	0/0 d'oxyde de chrome.
— de Norwége.....	40	— —
— de France.....	37 à 51	— —
— d'Asie Mineure.....	53	— —
— de Hongrie.....	31	— —
— de l'Oural.....	49,5	— —
— de Californie.....	42,2	— —

**Chromate de potassium.** — *a.* Le *chromate neutre* ou *chromate jaune de potassium*  $\left. \begin{matrix} \text{CrO}_2^3 \\ \text{K}^2 \end{matrix} \right\} \text{O}^2$  ou  $\text{K}^2 \text{CrO}^4$  se prépare en fondant sur la sole d'un

fourneau à réverbère du fer chromé réduit en poudre et lévigué mélangé avec du carbonate de potassium et du salpêtre. Par l'oxygène du salpêtre le sesquioxyde de chrome et le protoxyde de fer sont plus fortement oxydés, le premier se transforme en acide chromique. De la masse broyée on extrait par ébullition avec de l'eau le chromate de potassium formé, le carbonate de potassium non décomposé et un peu d'aluminate et de silicate de potassium. On décompose la dissolution avec du vinaigre de bois, qui précipite l'alumine et la silice, et ensuite on évapore jusqu'à l'apparition d'une pellicule. Le chromate neutre de potassium cristallise en prismes opaques de couleur jaune-citron, qui se dissolvent facilement dans l'eau, mais sont insolubles dans l'alcool et se transforment avec une grande facilité en chromate acide de potassium. Les acides sulfurique et azotique opèrent immédiatement cette transformation. — *b.* Le *chromate acide* ou le *chromate rouge de potassium*  $K^2Cr^2O^7$ , cristallise en prismes anhydres de couleur aurore, qui se dissolvent dans 10 parties d'eau. La solution a une réaction fortement acide. Chauffé fortement, il dégage de l'oxygène, et il reste du sesquioxyde de chrome et du chromate neutre de potassium. On prépare ce sel en traitant la combinaison neutre avec de l'acide azotique ou de l'acide sulfurique. On doit préférer l'acide azotique parce que alors on obtient, outre le chromate de potassium, le salpêtre facile à utiliser qui reste dans l'eau mère, après que le chromate de potassium a été séparé par cristallisation.

Comme l'avait déjà fait autrefois *Stromeyer*, *Jacquelin* a dans ces derniers temps recommandé le sel de calcium comme point de départ pour la préparation des chromates; il propose de chauffer au rouge avec de la craie le fer chromé en renouvelant fréquemment les surfaces, de suspendre dans l'eau bouillante la masse réduite en poudre fine et, en agitant continuellement, d'ajouter de l'acide sulfurique jusqu'à réaction faiblement acide. Le sel de calcium, qui après le chauffage au rouge était du protochromate de potassium, est, après le traitement par l'eau et l'acide sulfurique, du bichromate de potassium. Outre cette combinaison la solution contient encore un peu de sulfate de fer qui est précipité avec de la craie. La liqueur ne contient plus maintenant que du bichromate de calcium et un peu de sulfate de calcium. Le bichromate de potassium peut être préparé simplement avec ce sel : dans ce but on fait agir une solution de carbonate de potassium sur le bichromate de calcium, il se forme du carbonate de calcium, et l'on évapore à cristallisation la solution du bichromate de potassium. *Tilghmann* propose de chauffer au rouge dans un fourneau à réverbère pendant 18-20 heures du fer chromé pulvérisé mélangé avec 2 parties de *chaux* et 2 parties de sulfate de potassium. Une autre méthode indiquée par le même consiste à chauffer au rouge du fer chromé avec de la poudre de feldspath et de la chaux. D'après *Swindells*, il faut mélanger le fer chromé avec son poids de chlorure de potassium ou de sodium et chauffer le mélange dans un fourneau à réverbère presque jusqu'au rouge-blanc et en ayant soin, pendant tout le temps de



l'opération, d'amener à la surface du mélange de la vapeur d'eau fortement chauffée. Il se produit du chromate de sodium ou de potassium. Le perfectionnement le plus important dans la préparation du chromate de potassium consiste dans le remplacement du salpêtre par le carbonate de potassium et l'emploi d'un fourneau qui permet à l'air atmosphérique d'arriver au contact du mélange, de telle sorte que l'oxydation du fer chromé se produit aux dépens de l'oxygène atmosphérique; il faut aussi ne pas oublier l'addition de la chaux, ce qui non-seulement économise l'alcali, mais encore facilite beaucoup l'oxydation, parce que la masse prend une consistance pâteuse, et elle peut alors être facilement brassée. Cette dernière circonstance n'est pas sans importance, car, si l'on emploie l'alcali seul, le mélange fond en un liquide clair, au fond duquel descend le fer chromé, et alors l'air ne peut pas faire ressentir son action sur ce dernier.

**Usages du chromate de potassium.** — Avant l'année 1820 le chromate de potassium n'était employé que pour la préparation du chromate de plomb. Le chromate de potassium était autrefois préparé par un procédé dispendieux, qui consistait à calciner le fer chromé avec du salpêtre. En 1826 *Köchlin* essaya pour la première fois de se servir du bichromate de potassium comme rongeur sur le rouge de Turquie, ce qui donna une grande impulsion à l'emploi de ce sel. Il reçut ensuite d'autres applications industrielles, notamment dans la teinture, et parmi lesquelles nous mentionnerons spécialement la production du jaune de chrome et de l'orange de chrome dans l'impression des tissus, du noir de chrome avec le bois de Campêche, l'oxydation du cachou et du bleu de Berlin, l'impression à l'enlavage pour produire du blanc sur fond bleu d'indigo, le blanchiment de l'huile de palme et des graisses analogues, la préparation de certaines matières fulminantes dans la fabrication des allumettes et des amorces, la préparation du chromate de protoxyde de mercure et de l'oxyde de chrome pour la peinture sur porcelaine et la décoration des poteries et, dans ces derniers temps, la fabrication du *vert d'émeraude* ou *vert de Guignet*, qui est fréquemment employé comme couleur fixée à l'albumine dans l'impression des tissus. On emploie aussi de grandes quantités de chromate de potassium dans l'industrie des couleurs de goudron pour la fabrication du violet d'aniline. Depuis quelque temps on se sert également du chromate de potassium pour la préparation du gaz chlore, quelquefois aussi pour débarrasser l'eau-de-vie de l'huile de pommes de terre et pour purifier le vinaigre préparé avec de l'acide pyroligneux. L'emploi du bichromate pour les usages qui viennent d'être indiqués est d'une si grande importance que la préparation de ce sel constitue une branche importante d'industrie<sup>1</sup>. Dans ces dernières années on a cherché à remplacer dans

<sup>1</sup> D'après *J. Persoz* (1869), il y a cinq fabriques qui s'occupent de la préparation du chromate de potassium : deux en Écosse, une en France, une à Drontheim en Norvège, et une à Kasan dans l'Oural. Toutes ces fabriques produisent annuellement environ 3,000,000 de kilogrammes de chromate de potassium.

l'impression des tissus le bichromate de potassium par le *bichromate d'ammonium*.

**Chromates de plomb.** — On distingue trois combinaisons différentes de l'acide chromique avec l'oxyde de plomb, le chromate neutre de plomb (jaune de chrome), le chromate de plomb basique (rouge de chrome) et un mélange du chromate neutre avec le chromate basique (orange de chrome).

*Jaune de chrome.* Le *chromate neutre de plomb* ou *jaune de chrome*  $\text{PbCrO}_4$  se prépare de deux manières différentes, soit en précipitant le chromate de potassium par l'acétate de plomb, soit avec le sulfate et le chlorure de plomb. Suivant la première méthode, on prépare d'abord une solution de plomb, et dans ce but on se sert de petites cuves de bois qui sont disposées en amphithéâtre. On remplit les cuves avec du plomb granulé, on ferme les robinets et l'on verse du vinaigre dans la cuve la plus élevée. Au bout de 10 minutes environ on ouvre le robinet et on laisse écouler le liquide dans la deuxième cuve et de là dans la troisième et dans la quatrième. Le vinaigre se rend dans la cuve destinée à le recueillir, sans s'être emparé d'une quantité de plomb considérable. Par cette première opération le plomb ne doit être qu'humecté et préparé à l'oxydation. Les cuves restent sans vinaigre jusqu'à ce que le plomb se soit recouvert d'une pellicule blanc bleuâtre. La cuve supérieure reçoit alors sa charge de vinaigre ; au bout d'une demi-heure à une heure, on fait écouler le vinaigre dans la deuxième cuve, etc., jusqu'à ce que la solution de plomb saturée contenant de l'acétate basique de plomb arrive dans la cuve inférieure. Pour la fabrication du jaune de chrome on mélange la solution avec autant d'acide acétique qu'il en faut pour que la liqueur commence à avoir une réaction acide, et ensuite on verse le liquide pour le faire clarifier dans une grande cuve. Dans une grande cuve on conserve une dissolution de 25 kilogr. de bichromate de potassium dans 500 litres d'eau. Dans la solution de chrome on verse de la solution de plomb tant qu'il se produit un précipité, on lave celui-ci et, si l'on veut préparer le jaune de chrome ordinaire, on le mélange avec du plâtre, du spath pesant ou même du blanc permanent (sulfate de baryum artificiel), et enfin on le dessèche. D'après *Liebig*, on prépare le jaune de chrome avec le sulfate de plomb que l'on obtient en grande quantité dans l'impression des indiennes, et dans ce but on met ce sel en digestion avec une dissolution chaude de chromate jaune de potassium ; suivant la quantité du sulfate de plomb qui s'est transformé en chromate, il se produit des couleurs jaunes plus ou moins claires.

D'après *Habich*, il existe deux combinaisons doubles de chromate et de sulfate de plomb qui correspondent aux formules  $\text{PbSO}_4 + \text{PbCrO}_4$  et  $2\text{PbSO}_4 + \text{PbCrO}_4$ . La *première* se forme lorsqu'on mélange une solution de chromate rouge de potassium avec la quantité d'acide sulfurique qui lui correspond et que l'on précipite le mélange avec une solution de plomb. La *deuxième* combinaison se forme lorsqu'on augmente du double la proportion de l'acide sulfurique. Elle ne montre pas à l'état humide cette

augmentation de volume que l'on observe dans la première, mais elle constitue après la dessiccation une couleur vive presque jaune-soufre à cassure brillante. D'après *Anthon*, on obtient un beau jaune de chrome en faisant digérer 100 parties de chromate de plomb fraîchement précipité avec une solution de 47 parties de chromate de potassium.

*Rouge et orange de chrome.* Le *chromate de plomb basique* ou *rouge de chrome* (vermillon de chrome, vermillon autrichien),  $\text{PbCrO}_4 + \text{PbH}^2\text{O}^2$  est une couleur rouge qui depuis quelque temps est beaucoup employée dans la peinture en bâtiments, et elle se prépare avec le chromate neutre de plomb, auquel on enlève la moitié de son acide chromique à l'aide de la potasse, soit par fusion avec du salpêtre, soit avec une lessive de potasse. D'après *Liebig* et *Wöhler*, pour obtenir le rouge de chrome, on fond au rouge très-faible du salpêtre (le mieux est d'employer un mélange à parties égales d'azotate de potassium et d'azotate de sodium) et l'on y introduit peu à peu par petites portions du jaune de chrome pur. On enlève avec de l'eau la masse contenue dans le creuset, et, après l'avoir bien lavée, on dessèche le rouge de chrome qui s'est séparé. Le rouge de chrome ainsi obtenu a une magnifique couleur rouge-vermillon et il est formé de particules cristallines très-brillantes. D'après *Dulong*, on prépare le rouge de chrome en précipitant de l'acétate de plomb avec une solution de chromate de potassium, à laquelle on a ajouté de la potasse. Tous les rouges de chrome, depuis le rouge-vermillon le plus foncé jusqu'au rouge-minium mat, ne se distinguent les uns des autres que par la grosseur des cristaux qui forment la poudre colorée. Si l'on prend des rouges de chrome ayant les nuances les plus différentes de manière à obtenir des poudres fines et homogènes, on obtient des produits ayant tous la même nuance, et la couleur brillante rivalisant avec le vermillon est disparue. Par conséquent, si l'on doit préparer un rouge de chrome très-foncé, il faut favoriser la formation des cristaux et surtout éviter de troubler la cristallisation par l'agitation, etc. On rencontre dans le commerce sous le nom d'*orange de chrome* et avec différentes nuances des mélanges de chromate neutre et de chromate basique de plomb. Pour obtenir ces matières colorantes, on précipite l'acétate basique de plomb (extrait de Saturne) avec du chromate de potassium, on fait bouillir le jaune de chrome avec un lait de chaux ou enfin on traite le jaune de chrome avec une quantité de potasse insuffisante pour le transformer en rouge de chrome. *Anthon* recommande pour la préparation de l'orange de chrome de traiter 100 parties de jaune de chrome avec 55 parties de carbonate de potassium ou 12-18 parties de chaux caustique réduite en lait de chaux.

**Oxyde de chrome.** — On prépare de différentes manières l'*oxyde de chrome*  $\text{Cr}^2\text{O}_3$ , qui, sous le nom de *vert de chrome*, est fréquemment employé pour colorer le verre et dans la peinture sur porcelaine et sur verre. A l'état anhydre on l'emploie pour enduire les cuirs à rasoir et comme couleur indestructible et inimitable pour la confection de certains billets de banque. On obtient l'oxyde de chrome le plus beau et celui qui au point

de vue industriel répond à toutes les exigences en chauffant au rouge du chromate de protoxyde de mercure ( $2Hg^2CrO^4 = Cr^2O^4 + 5O + 4Hg$ ). Malheureusement ce mode de préparation est trop compliqué et trop coûteux pour être employé en grand. *Lassaigne* propose de chauffer au rouge des quantités égales de chromate neutre de potassium et de soufre et d'épuiser la masse avec de l'eau ( $2KCrO^4 + 2S = KS + KSO^4 + Cr^2O^3$ ). D'après *Wöhler*, on mélange du chromate neutre de potassium avec du chlorure d'ammonium, on calcine et on lessive avec de l'eau, qui laisse l'oxyde de chrome. On obtient encore de l'oxyde de chrome en calcinant un mélange de dichromate de potassium et de charbon et en enlevant avec de l'eau le carbonate de potassium formé. L'hydrate d'oxyde de chrome (ayant la composition représentée par la formule  $Cr^4H^6O^9$ , soit pur, soit combiné avec l'acide borique ou phosphorique, se rencontre depuis quelque temps dans le commerce sous forme d'une belle couleur verte et comme succédané du vert de Schweinfurt; on le désigne sous les noms de vert d'émeraude, de *Müttler*, de *Pannetier*, d'*Arnaudon*, de *Matthieu-Plessy*. Le vert de *Guignet* se compose pour 100 parties de

76,25 d'oxyde de chrome,  
11,71 d'acide borique  
et 12,04 d'eau.

D'après *Scheurer-Kestner*, la présence de l'acide borique dans le vert de *Guignet* est simplement accidentelle et non nécessaire.

**Alun de chrome.** — L'alun de chrome  $\left( \begin{matrix} C^2 \\ K^2 \end{matrix} \left\{ 4SO^4 + 24H^2O \right\} \right)$  se rencontre sous forme de cristaux octaédriques violet foncé; il se forme en grande quantité comme produit secondaire dans la fabrication de certaines couleurs de goudron (violet d'aniline, vert d'aniline, rouge d'anthracène). On l'emploie comme mordant dans la teinture pour rendre insolubles la gélatine et la gomme, ainsi que pour la confection des tissus imperméables. Il sert aussi fréquemment pour préparer le chromate de potassium.

**Chlorure de chrome.** — Le chlorure de chrome,  $Cr^2Cl^6$ , préparé en décomposant le sulfure de chrome par le chlore, est une masse brillante, micacée, cristallisant en lamelles violettes, qui peut être employée comme matière colorante, principalement dans la fabrication des papiers de couleur.

### ÉTAIN.

(Sn = 118; densité = 7,28.)

**État naturel et extraction de l'étain.** — L'étain ne se trouve jamais dans la nature à l'état natif, mais on le rencontre à l'état d'oxyde sous forme de *cassitérite* ( $SnO^2$  avec 79 0/0 d'étain) et dans l'*étain pyriteux* [ $2Cu^2S + SnS^2$ ] + 2 (FeS, ZnS),  $SnS^2$ , avec 26 à 29 0/0 d'étain]

sous forme de sulfure combiné avec d'autres sulfures métalliques. L'étain oxydé ou cassitérite se trouve à l'état de minerai de montagne en amas, en filons et en stockwerks dans le granite, la syénite, etc., et, sous forme de *minerai d'alluvion* (étain de bois, étain concrétionné), dans des gisements secondaires désignés sous le nom de *mines d'alluvion* (dépôts de fragments de roches d'espèces très-différentes, principalement de cailloux avec fragments d'étain oxydé); outre l'oxyde d'étain ce minerai renferme du soufre, de l'arsenic, du zinc, du fer, du cuivre et d'autres métaux. Cependant en Écosse, dans le sable des fleuves (par exemple dans les Cornouailles, à Malacca, à Banka) l'étain oxydé se rencontre quelquefois sous forme d'acide stannique presque chimiquement pur. L'étain oxydé des mines d'alluvion (parce que ici la nature a déjà exécuté la séparation mécanique) donne généralement un étain beaucoup plus pur que le minerai de montagne. Ce dernier est d'abord débarrassé de la gangue qui y adhère par bocardage et par lévigation, et du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine à l'aide d'un grillage. En Saxe l'étain oxydé se trouve dans un granite, qui, entouré par la roche plus ancienne, forme un stockwerk. Il est accompagné par du wolfram, du sulfure de molybdène, de la pyrite de fer et du fer arsenical, et il porte le nom de *Zinnwitzer*. D'après le procédé usité à *Altenberg* (en Saxe), le minerai grillé est fondu dans un fourneau à cuve (fig. 42, I et II) d'environ

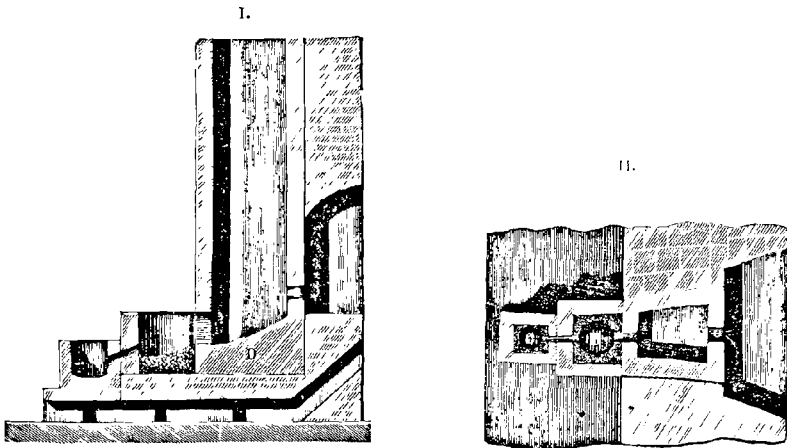


Fig. 42.

mètres de haut dont la paroi est construite en granite et qui repose sur une maçonnerie de gneiss. Un fourneau de ce genre se compose d'une cuve A et d'un avant-creuset B; la pierre du fond D est d'un seul morceau et sa face supérieure offre une concavité inclinée vers l'avant creuset. L'avant-creuset B est mis en communication au moyen d'un trou de coulée avec une chaudière en fer; en o pénètre la buse de la soufflerie. Le mine-

rai est disposé par couches avec du charbon (et avec des scories d'étain); l'étain réduit se rassemble dans l'avant-creuset B, d'où il coule dans la chaudière C. Mais il contient du fer et de l'arsenic. Pour le séparer de ces matières étrangères, on le ressure sur une sole recouverte avec du charbon incandescent; l'étain pur fond d'abord, il coule à travers le charbon et se rassemble dans le creuset de réception, tandis qu'un alliage difficilement fusible d'étain, de fer, etc., reste sous forme de grains. Ceux-ci portent le nom de *bavures* et l'opération du ressuage celui d'*affinage*. Les scories sont fondues de temps en temps (*affinage des scories*), et il se forme de l'étain et une sorte de loupe nommée *scorie dure* qui, de même que les bavures, consiste en un alliage de fer et d'étain. L'étain obtenu dans le fourneau à cuve est très-pur, il contient à peine 1/10 0/0 de métaux étrangers; c'est l'*étain en larmes*. L'alliage difficilement fusible qui reste est soumis à une nouvelle fusion et il est vendu dans le commerce sous forme d'*étain en saumons*. Le métal préparé en Bohême et en Saxe porte le nom d'*étain en barres* ou d'*étain en rouleaux*, suivant qu'il a été moulé sous forme de barres ou de feuilles minces. La présence simultanée de l'oxyde d'étain et du wolfram dans un même minerai rend parfois extrêmement difficile la préparation de l'étain pur.

**Propriétés de l'étain.** — L'étain a une couleur blanc d'argent avec un léger reflet bleuâtre et un éclat métallique, qui se rapproche beaucoup de celui de l'argent. Après le plomb, l'étain est le plus mou des métaux; il possède cependant une dureté assez grande pour qu'une baguette d'étain suspendue librement laisse entendre un son lorsqu'on vient à la frapper. C'est à peine si l'étain pur peut être rayé avec l'ongle. Lorsqu'on le courbe, il crie d'autant plus fort qu'il est plus pur. L'étain est extrêmement malléable et il peut être laminé en lames minces. Il n'est pas très-ductile. L'étain communique au doigt qui le frotte une odeur particulière et qui persiste longtemps. Le poids spécifique de l'étain est 7,28 et à l'aide du marteau et du laminoir il peut être élevé jusqu'à 7,29. Un pied cube (= 27 décim. cubes) d'étain pèse 187,5 - 200 kil., suivant les impuretés que le métal renferme. Chauffé presque jusqu'à son point de fusion, l'étain devient cassant et il peut être brisé par de forts coups de marteau. Son point de fusion est à 228°. L'éclat et la solidité de l'étain employé pour la fabrication des objets coulés dépendent de la température de l'étain fondu au moment du moulage; s'il a été assez fortement chauffé pour que le métal présente à sa surface les couleurs de l'arc-en-ciel, après la solidification il paraît strié à la surface, et il est cassant à chaud; si, au contraire, il a été trop peu chauffé, ce que l'on reconnaît à l'aspect mat de sa surface, il est aussi mat après la solidification et cassant à froid. L'étain offre son plus grand éclat et sa plus grande solidité, lorsque la surface nettoyée du métal liquide paraît pure et claire. Au rouge-blanc intense, l'étain commence à bouillir et à se volatiliser lentement. Au contact de l'air l'étain fondu se recouvre d'une pellicule grise composée de protoxyde d'étain et d'étain métallique nom-

mée *crasse d'étain*. En maintenant l'étain en fusion au contact de l'air, il se transforme complètement en oxyde d'étain blanc jaunâtre (*potée d'étain*). A l'air l'étain perd peu à peu son éclat.

**Usages de l'étain.** — On emploie l'étain pour préparer des alliages (métal des canons, bronze, métal des cloches); il servait autrefois plus fréquemment que maintenant pour fabriquer des utensiles destinés aux usages domestiques, des chapiteaux d'alambics, des réfrigérants, des tubes, des chaudières pour les teinturiers et les pharmaciens, etc. En combinaison avec le plomb, l'étain s'emploie pour la confection de la vaisselle d'étain, parce que les alliages de ces métaux sont plus durs que chacun des deux composants isolés, et par conséquent résistent mieux à l'usure. Un alliage d'étain et de plomb porte le nom d'alliage de 2 livres, lorsqu'il contient 1 livre (= 500 gram.) d'étain et 1 livre de plomb, et celui d'alliage de 3 livres, s'il renferme 2 livres d'étain et 1 livre de plomb, etc. A l'aide du laminoir ou du marteau à battre l'étain on prépare les *feuilles d'étain*, dont les plus épaisses servent pour recouvrir les plaques de miroir et les plus minces pour garnir des boîtes, des coffrets, pour envelopper le chocolat, le savon, le fromage, etc. L'*argent battu* ou l'*argent en feuilles faux*, est de l'étain allié avec un peu de zinc, et réduit en feuilles minces par le battage. De l'étain allié avec de petites quantités de cuivre, d'antimoine et de bismuth constitue le *métal de composition*, fréquemment employé pour fabriquer des cuillers, etc. Un alliage analogue est le *britannia metal* ou *métal anglais*; depuis quelque temps il sert souvent pour confectionner des cuillers, des chandeliers, des sucriers, des cafetières et des théières, parce qu'il offre avec l'argent plus de ressemblance que l'étain, et à cause de sa dureté plus grande il acquiert un plus beau poli, et on peut lui donner des formes légères. Il se compose de 10 parties d'étain et de 1 partie d'antimoine. Comme l'étain du commerce renferme ordinairement des métaux étrangers, qui tous ont un poids spécifique plus élevé que celui de l'étain, on a dans la détermination du poids spécifique de l'étain un moyen pour essayer sa pureté. Plus le poids spécifique est faible, plus l'étain est pur. Les alliages d'étain et de plomb préparés d'après les proportions les plus usitées offrent les poids spécifiques suivants :

Proportions.		Poids spécifiques.	Proportions.		Poids spécifiques.
1 partie Sn	+ 1 partie Pb.....	8,804	1 partie Sn	+ 4 parties Pb.....	10,183
2 —	+ 3 — .....	9,265	3 —	+ 2 — .....	8,497
1 —	+ 2 — .....	9,553	2 —	+ 1 — .....	8,226
2 —	+ 5 — .....	9,770	5 —	+ 2 — .....	8,109
1 —	+ 3 — .....	9,9387	3 —	+ 1 — .....	7,994
2 —	+ 7 — .....	10,0734			

En calcinant l'étain au contact de l'air, on obtient la *potée d'étain*, qui sert pour polir le verre et les métaux et pour colorer l'émail en blanc.

**Étamage.** — Souvent on recouvre avec de l'étain des vases faits avec d'autres métaux, et c'est ce que l'on nomme *étamage*. Pour étamer un métal, il est nécessaire que la surface de ce dernier soit bien propre, c'est-à-dire débarrassée d'oxyde, et qu'en appliquant l'étain fondu, on empêche l'oxydation de celui-ci. C'est pourquoi les objets à étamer sont préalablement nettoyés, soit en les frottant fortement, soit en les grattant ou bien en les soumettant à l'action d'un mordant acide. On s'oppose à l'oxydation de l'étain avec de la colophane et du sel ammoniac qui tous deux réduisent immédiatement l'oxyde formé.

*Étamage du cuivre.* L'étamage du *cuivre* s'effectue facilement de la manière suivante : on chauffe le vase à étamer presque jusqu'au point de fusion de l'étain, on verse dessus l'étain fondu et on étend le métal à la surface du cuivre en le frottant avec un bouchon d'étoupe sur lequel on a saupoudré un peu de sel ammoniac.

*Étamage du laiton.* Pour étamer les objets de *laiton*, tels que les épingles (*blanchiment des épingles*), on les fait bouillir pendant quelques heures dans une chaudière étamée avec de l'étain granulé et une solution de tartrate acide de potassium (crème de tartre). Les objets étamés sont ensuite frottés avec du son ou de la sciure de bois.

*Étamage de la tôle.* Pour étamer la *tôle*, on décape d'abord les feuilles de métal avec de l'eau de son devenue aigre et de l'acide sulfurique, puis on les plonge dans du suif en fusion, et ensuite dans de l'étain fondu. Le suif empêche l'oxydation de l'étain. Lorsque les feuilles métalliques sont recouvertes d'une couche suffisante d'étain, on les retire du bain d'étain ; à l'aide d'une brosse de chanvre ou en les battant avec une verge, on enlève l'étain en excès et on les frotte avec du son. La tôle étamée (*fer-blanc*) de cette manière a le défaut d'être très-molle et facilement fusible, ce que l'on peut éviter, d'après *Budy* et *Lammatsch*, en alliant l'étain avec 1/16 de nickel. Le prix élevé de l'alliage se trouve compensé, parce qu'il faut en employer moitié moins que d'étain pur.

**Moiré métallique.** — Si l'on traite la tôle étamée avec des acides, il arrive souvent qu'à la surface de l'étain, on voit apparaître des dessins brillants comme de la nacre, qui proviennent de ce que l'étain cristallise par un refroidissement rapide. En traitant le fer-blanc avec des acides (le mieux est de se servir d'un mélange de 2 parties d'acide chlorhydrique, de 1 partie d'acide azotique et de 3 parties d'eau), on met à nu les parties cristallines, qui par la réflexion inégale de la lumière montrent des portions mates et d'autres brillantes. On désigne ce fer-blanc sous le nom de *fer-blanc moiré* (*moiré métallique*).



## PRÉPARATIONS D'ÉTAIN.

**Or mussif.** — L'*or mussif* (*bisulfure d'étain*  $\text{SnS}_2$ ) se prépare en grand de la manière suivante : on mélange intimement un amalgame de 4 parties d'étain et de 2 de mercure avec 2 parties et un tiers de soufre, et 2 parties de chlorure d'ammonium, on introduit le mélange dans un ballon, que l'on chauffe au bain de sable pendant environ 2 heures, d'abord pas complètement au rouge et ensuite peu à peu plus fortement. Le chlorure d'ammonium se dégage d'abord, le mercure se sublime ensuite sous forme de cinabre combiné avec de petites quantités de chlorure d'étain et l'or mussif reste ; dans la plupart des cas, il n'y a que la couche supérieure de celui-ci qui forme une préparation convenable, tandis que la couche inférieure est mise à part comme ayant une vilaine couleur.

Le mode de formation de l'or mussif, d'après le procédé indiqué, paraît être le suivant : l'étain décompose le chlorure d'ammonium et forme du protochlorure d'étain, qui s'unit avec le chlorure d'ammonium non décomposé, de l'hydrogène et de l'ammoniaque. L'hydrogène se combine aussitôt qu'il devient libre avec le soufre pour donner naissance à de l'hydrogène sulfuré, qui s'unit à l'ammoniaque et forme du sulfure d'ammonium. Cette dernière combinaison se transforme avec le chlorure d'étain en chlorure d'ammonium et en protosulfure d'étain. Le protosulfure d'étain se convertit immédiatement en or mussif par absorption de soufre. Il est aussi possible que le sulfure d'ammonium s'unisse avec le soufre pour former un polysulfure d'ammonium, qui avec le prochlorure d'étain peut produire immédiatement de l'or mussif. Le mercure se volatilise sous forme de cinabre, et il paraît avoir seulement pour rôle de permettre à l'or mussif de prendre pour un instant la forme gazeuse. Mais le chlorure d'ammonium et le mercure exercent aussi dans la formation de l'or mussif une action physique favorable, parce que tous les deux se volatilisent à la chaleur rouge et rendent par conséquent latente toute quantité de chaleur qui produirait une température plus élevée et entraînerait la décomposition de l'or mussif. Il est du reste certain que l'or mussif ne peut pas être préparé de bonne qualité sans l'emploi du mercure. Si l'opération est bien réussie, le produit se présente sous forme d'écaillés ténues à éclat métallique, de couleur jaune d'or et qui sont douces au toucher comme le talc. Il se dissout dans les sulfures alcalins en donnant naissance à des sulfosels, desquels les acides précipitent du bisulfure d'étain jaune non cristallisé. Il est possible que l'on arrive à obtenir de l'or mussif par *voie humide*, en précipitant très-lentement du bisulfure d'étain d'une dissolution de ce corps dans du sulfure de sodium. Il peut être appliqué en couches très-minces à la surface des corps, aussi l'emploie-t-on pour faire des dorures fausses sur le bois, le plâtre, le carton,

le papier mâché, le laiton, le cuivre, etc., sur lesquels on le fixe avec du blanc d'œuf; on le recouvre ensuite, comme pour les lampes, avec un vernis. Maintenant il est généralement remplacé par la poudre de bronze, qui est beaucoup plus belle, et on ne l'emploie plus guère que pour bronzer les pieds de lampe, parce que la poudre de bronze ordinaire serait promptement dissoute par l'huile de navette à réaction acide. On l'employait autrefois aussi pour frotter les coussins des machines électriques.

**Sel d'étain.** — Le *sel d'étain* ou protochlorure d'étain ( $\text{SnCl}^2$ ) s'obtient à l'état cristallisé ( $\text{SnCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$ ) en dissolvant des copeaux d'étain dans l'acide chlorhydrique et en évaporant la dissolution. D'après *Nöllner*, il faut faire agir sur de l'étain granulé contenu dans des récipients en grès l'acide chlorhydrique tel qu'il se dégage des cornues, et ensuite évaporer dans des chaudières d'étain, dans lesquelles on ajoute des granules de ce métal, la solution concentrée de sel d'étain qui s'écoule des récipients. — Le sel d'étain se présente sous forme de cristaux incolores, transparents, qui se dissolvent facilement dans l'eau. La solution laisse déposer très-promptement un sel basique. Une addition d'acide tartrique empêche cette séparation. On emploie le sel d'étain pour réduire l'indigo, le peroxyde de fer, le peroxyde de manganèse; il sert aussi comme mordant, principalement pour la préparation des couleurs rouges avec la cochenille<sup>1</sup> et dans la teinture en garance et en rouge de Turquie pour l'avivage et le rosage.

**Stannate de sodium.** — Le *stannate de sodium* est une combinaison fréquemment employée maintenant dans la teinture et dans l'impression des tissus et que l'on peut préparer de différentes manières. Autrefois on fondait de l'étain métallique avec de l'azotate de sodium, on dissolvait la masse obtenue et l'on évaporait à cristallisation. D'après la méthode proposée par *Young*, il est inutile d'extraire l'étain de ses minerais. D'après lui, on fond l'étain oxydé avec de la soude caustique et on laisse cristalliser la solution claire de la masse fondue. Le fer, le cuivre, etc., qui se trouvent toujours en petite quantité dans l'étain oxydé sont précipités à l'état d'oxydes insolubles par la soude en excès. *Brown* a trouvé qu'en faisant bouillir de l'étain métallique avec de l'oxyde de plomb et une lessive de

<sup>1</sup> L'*azotate d'étain* des teinturiers se prépare en dissolvant de l'étain granulé dans l'eau régale; dans la teinturerie, cette dissolution porte aussi les noms de *physique*, de *composition*, de *sel de rosage*; il contient du bichlorure d'étain ( $\text{SnCl}^2$ ) et du protochlorure d'étain. Une combinaison de bichlorure d'étain et de sel ammoniac ( $\text{SnCl}^2 + 2\text{AzH}^3\text{Cl}$ ) est employée comme mordant dans l'impression des indiennes sous le nom de *pinksalt* (perchlorure d'étain ammoniacal). Une solution aqueuse concentrée de ce sel n'est pas modifiée par l'ébullition, mais si l'on fait bouillir la solution étendue, tout l'oxyde d'étain contenu dans le sel double se précipite. Cette propriété, ainsi que sa réaction neutre, rendent le *pinksalt* particulièrement propre à être employé comme mordant à la place du protochlorure d'étain. Le bichlorure d'étain pur est très-employé en France pour la préparation de la fuchsine. Sous forme liquide il sert, par exemple, pour teindre avec le vert d'iode sur laine et demi-laine d'après l'excellent procédé indiqué par *Th. Peters* de Chemnitz (1869). On le trouve en beaux cristaux volumineux de la formule  $\text{SnCl}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$  chez le docteur *Gerlach*, à Kalk, près de Cologne.

soude il se formait du stannate de sodium et qu'en même temps il se séparait du plomb métallique. *Häffely* base son procédé de préparation du stannate de sodium sur la réaction précédente : on fait digérer dans un vase métallique de l'oxyde de plomb ou du minium avec une lessive de soude contenant environ 22 0/0 d'alcali et l'on étend la dissolution obtenue, lorsqu'on doit conserver en dissolution le stannate de sodium que l'on veut préparer. Dans la solution de soude et d'oxyde de plomb, que l'on chauffe pour hâter l'opération, on introduit de l'étain granulé, le plomb se précipite sous forme d'une éponge et il se forme du stannate de sodium. Cependant on peut mélanger immédiatement ensemble la lessive de soude, la litharge et l'étain granulé et faire bouillir le mélange jusqu'à ce que tout l'étain soit dissous.

Depuis quelques années on se sert en Angleterre dans la teinture d'un sel double consistant en une combinaison de soude avec l'acide arsénieux et l'acide stannique (bioxyde d'étain). L'emploi de ce sel vénéneux comme succédané du stannate de sodium pur n'est basé que sur une raison d'économie, mais il ne saurait être justifié. Le stannate de soude — *sel d'apprêt* — est quelquefois aussi préparé par économie en dissolvant du sel d'étain dans un excès de lessive de soude. Dans ce cas il se forme certainement une combinaison de soude et de protoxyde d'étain (stannite de sodium), mais qui sous l'influence de l'acide carbonique de l'air se transforme en carbonate de sodium et en protoxyde d'étain ; celui-ci se change immédiatement au contact de l'air en bioxyde d'étain. Lorsqu'on abandonne à elle-même la dissolution de stannite de sodium le protoxyde d'étain se dédouble en étain et en bioxyde d'étain ; le premier passe peu à peu au contact de l'air à l'état de bioxyde d'étain.

## BISMUTH.

(Bi = 210 ; densité = 9,79.)

**État naturel et extraction du bismuth.** — Le bismuth est un des métaux rares ; il se trouve le plus souvent à l'état natif à côté du cobalt et de l'argent dans le granite, le gneiss et le schiste micacé, dans les terrains de transition et dans les schistes cuivreux. On le rencontre en outre combiné avec l'oxygène sous forme de *bismuth oxydé* ( $\text{BiO}_3$  avec 89,9 0/0 de bismuth) et avec le soufre sous forme de *bismuth sulfuré* ( $\text{BiS}^3$  avec 80,98 0/0 de bismuth) ; on le trouve aussi à l'état de *bismuth sulfuré cuprifère* (avec 47,24 0/0 de bismuth). Comme le bismuth se rencontre généralement à l'état natif et comme en outre par suite de son point de fusion peu élevé il peut être séparé de la gangue par liquation, son extraction est assez simple.

A Schneeberg dans l'Erzgebirge (Saxe) l'extraction du bismuth se fait de la manière suivante dans un *fourneau de liquation*. Les minerais contenant en moyenne 4-12 0/0 de bismuth sont débarrassés autant que possible de la gangue et introduits dans des tubes de

fonte A en fragments gros comme des noisettes (fig. 43); ces tubes sont chauffés par le feu entretenu sur la grille et le bismuth fondu coule dans de petits bassins en fer B, qui sont chauffés avec des charbons incandescents. Dans ces bassins se trouve de la poudre de charbon qui préserve le bismuth liquide contre l'oxydation. Les minerais qui restent dans les tubes, sont ensuite projetés dans une caisse D remplie avec de l'eau. On

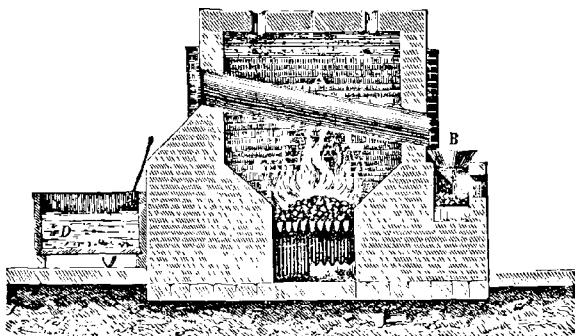


Fig. 43.

obtient de cette manière environ les deux tiers du bismuth, parce que l'autre tiers reste dans les résidus. — Lors du traitement des speiss de cobalt (voyez page 60) on obtient le bismuth comme produit accessoire. A Freiberg on prépare aussi du bismuth par voie humide avec la cendre de coupelle provenant de l'affinage de l'argent; dans ce but, on épuise la cendre avec de l'acide chlorhydrique étendu et du liquide ainsi obtenu on précipite par l'eau du chlorure de bismuth basique, qui après la dessiccation est réduit par fusion avec du carbonate de sodium.

**Propriétés du bismuth.** — Le bismuth est un métal blanc rougeâtre, doué d'un vif éclat, d'une structure lamelleuse et d'une dureté et d'une fragilité telles qu'il peut être pulvérisé. Lorsqu'on le martelle avec précaution, il est cependant un peu malléable. Il fond à 249° (d'après *Crighton*), d'après *Erman* à 265 et il se solidifie à 242° en augmentant beaucoup de volume; son *pois spécifique* est égal à 9,799.

La composition du bismuth de Saxe (*a*) et de celui du Pérou (*b*) est la suivante :

	(a)	(b)
Bismuth.....	96,751	93,372
Antimoine.....	0,625	4,570
Arsenic.....	0,432	—
Cuivre.....	1,682	2,058
Soufre.....	0,530	—
	<hr/> 100,000	<hr/> 100,000

**Usages du bismuth.** — On emploie le bismuth pour préparer des

alliages ; sous forme d'oxyde on le fond avec de l'acide borique et de l'acide silicique pour fabriquer des verres d'optique ; depuis quelque temps on se sert de grandes quantité de bismuth pour lustrer la porcelaine, et à l'état d'azotate basique il est employé comme blanc de fard. Parmi les alliages du bismuth ceux avec le plomb, l'étain et le cadmium sont les plus importants. L'alliage facilement fusible de *Newton* se compose de 8 parties de bismuth, de 3 parties d'étain et de 5 parties de plomb et il fond à 94°,5 C. Le métal de *Rose* renferme 2 parties de bismuth, 1 partie de plomb et 1 partie d'étain ; il fond à 93°,75 C. L'addition d'une petite quantité de cadmium rend ces alliages encore plus facilement fusibles. Un alliage de 3 parties de plomb, de 2 parties d'étain et de 5 parties de bismuth dont le point de fusion est à 91°,66 C, convient pour cliquer des gravures sur bois, des blocs, des stéréotypes, etc. Avant de cliquer une gravure sur bois, par exemple, il faut que la masse métallique soit déjà assez refroidie, pour qu'elle commence à devenir pâteuse. A cause de l'expansion que subit le bismuth en se solidifiant ce métal est tout à fait convenable pour cet usage. On se sert d'un alliage analogue pour préparer des bains métalliques pour tremper des objets d'acier, ainsi que pour préparer des crayons qui à la place des crayons de graphite servent à écrire sur du papier préparé d'une manière particulière (avec de la cendre d'os). Enfin, on a employé un alliage de bismuth ayant un point de fusion déterminé pour prévenir les explosions des chaudières à vapeur ; dans ce but on ferme avec une plaque de cet alliage un tube court qui est vissé dans la chaudière à vapeur ; lorsque la température des vapeurs s'élève jusqu'au point de fusion de l'alliage, la plaque fond et les vapeurs se dégagent.

## ZINC.

(Zn = 65,2 ; densité = 7,1 à 7,3.)

**État naturel du zinc.** — Le zinc ne se rencontre jamais à l'état natif, mais on le trouve combiné avec le soufre sous forme de la *blende* (ZnS) avec 67 0/0 de zinc et quelquefois de petites quantités d'indium, et avec l'oxygène sous forme de *zinc carbonaté* (*calamine*, *smithsonite*,  $ZnCO_3$ ) avec 52 0/0 de zinc et de *zinc silicaté* (*calamine ordinaire* ; combinaison de silicate de zinc avec de l'eau) avec 53,8 0/0 de zinc. On le trouve en outre sous forme de *zinc oxydé rouge* (oxyde de zinc coloré en rougeâtre par de l'oxyde de manganèse), sous forme de *gahnite*  $AlZnO_3$  et dans quelques cuivres gris.

**Extraction du zinc.** — Les *procédés en usage pour l'extraction du zinc* de ses minerais consistent essentiellement à traiter les minerais grillés (la calamine calcinée ou grillée) dans un fourneau à cuve ou dans un fourneau à mouffles, dans lequel on introduit un mélange de minerai, de fondant et de combustible ; la combustion y est entretenue au moyen d'une soufflerie. Le minerai, le fondant et le combustible sont employés en proportion

telle, que le zinc contenu dans le minerai peut être réduit et volatilisé, tandis que les autres éléments forment une scorie avec le fondant. Le combustible est en quantité telle que non-seulement il suffit pour la réduction complète, mais encore qu'il se trouve en grand excès, afin qu'avant le moulage il ne puisse pas se produire un gaz oxydant comme l'acide carbonique. La qualité du fondant doit être telle que lors de la formation de la scorie il ne puisse dans aucun cas se former une substance oxydante. Si par exemple la qualité du minerai exige l'usage de la chaux comme fondant, on emploie celle-ci calcinée et non à l'état de carbonate. Il est préférable de faire arriver dans le fourneau de l'air desséché. Les produits du traitement sont : 1° des vapeurs de zinc qui se condensent dans des canaux refroidis; 2° les gaz produits par la combustion, qui sont employés pour chauffer la chaudière à vapeur de la machine soufflante, pour calciner la chaux employée comme fondant, pour fondre le zinc brut distillé et pour dessécher et griller les minerais; 3° les matières non volatiles (scories, mattes, métaux réduits).

**Distillation du zinc dans des mouffes.** — L'extraction du zinc (de la calamine) par *distillation dans des appareils semblables à des mouffes* est en usage dans la *Silésie supérieure* (à Königshütte, à Lydogniahütte, etc.), à *Stolberg* près d'Aix-la-Chapelle, en *Westphalie*, en *Belgique*, etc. Les mouffes sont faits sur des moules avec de l'argile réfractaire et des débris de mouffes pulvérisés et calcinés. La partie antérieure du moufle a deux ouvertures; l'inférieure est fermée avec une plaque *a* (fig. 44 et 45) que l'on enlève lorsqu'il s'agit d'extraire les résidus

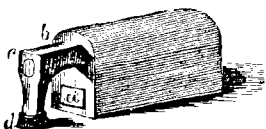


Fig. 44.



Fig. 45.

de la distillation. A la partie supérieure se trouve fixé un tube recourbé à angle droit, qui en *c* est muni d'une ouverture fermée pendant la distillation et par laquelle on introduit la charge. Par l'orifice *d* le zinc liquide s'écoule goutte à goutte dans les espaces *t t* du fourneau. Autrefois on employait des fourneaux avec 6 à 10 mouffes, ceux dont on se sert maintenant en renferment 20. Les mouffes sont placés sur des bancs dans un fourneau voûté (fig. 46) de chaque côté d'une longue grille, de manière à ce que la flamme du combustible les enveloppe le plus possible. La figure 46 montre l'aspect extérieur du fourneau. Le zinc qui distille est recueilli dans les espaces *t t*. L'oxyde de zinc qui se forme au commencement de la distillation contient presque tout l'oxyde de cadmium et il est employé à la préparation du cadmium. Au commencement, les espaces où s'effectue la condensation sont encore assez froids pour que les vapeurs de zinc se condensent non pas à l'état liquide, mais immédiatement sous forme d'un

métal finement divisé, qui porte le nom de *vapeur de zinc*. Dans une vapeur de zinc de Silésie on a trouvé 98 0/0 de zinc. Les gouttes de zinc qui se forment plus tard sont purifiées par fusion; on moule le métal

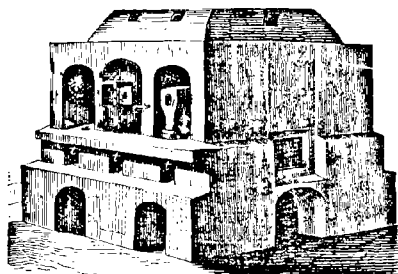


Fig. 46.

fondue en forme de plaques et on le livre au commerce (sous le nom de *zinc d'œuvre*).

**Distillation du zinc dans des tubes.** — D'après la *méthode belge* (usitée à la *Vieille-Montagne*) la réduction de la blende et la distillation du zinc s'effectuent dans des tubes d'argile, qui sont disposés par séries horizontales placées les unes au-dessus des autres. Ces *tubes* (fig. 47) sont inclinés, ils ont une forme cylindrique, leur longueur est ordinairement égale à 1 mètre, leur diamètre intérieur à 18 centimètres, et leur épaisseur à 5



Fig. 47.



Fig. 48.



Fig. 49.

centimètres. Ils sont fermés à une extrémité. L'extrémité ouverte des tubes est en rapport avec la paroi antérieure du fourneau; elle sert pour introduire le mélange de fusion, pour faire sortir les vapeurs de zinc et pour enlever les résidus de la distillation. A chacun de ces tubes est fixée une allonge en fonte de 40 centimètres de long (fig. 48) et à celle-ci est adapté un tube de tôle (fig. 49) long de 32 centimètres, dont la paroi est enduite intérieurement avec de l'argile et dans lequel se rassemblent les gouttes de zinc. La figure 50 représente la coupe perpendiculaire d'un four belge pour la distillation du zinc. Le grillage s'effectue généralement dans un four à cuve. Les tubes à distillation sont disposés par trois séries placées les unes au-dessus des autres. Dans ce but, le mur postérieur *b d* du four est muni de huit banquettes saillantes sur lesquelles s'appuie l'extrémité fermée des tubes. On donne aux tubes une légère inclinaison en avant. Le chargement commence à 6 heures du matin; on met de côté les tubes de tôle (fig. 49), on enlève le résidu contenu dans les tubes d'argile (fig. 47), on introduit la charge dans les tubes à distillation par les tubes de fonte (fig. 48) et

l'on replace les tubes de tôle. Les tubes de tôle sont fixés sur des récipients en fonte.

**Distillation du zinc dans des creusets.** — Dans la *méthode anglaise* on opère par distillation *per descensum* et l'on se sert de *creusets* (Pays de Galles, Sheffield, Birmingham). Les fourneaux de réduction sont disposés de telle sorte que l'on peut placer sur leur sole six ou huit creusets *c c* (fig. 51). La voûte

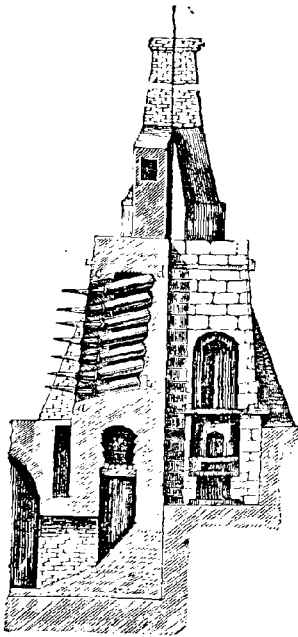


Fig. 50.

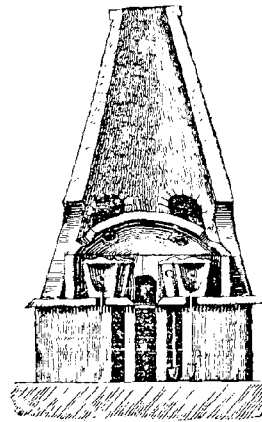


Fig. 51.

qui se trouve au-dessus des creusets et du foyer est munie d'ouvertures par lesquelles on peut atteindre les creusets. Ceux-ci sont en argile réfractaire. Au milieu du fond des creusets se trouve une ouverture par laquelle les vapeurs de zinc se rendent dans les tubes condensateurs. Lorsqu'on remplit les creusets, on bouche cette ouverture avec un bouchon de bois, que la chaleur carbonise promptement. Le chargement s'effectue par un trou qui se trouve dans le couvercle de chaque creuset: ce trou reste ouvert pendant environ deux heures après le chargement, c'est-à-dire jusqu'à ce que la couleur bleue de la flamme indique le commencement de la réduction. On bouche ensuite le trou des couvercles avec une plaque d'argile réfractaire. On adapte le tube condensateur à l'orifice inférieur des creusets et, pour recevoir le zinc, on place par-dessous un vase, que l'on remplit souvent avec de l'eau pour empêcher la projection du zinc condensé. Mais l'orifice inférieur du tube de condensation reste toujours quelques pouces au-dessus du niveau de l'eau. Le zinc qui distille se rassemble dans les vases sous forme de gouttes et d'une poudre fine mélangée avec de l'oxyde de zinc et il est ensuite refondu dans des vases de



fer. On recueille l'oxyde qui se sépare à la surface et on coule le métal dans des moules.

**Réduction de la blende.** — Il existe deux méthodes pour la réduction de la blende : d'après l'une, on la grille et on la transforme en oxyde et l'on procède ensuite comme pour la calamine ; d'après l'autre, qui est plus économique, on réduit la blende *directement*, et c'est ce que l'on fait en ajoutant une quantité suffisante de minerai de fer pour désulfurer complètement la blende et mettre le zinc en liberté. On emploie comme fondant de la chaux caustique. Si les minerais de fer ajoutés renferment de l'eau et de l'acide carbonique, ces corps doivent être éliminés par un grillage préalable, afin qu'il ne soit introduit dans le four aucune substance qui puisse réoxyder le zinc réduit. Si le minerai de fer donne lieu à la formation d'une grande quantité de substances oxydantes, la blende est réduite directement avec de la fonte ou du fer. *Swindells* a proposé de griller la blende avec du sel marin : il se forme du sulfate de sodium et du chlorure de zinc ; du liquide obtenu par lixiviation on extrait d'abord sulfate de sodium cristallisé, avec de la chaux on précipite ensuite l'oxyde de zinc et l'on réduit celui-ci suivant la méthode ordinaire.

**Propriétés du zinc.** — Le zinc a une couleur blanc-gris, tirant sur le bleuâtre, sa structure est généralement cristalline feuilletée, quelquefois très-finement feuilletée ; sa cassure offre un vif éclat métallique. La couleur, la structure et l'éclat se modifient de diverses manières suivant que le zinc est allié avec des proportions plus ou moins considérables d'autres métaux. D'après *Bolley*, le zinc moulé près de son point de fusion a, après un refroidissement rapide, un poids spécifique de 7,178, qui après un refroidissement lent est égal à 7,143 ; lorsque le métal a été moulé à la chaleur rouge, son poids spécifique est de 7,109, s'il s'est refroidi rapidement, et 7,120, s'il s'est refroidi lentement. Sous l'influence du martelage et du laminage le poids spécifique s'élève jusqu'à 7,2 et même à 7,3. Un pied cube (= 27 décim. cub.) de zinc pèse par conséquent 180 - 195 kilogr. Le zinc est un peu plus dur que l'argent, mais moins dur que le cuivre : il se laisse difficilement travailler avec la lime, parce que le métal bouche très-prompement les entailles de l'instrument : il peut être plus facilement limé avec la râpe. A l'état pur il a presque l'éclat de l'argent. On peut le ranger parmi les métaux cassants et il ne possède qu'une faible ténacité absolue (celle-ci s'élève par pouce carré seulement à environ 1,250 kilogr. pour le zinc coulé, tandis que pour le fil de fer et la tôle elle est égale à 8,350 - 9,900 kilogr.). Il résiste au contraire à la compression avec une grande force. Le zinc dans un état de pureté complète est même à la température ordinaire un peu malléable et il peut être transformé en lames minces sans se fendre. Mais cette malléabilité disparaît dès qu'il renferme une petite quantité de métaux étrangers, de telle sorte que le zinc qui n'est pas complètement pur se rompt sous le marteau. Le zinc fond à 412°. Au rouge blanc commençant (à 1040°, d'après *Deville* et *Troost*), il se volatilise et à l'abri de l'air il peut

être distillé. A 500° il s'enflamme et, en brûlant avec une flamme verdâtre bien éclairante, il donne naissance à de l'oxyde de zinc non volatil (*blanc de zinc*). Sous l'influence de la chaleur le zinc se dilate très-fortement, et de tous les métaux employés dans les arts c'est le zinc qui offre la dilatabilité la plus grande (de 0° à 100° le zinc augmente de 1/340 de son volume, et lorsqu'il est martelé de 1/322); c'est pour cela que le zinc fondu se rétracte très-fortement lorsqu'il se solidifie. Lorsqu'on coule le zinc les moules de fonte doivent être chauffés fortement et la température du zinc fondu ne doit pas être très-élevée, afin que la solidification s'effectue doucement et par une différence de température aussi faible que possible. La dilatabilité maxima du zinc est entre 100 et 150° et le zinc dont la pureté est altérée par d'autres métaux peut même se dilater à cette température. Cette propriété du zinc d'être dilatable à une température un peu plus élevée que celle du point d'ébullition de l'eau et de se maintenir dilaté même à la température ordinaire, a pour l'industrie une valeur inappréciable. Au-dessus de 150° la malléabilité du zinc diminue, à 200° le métal est si cassant qu'il peut être réduit en poudre. Le zinc s'oxyde en présence de la vapeur d'eau surchauffée ( $H^2O + Zn = ZnO + H^2$ ); cette propriété est mise à profit pour enlever au plomb le zinc qu'il renferme. A l'air humide le zinc se recouvre d'une pellicule d'oxyde, qui empêche les parties sous-jacentes de s'oxyder. A cause de sa facile oxydabilité en présence de l'eau et des acides, il ne convient pas pour la confection des ustensiles de cuisine et des vases pour conserver le lait. Les métaux qui altèrent la pureté du zinc du commerce sont le fer et le plomb. Lorsque le zinc renferme 0,50/0 de plomb, il devient plus malléable : c'est pour cela que l'on ajoute quelquefois une petite quantité de plomb au métal destiné à la fabrication des feuilles de zinc. Pour le zinc qui doit être employé à la fabrication du laiton une proportion de plomb ne s'élevant qu'à 0,25 0/0 est extrêmement nuisible, parce que la présence de ce dernier métal diminue beaucoup la ténacité du laiton. Une proportion de fer s'élevant à 0,3 0/0 (la présence de ce métal tient ordinairement à ce que le zinc est refondu dans des chaudières de fer) est sans influence sur la malléabilité du zinc. Mais une plus grande quantité de fer rend le zinc aigre et cassant. En général le *zinc de calamine* est plus pur que le *zinc de blende*. Le résidu noir, qui reste lorsqu'on dissout le zinc dans les acides et que l'on considérait autrefois comme du carbure de zinc, est formé par du fer, du plomb et du charbon. Lorsque le zinc est en contact avec le fer, il préserve ce dernier contre l'oxydation (fer galvanisé). Le zinc précipite un grand nombre d'autres métaux de leurs dissolutions, notamment le cuivre, l'argent, le plomb, le cadmium, l'arsenic, etc. La solubilité du zinc dans les acides étendus est d'autant plus grande qu'il renferme une plus grande quantité de métaux étrangers. Le zinc du commerce peut être séparé par des distillations répétées de la plus grande partie des métaux étrangers, surtout si l'on met de côté les premières portions qui passent à la distillation et qui consistent en zinc cadmifère, et si l'on ne pousse pas la distillation jusqu'à la volatilisation de tout le zinc.

**Usages du zinc.** — Le zinc est employé sous forme de feuilles pour couvrir les toits, pour fabriquer des vases, des gouttières et des tubes; il sert dans l'imprimerie, ainsi que pour faire des plaques et des cylindres pour appareils galvaniques, pour préparer des alliages (laiton); on l'emploie comme élément des batteries galvaniques, ainsi que pour séparer l'argent du plomb, pour préparer l'hydrogène, avec l'eau et l'acide sulfurique ou chlorhydrique ( $H^2SO^4 + Zn = ZnSO^4 + H^2$ ), pour protéger le fer, pour recouvrir les fils télégraphiques et surtout pour le zincage du fil de fer, des chaînes et de la tôle, pour la préparation du sulfate de zinc, du blanc de zinc, etc. Une des applications du zinc est l'emploi de ce métal pour la fabrication des objets coulés, à la place du bronze, de la fonte et même de la pierre taillée. Depuis quelque temps on prépare des cartouches avec du zinc.

La *production du zinc* (1870) est représentée approximativement par les chiffres suivants :

Silésie.....	39,000,000 kilogr.
Sociétés rhénanes.....	11,000,000 —
Vieille-Montagne.....	35,200,000 —
Autres sociétés belges.....	9,500,000 —
Espagne.....	1,500,000 —
Angleterre.....	7,500,000 —
France.....	500,000 —
Autriche.....	2,000,000 —
Pologne.....	1,500,000 —
	<hr/>
	137,700,000 kilogr.

## PRÉPARATIONS DE ZINC.

**Blanc de zinc.** — Le *blanc de zinc* (oxyde de zinc,  $ZnO$ ), qui maintenant est fréquemment employé comme succédané du blanc de plomb, se prépare en chauffant au contact de l'air du zinc de Silésie ou de Belgique. Dans ce but, on introduit le zinc dans des cornues en terre à creusets de verrerie, qui ressemblent beaucoup à celles employées dans les fabriques de gaz; elles sont munies d'une ouverture par laquelle on les charge et qui donne issue aux vapeurs de zinc. Les cornues sont disposées au nombre de 8 à 18 sur deux rangs adossés dans un fourneau à réverbère. Lorsque la température des cornues est élevée au rouge blanc on introduit 1 ou 2 saumons de zinc dans chacune d'elles. Le métal se transforme en vapeurs qui se dégagent par l'orifice de la cornue et qui aussitôt après leur sortie de ce vase rencontrent un courant d'air chauffé à  $300^{\circ}$ , qui brûle le métal et le change en oxyde de zinc. L'oxyde de zinc peu cohérent qui a pris naissance est entraîné par le courant d'air et transporté dans des chambres où il se dépose peu à peu. Le blanc de zinc ainsi obtenu est de couleur blanche et il peut immédiatement sans être moulu ou soumis à la lévigation être broyé avec le vernis. On obtient aussi de l'oxyde de zinc (et en même temps il se dégage de l'hydrogène) en traitant le zinc par la vapeur d'eau surchauffée. Le blanc de zinc revient

un peu plus cher que le blanc de plomb, mais il couvre mieux, car 10 parties en poids de blanc de zinc couvrent la même surface que 13 parties en poids de blanc de plomb. En outre la peinture au blanc de zinc offre sur celle au blanc de plomb l'avantage de conserver sa couleur blanche même au contact des vapeurs d'hydrogène sulfuré. En ajoutant au blanc de zinc différentes couleurs métalliques on peut lui communiquer la couleur que l'on désire, ainsi on obtient du vert avec du vert de *Rinnmann*, du bleu avec de l'outremer, du jaune citron avec du sulfure de cadmium et du chromate de zinc, du jaune orange avec du sulfure d'antimoine, du noir avec du noir de fumée.

**Sulfate de zinc.** — Le *sulfate de zinc*, nommé aussi vitriol blanc ou couperose blanche ( $\text{SZnO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$ ), constitue un produit naturel provenant de la décomposition de la blende; il se prépare aussi artificiellement avec la blende et il est un produit accessoire de la préparation de l'hydrogène. Il se rencontre en morceaux blancs, qui ont un goût métallique astringent et qui sont employés dans la préparation des vernis avec les huiles siccatives, dans l'argenterie au feu, dans l'impression des indiennes et pour désinfecter les cloaques. Lorsqu'on chauffe le sulfate de zinc, il se décompose en oxyde de zinc, en acide sulfureux et en oxygène (méthode nouvelle et pratique pour la préparation de l'oxygène en grand).

**Chromate de zinc.** — Le *chromate de zinc*, obtenu en précipitant le sulfate de zinc par le chromate de potassium, est un corps d'un beau jaune qui est employé dans l'impression des indiennes, parce qu'il se dissout dans l'ammoniaque et qu'après la volatilisation de cette base il se sépare sous forme d'une poudre insoluble. Depuis quelque temps on rencontre aussi dans le commerce sous le nom de *jaune de zinc* une combinaison basique d'oxyde de zinc avec l'acide chromique.

**Chlorure de zinc.** — On prépare le chlorure de zinc  $\text{ZnCl}^2$  en dissolvant du zinc métallique dans l'acide chlorhydrique. On l'obtient aussi, et de la manière la plus avantageuse, comme produit accessoire dans les fabriques de carbonate de sodium et d'acide sulfurique: dans ce but, on se sert de l'acide chlorhydrique qui se trouve en excès et que souvent on a de la peine à utiliser: on fait agir cet acide encore chaud sur de la blende moulue et l'on emploie pour la fabrication de l'acide sulfurique l'hydrogène sulfuré qui se dégage, après l'avoir transformé par combustion en acide sulfureux et en eau. La solution obtenue est évaporée à consistance sirupeuse. On obtient le chlorure de zinc anhydre en chauffant un mélange de sulfate de zinc et de sel marin ( $\text{ZnSO}^4 + 2\text{NaCl} = \text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{ZnCl}^2$ ), et le chlorure de zinc se sublime. A cause de la propriété que possède le chlorure de zinc de modifier plus ou moins certaines substances organiques par soustraction d'eau, on peut dans beaucoup de cas employer une solution concentrée de chlorure de zinc à la place de l'acide sulfurique anglais. Ainsi, par exemple, le chlorure de zinc peut remplacer l'acide sulfurique dans l'épuration de l'huile à brûler, parce que le chlorure de zinc n'attaque que les impuretés et non l'huile elle-même.

Comme les matières colorantes de la garance ne sont pas altérées par le chlorure de zinc, tandis que les fibres ligneuses sont décomposées par ce corps, il est très-probable que l'on pourrait transformer la garance en garancine aussi bien par le chlorure de zinc que par l'acide sulfurique. Il est à peine utile de mentionner que le chlorure de zinc ne peut pas être employé comme succédané de l'acide sulfurique, dans les cas où ce dernier agit en se combinant avec les substances, comme, par exemple, dans la préparation de la solution d'indigo, ou bien encore lorsqu'il est employé pour décomposer des sels, par exemple pour séparer l'acide stéarique du sel de chaux. Dans ces derniers temps le chlorure de zinc a été aussi employé à la place de l'acide sulfurique dans la saponification des graisses pour séparer l'acide stéarique; on s'en sert également dans la préparation du papier parchemin et de l'éther. On a employé avec beaucoup d'avantage le chlorure de zinc pour la conservation du bois, et notamment des traverses de chemins de fer; on s'en sert en outre (d'après les indications de *Varrentropp* et de *Rostaing*) pour décomposer le chlorure de chaux, pour blanchir la pâte du papier et pour coller celui-ci. En Angleterre on l'emploie beaucoup comme désinfectant sous le nom de *Sir William Burnett's Fluid* ou de *Drew's Desinfectant*. Le sel à souder est une combinaison de chlorure de zinc et de sel ammoniac ( $ZnCl^2 + 2AzH^4Cl$ ); on l'obtient en dissolution (*eau à souder*) en dissolvant 90 gram. de zinc dans de l'acide chlorhydrique concentré et en ajoutant 90 gram. de sel ammoniac.

L'*oxychlorure de zinc* (chlorure de zinc basique), préparé en mélangeant avec du chlorure de zinc liquide (ou avec du chlorure de fer ou de manganèse) du blanc de zinc (oxyde de zinc), a été indiqué dans ces derniers temps par *Sorel* comme substance plastique (ciment métallique, ciment pour les dents).

#### CADMIUM.

(Cd = 112; densité = 8,6).

**État naturel, propriétés, extraction et usages du cadmium.** — Le cadmium est un métal qui se rencontre rarement et qui est encore peu employé dans les arts; il accompagne presque toujours le zinc dans ses minerais, surtout dans la calamine de Silésie; toutefois on le rencontre aussi dans la blende. Il a été découvert en 1817 presque en même temps par *Stromeyer* à Hanovre et par *Hermann* à Schönebeck. Relativement à ses propriétés le cadmium se place entre l'étain et le zinc; il est blanc d'étain, très-éclatant, ductile et malléable, et à l'air il perd peu à peu son éclat. Il a un poids spécifique de 8,6 à 9,05, il fond à 360°, il entre en ébullition à 860° (d'après *Deville* et *Troost*; à 746°, 2 d'après *Bequerel*) et il peut être facilement distillé. Dans le commerce on le trouve ordinairement en baguettes du poids de 120 à 180 gram. La calamine de Silésie contient jusqu'à 5 0/0 et plus de cadmium, la calamine de Wiesloch plus 2 0/0, la blende du Hartz supérieur 0,35 à 0,79 0/0, la blende

de Przibram 1,78 0/0, celle d'Eaton dans l'Amérique du Nord 3,2 0/0. Le cadmium contenu dans ces minerais se concentre dans la poussière brunnâtre qui se montre au commencement de la distillation du zinc. Cette poussière, qui renferme de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de cadmium purs et carbonatés, est employée comme *minéral de cadmium*. La réduction de ce dernier s'effectue avec du charbon de bois dans de petites cornues cylindriques en fonte, qui sont munies d'une allonge conique en tôle. Le métal qui se trouve dans l'allonge, est livré au commerce sous forme de lingots de l'épaisseur du doigt. La production totale du cadmium en Belgique (où il est préparé non pas avec des minerais de zinc belges, mais avec des minerais d'Espagne) ne s'élève pas annuellement à plus de 250 kilogr. ; en Silésie elle est égale à environ 100 kilogr.

Le cadmium forme avec le plomb, l'étain et le bismuth *l'alliage de Wood*. Un alliage de 3 parties de cadmium, de 4 d'étain, de 15 de bismuth et de 8 de plomb fond dans la température de 70°. Il est employé comme ciment métallique. *Hofer-Grosjean* recommande pour clichés un alliage de 50 parties de plomb, de 36 d'étain et de 22,5 de cadmium. Parmi les préparations de cadmium il n'y a que le *sulfure de cadmium* (CdS) qui soit employé comme couleur jaune (*jaune brillant*) et dans la pyrotechnie pour produire des feux bleus. La meilleure manière de procéder pour obtenir ce corps consiste à précipiter une dissolution de sulfate de cadmium avec du sulfure de sodium, à laver, à comprimer et à dessécher le précipité.

### ANTIMOINE.

(Sb = 122 ; densité = 6,712.)

**État naturel et extraction de l'antimoine.** — L'antimoine (*stibium*)

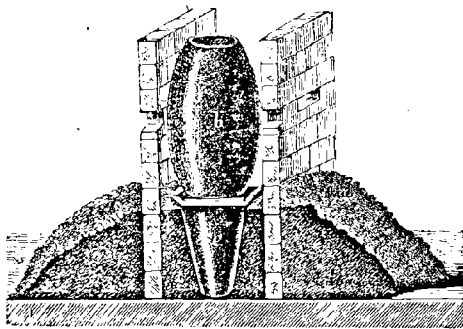


Fig. 52.

se trouve le plus souvent combiné avec le soufre sous forme d'*antimoine sulfuré* (*stibine* avec 71,5 0/0 d'antimoine  $Sb^2S^3$ ), qui se rencontre en dépôts et en filons dans les granits et dans les schistes micacés et le terrain de transition. L'antimoine se rencontre aussi sous forme d'oxyde

d'antimoine dans deux minéraux la *valentinite* (rhomboïdale) et la *sénar-montite* (tétraédrique) ; cette dernière se rencontre en grande quantité à Constantine (en Algérie) et à Bornéo. Pour obtenir ce métal on soumet les minerais à la fusion pour en extraire le sulfure d'antimoine. L'opération se fait dans quelques endroits, comme à Wolfsberg près Harzgerode, dans des creusets *b* dont les fonds sont percés de trous et qui reposent sur des creusets plus petits *c* qui sont entourés de sable chaud ou de cendre. Des deux côtés des creusets s'élèvent des murs munis d'évents (fig. 52).

Afin de mieux utiliser le combustible on emploie dans d'autres endroits, en Hongrie par exemple, deux pots ou creusets disposés d'une manière analogue, mais les creusets supérieurs qui renferment la charge sont posés sur la sole d'un fourneau à réverbère de manière à être léchés par la flamme. Les creusets inférieurs sont placés dans de petites niches en dehors du fourneau vis-à-vis des grands creusets, et ils sont en communication avec ces derniers au moyen de tubes d'argile. La fig. 53 repré-



Fig. 53.

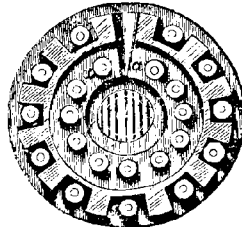


Fig. 54.

sente la coupe verticale et la fig. 54 le plan du fourneau employé pour la liquation. Une explication du dessin est inutile.

La méthode la plus rapide pour effectuer la liquation du sulfure d'antimoine est la suivante : on dispose le minerai d'antimoine sur la sole in-

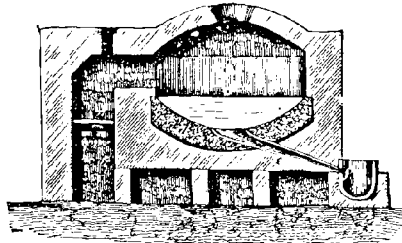


Fig. 55.

clinée d'un *four à réverbère* (fig. 55), et l'on fait en sorte que le sulfure d'antimoine liquéfié, après s'être rendu dans le point le plus bas de la sole, s'écoule par un conduit *e* dans un récipient *f* qui se trouve en dehors du fourneau. C'est seulement lorsque le minerai est ramolli et qu'il s'est formé une

couche de scorie que l'on ferme le trou de coulée et que l'on augmente le feu. Le sulfure métallique qui reste encore dans le minerai se rassemble sous la scorie et on le fait écouler lorsque l'opération est terminée.

Avec le sulfure d'antimoine on prépare de deux manières différentes l'*antimoine métallique* : on grille le sulfure d'antimoine obtenu par lixivation, ou bien on le décompose par des fondants convenablement choisis. Pour extraire l'antimoine par *grillage*, on grille sur la sole d'un fourneau à réverbère le sulfure d'antimoine en le brassant continuellement, jusqu'à ce que la plus grande partie se soit transformée en antimoniate d'oxyde d'antimoine. Le produit grillé, *cedres* ou *scories d'antimoine*, est réduit dans des creusets. Pour opérer la réduction il suffirait de chauffer seules les cendres d'antimoine, parce que celles-ci renferment toujours du sulfure d'antimoine non décomposé ( $3\text{Sb}^4\text{O}^8 + 4\text{Sb}^2\text{S}^3 = 20\text{Sb} + 12\text{SO}^2$ ), mais comme l'oxyde d'antimoine se volatiliserait si l'on n'employait pas de couverture, on mélange les cendres d'antimoine avec du tartre brut ou du charbon et du carbonate de sodium. Une forte chaleur rouge est suffisante pour la réduction. On laisse le régule se solidifier lentement sous la couche de scories, afin que sa surface se recouvre de cette cristallisation radiée exigée par le commerce.

Le *fer* peut être employé pour éliminer le soufre du sulfure d'antimoine. En se servant du fer seul on n'arrive pas à un résultat tout à fait satisfaisant, parce que la séparation du sulfure de fer d'avec l'antimoine ne peut être effectuée que difficilement, par suite de l'égalité presque complète des poids spécifiques des deux substances. Pour ces raisons et pour donner à la combinaison sulfurée, indépendamment d'une densité plus faible, une fusibilité plus grande, on ajoute un carbonate ou un sulfate alcalin. On a reconnu comme convenables les proportions suivantes : 100 parties de sulfure d'antimoine, 42 parties de fer, 10 parties de sulfate de sodium calciné et 3,5 parties de charbon. En outre, pour obtenir un régule exempt d'arsenic on fond 16 parties de l'antimoine obtenu par le procédé indiqué (et que l'on peut mélanger avec 2 parties de sulfure de fer s'il ne contient une quantité suffisante de fer) avec 1 partie de sulfure d'antimoine et 2 parties de carbonate de sodium sec, et l'on maintient la masse en fusion pendant une heure. On fond encore le régule une deuxième fois avec 1 partie 1/2 de carbonate de sodium et une troisième fois avec 1 partie de la même substance, jusqu'à ce que la scorie soit jaune clair. La présence du sulfure de fer semble être nécessaire pour la séparation de l'arsenic, parce que probablement il se produit une combinaison ayant une composition analogue à celle de la pyrite arsenicale.

**Propriétés de l'antimoine.** — L'antimoine qui se rencontre dans le commerce n'est jamais chimiquement pur, il contient de l'arsenic, du fer, du cuivre et du soufre. On ignore quelle influence exercent ces substances étrangères sur les propriétés physiques de l'antimoine, parce qu'on ne connaît pas encore assez bien les propriétés de l'antimoine pur. On purifie l'antimoine en le fondant avec de l'oxyde d'antimoine ; ce der-



nier oxyde le soufre et le fer et il est réduit dans la même proportion. L'antimoine a une couleur presque blanc d'argent tirant sur le jaunâtre, il offre un vif éclat métallique et il a une structure cristalline lamelleuse. Comme ses isomorphes, l'arsenic et le bismuth, il cristallise en beaux rhomboédres, il a un poids spécifique égal à 6,712 et il fond à 430°. Le métal fondu n'augmente pas de volume lorsqu'il se solidifie. Il est assez fixe et il ne commence à se volatiliser qu'au rouge blanc intense. Il est extrêmement cassant, il n'est pas ductile et il peut être très-facilement réduit en poudre. Il surpasse le cuivre par sa dureté. Il s'unit facilement avec d'autres métaux et il leur communique généralement sa fragilité. On durcit quelquefois l'étain et le plomb en y ajoutant un peu d'antimoine. Comme l'antimoine est assez inaltérable à l'air on a proposé dernièrement de protéger le cuivre en le recouvrant d'une couche d'antimoine. La poudre que l'on rencontre dans le commerce sous le nom de *noir de fer* et qui est employée pour bronzer les statuettes de plâtre et de papier mâché ainsi que les objets de zinc coulés, auxquels elle communique l'aspect de l'acier poli, est de l'*antimoine finement divisé*, que l'on obtient en précipitant une solution d'antimoine avec du zinc.

**Alliages de l'antimoine.** — On emploie de très-grandes quantités d'antimoine dans la fabrication des caractères d'imprimerie.

Le *métal des caractères* se compose de 1 partie d'antimoine et de 4 parties de plomb, indépendamment d'une petite quantité de cuivre, qu'il renferme fréquemment.

#### PRÉPARATIONS D'ANTIMOINE.

**Oxyde d'antimoine.** — L'oxyde d'antimoine ( $\text{Sb}^2\text{O}^3$ ), obtenu en grillant le sulfure d'antimoine ou bien en précipitant une solution de chlorure d'antimoine avec du carbonate de sodium, lavant et desséchant le précipité, a été proposé dans ces derniers temps comme *succédané du blanc de plomb*. A cause de sa propriété d'absorber l'oxygène en présence des alcalis en se transformant en *acide antimonique*  $\text{Sb}^2\text{O}^5$ , il a été proposé récemment pour la préparation du rouge d'aniline; l'oxyde d'antimoine peut être employé pour transformer la nitrobenzine en aniline, ainsi que pour la préparation de l'iodure de calcium. Dans ce dernier cas on ajoute de l'iode dans un lait de chaux tenant en suspension de l'oxyde d'antimoine, tant que ce métalloïde se dissout.

**Sulfure d'antimoine.** — Le *sulfure d'antimoine* obtenu par liquation se trouve le plus souvent dans le commerce avec la forme conique qu'il a prise dans les vases où il s'est solidifié; il a un éclat métallique, il offre la couleur du graphite, il est très-mou et sa cassure est cristalline rayonnée. Il contient ordinairement du fer, du cuivre, du plomb et de l'arsenic. Il est employé pour l'extraction de l'or et de l'argent aurifère, dans la médecine vétérinaire, dans la pyrotechnie et pour la préparation des pilules fulminantes des fusils à aiguille.

**Jaune de Naples.** — Le *jaune de Naples* est une couleur jaune-orange très-solide, qui se compose essentiellement d'antimoniate de plomb ; il peut être employé comme couleur à l'huile et comme couleur vitrifiable ; on le prépare de la manière suivante : on mélange 1 partie d'émétique (tartrate d'antimoine et de potassium) avec 2 parties d'azotate de plomb et 4 parties de sel marin, on chauffe le mélange au rouge modéré pendant deux heures, de manière à ce qu'il fonde, et après le refroidissement on introduit la masse calcinée dans l'eau, où elle se réduit en une poudre fine et où le sel marin se dissout. Lorsque le jaune de Naples doit être employé comme couleur vitrifiable, on le fond avec du silicate de plomb, afin de le rendre plus clair. Depuis quelque temps on le prépare en grillant un mélange d'acide antimonieux et de litharge.

**Cinabre d'antimoine.** — Le *cinabre d'antimoine* (oxysulfure d'antimoine de la formule  $\text{Sb}^{\text{S}}\text{O}^3$ ), préparation dont la couleur est analogue à celle du cinabre, s'obtient en faisant agir de l'hyposulfite de sodium sur du protochlorure d'antimoine et de l'eau ; en chauffant jusqu'à l'ébullition il se forme un précipité qui se dépose facilement, qu'on lave et qu'on dessèche. Il constitue une poudre lénue, de couleur rouge-carmin et d'un aspect velouté. L'air et la lumière ne l'altèrent pas. Il peut être employé comme couleur à l'aquarelle et comme couleur à l'huile. Pour le préparer en grand on procède de la manière suivante : 1° On grille du sulfure d'antimoine dans un courant d'air renfermant de la vapeur d'eau ; le sulfure d'antimoine se transforme en grande partie en oxyde d'antimoine. L'acide sulfureux qui se forme pendant le grillage sert pour la préparation de l'hyposulfite de calcium (avec les résidus de la fabrication de la soude). On dissout l'oxyde d'antimoine dans l'acide chlorhydrique ; 2° on remplit aux 7/8 avec la dissolution d'hyposulfite de calcium une grande cuve de bois chauffée avec de la vapeur, puis on ajoute peu à peu la solution de chlorure d'antimoine et en agitant continuellement on chauffe jusqu'à 60° environ. La réaction se produit aussitôt et il se forme un précipité rouge-orange qu'on laisse déposer, qu'on rassemble sur un filtre de toile, qu'on lave et qu'on dessèche à environ 50°.

### ARSENIC.

(As = 75 ; densité = 5,6).

**État naturel et préparation de l'arsenic.** — L'arsenic se trouve dans la nature soit à l'état natif, soit combiné avec du soufre, des métaux et des sulfures métalliques. Les différents degrés d'oxydation de l'arsenic ne se rencontrent jamais dans la nature en quantité suffisante pour qu'ils puissent être l'objet d'une application industrielle. L'arsenic est un corps solide, cristallin, d'un gris d'acier brillant. On le prépare en sublimant l'arsenic natif qui se rencontre dans la nature ou en chauffant de la pyrite arsenicale ( $\text{FeS}^2 + \text{FeAs}^2$ ) et du fer arsenical ( $\text{Fe}^4\text{As}^6$ ), ou bien encore en réduisant l'arsenic blanc (l'acide arsénieux :  $\text{As}^2\text{O}^3 + 3\text{C} = 3\text{CO} + \text{As}^2$ ). Il se présente dans le commerce sous forme de croûtes gris-noir à éclat mé-

talique et il porte le nom de *cobalt* ou *kobalt*, de *cobalt à mouches*, de *mort* ou de *poudre aux mouches*, d'*arsenic noir* ; il renferme quelquefois 8-10 0/0 de sulfure d'arsenic. L'arsenic pur n'est que rarement employé, il sert dans la fabrication du plomb de chasse et pour la production d'une lumière (par combustion de l'arsenic dans un courant d'oxygène), qui sous le nom de *feu indien* est employée pour les signaux trigonométriques.

**Acide arsénieux.** — L'*acide arsénieux* ou *arsenic blanc*  $\text{As}_2\text{O}_3$  (mort aux rats, farine ou fleurs d'arsenic, oxyde blanc d'arsenic) s'obtient comme produit accessoire du traitement des minerais arsénifères dans les fabriques de couleurs bleues, dans les usines à étain et à argent, etc. ; dans ce but on grille les minerais arsénifères dans des fourneaux à réverbère et l'on dirige les vapeurs qui se dégagent dans des canaux et dans des chambres, afin de condenser l'acide arsénieux. En Silésie on grille la pyrite arsenicale exclusivement pour l'extraction de l'acide arsénieux. On obtient de cette manière l'acide arsénieux à l'état pulvérulent (*farine* ou *fleurs d'arsenic*), afin de raffiner ce produit on le sublime. La sublimation s'effectue dans des chaudières de fer *a* (fig. 56) sur lesquelles on place des hauses *bcd* également en fer et sur celles-ci un chapiteau *e*, qui au moyen de tubes est en communication avec la chambre *i*. A côté de cette chambre s'en trouvent encore quelques autres. Lorsque tous les joints ont été lutés, la sublimation commence. La température doit être élevée de telle sorte que l'acide arsénieux qui se rassemble dans la chambre *i* commence à devenir mou ; après le refroidissement l'acide arsénieux a tout à fait l'aspect du verre (*acide arsénieux vitreux*), avec sa cassure conchoïdale, son éclat et sa transparence, mais avec le temps il devient blanc, porcelané, et il prend un éclat opalin et semblable à celui de la cire. Comme toutes les autres préparations arsenicales il est extrêmement vénéneux. De petites quantités de sulfure d'arsenic et d'oxyde d'antimoine se rencontrent quelquefois dans l'acide arsénieux. On se sert de l'acide arsénieux dans l'impression des indiennes, pour la purification du verre pendant la fusion, pour la préparation des composés arsenicaux (arséniates alcalins, vert de Schweinfurt et autres couleurs de cuivre), pour l'empaillage des animaux, en solution alcaline pour transformer la nitrobenzine en aniline, dissous dans l'acide chlorhydrique pour brunir en gris le laiton et quelquefois pour tremper le fer, etc.

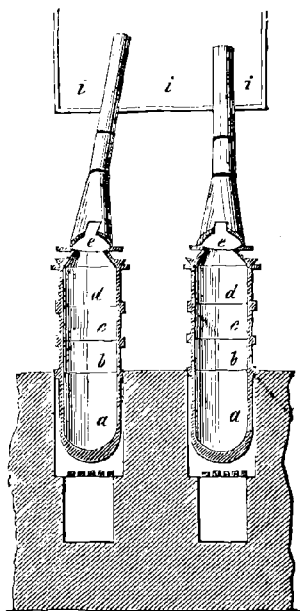


Fig. 56.

**Acide arsénique.**—L'*acide arsénique* ( $H^3AsO^4$ ) s'obtient en faisant bouillir 400 kilogr. d'acide arsénieux avec 300 kilogr. d'acide azotique (ou d'eau régale) d'une densité de 1,33 et en évaporant la solution à sec; il est quelquefois employé à la place de l'acide tartrique dans l'impression des tissus, ainsi que pour la préparation de certaines couleurs de goudron, notamment de la rosaniline ou fuchsine <sup>1</sup>.

L'*arséniat acide de sodium*, maintenant employé dans la teinture et dans l'impression des tissus comme fixateur des mordants et surtout comme sel à bouser, se compose de 25 parties de soude et de 75 parties d'acide arsénieux; on l'obtient en chauffant avec précaution, mais pendant longtemps et d'une manière continue 36 parties d'acide arsénieux avec 30 parties d'azotate de sodium, ou bien d'une manière plus avantageuse en chauffant un mélange d'arsénite de sodium sec et d'azotate de sodium (on l'obtient encore comme produit accessoire dans la préparation de l'aniline avec la nitrobenzine).

**Sulfures d'arsenic.**— Parmi les *combinaisons de l'arsenic avec le soufre* il y en a deux qui sont employées dans l'industrie; ce sont le *réalgar* et l'*orpiment*.

*Réalgar.* Le *réalgar* ou *bisulfure d'arsenic*  $As^2S^2$  (arsenic rouge, rubis d'arsenic) existe dans la nature en cristaux bien formés ou sous forme de masses cristallines qui se trouvent dans des filons et on le prépare artificiellement en fondant du soufre avec un excès d'arsenic ou d'acide arsénieux, ou bien en grand en soumettant à la distillation un mélange de pyrite de fer et de fer arsenical. Le réalgar se présente sous forme d'une masse rouge rubis à cassure conchoïdale, qui mélangée avec de l'azotate de potassium et enflammée brûle en répandant une lumière blanche éclatante.

C'est sur cette propriété que repose l'emploi du réalgar pour la préparation des *feux blancs*; la formule pour cette préparation est la suivante: 24 parties de salpêtre, 7 parties de soufre et 2 parties de réalgar. La lumière employée en Angleterre pour les signaux trigonométriques sous le nom de *feu indien* s'obtient en brûlant de l'arsenic métallique dans un courant d'oxygène.

*Orpiment.* L'*orpiment* ou *trisulfure d'arsenic*  $As^2S^3$  (arsenic jaune) se rencontre également dans la nature et on le prépare artificiellement en fondant du soufre avec de l'acide arsénieux ou du réalgar, ou bien en distillant un mélange convenable de pyrite de fer et de fer arsenical. Il se présente en masses compactes, jaune-orange clair, transparentes, qui renferment presque toujours de l'acide arsénieux, de telle sorte que le sulfure d'arsenic jaune (analogue au cinabre d'antimoine) préparé par voie sèche pourrait peut-être être considéré comme un oxysulfure d'arsenic. On l'obtient par voie humide en précipitant une solution chlorhydrique d'acide arsénieux par l'hydrogène sulfuré, ou bien en décomposant par l'acide sul-

<sup>1</sup> Il y a des fabriques d'aniline qui consomment annuellement plus de 100,000 kilogr. d'acide arsénique.

furique étendu la combinaison de sulfure d'arsenic et de sulfure de sodium  $As^2S^3 + Na^2S$  (préparée en fondant de l'acide arsénieux avec du soufre et du carbonate de sodium). On emploie l'orpiment dans la teinture pour réduire l'indigo ; il sert aussi pour préparer le *rusma*, qui se compose de 9 parties de chaux et de 1 partie d'orpiment que l'on réduit en pâte avec un peu d'eau. Le *rusma* est employé par les Orientaux comme épilatoire, mais il peut être remplacé par le *sulphydrate de calcium*, que l'on obtient en laissant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans un lait de chaux, jusqu'à ce que ce dernier ait pris une couleur bleu-gris.

### MERCURE.

(Hg — 200 ; densité = 13,5).

**État naturel et extraction du mercure.** — Le mercure appartient aux métaux qui se rencontrent rarement et qui ne sont répandus qu'en petite quantité dans l'écorce terrestre. Les formes les plus importantes sous lesquelles on le trouve sont les suivantes : 1° le *mercure natif*, contenant quelquefois de l'argent, qui se rencontre dans presque toutes les mines de mercure, mais généralement en petite quantité seulement ; il est à l'état de gouttelettes qui adhèrent dans les cavités de la roche poreuse ; 2° le *cinabre* (HgS avec 86,29 de mercure et 13,71 de soufre) ; il existe en dépôts et en filons dans les terrains de schiste micacé, dans les terrains de transition et de sédiment, et il s'y trouve avec du mercure, de la pyrite de fer et d'autres minerais en compagnie du quartz, du fer spathique, du spath calcaire, etc. ; il se rencontre quelquefois aussi dans des dépôts secondaires sous forme de fragments arrondis isolés. Les lieux de gisement les plus remarquables du cinabre sont Almaden et Almadenejas en Espagne, où il était exploité dans l'antiquité, et Idria dans la Carniole. Le mercure se trouve en outre dans le Palatinat de Bavière (à Wolfstein, dans le Stahlberg, à Moschellandsberg, à Kusel dans le Potzberg), à Olpe en Westphalie, dans quelques localités de la Carinthie, à Eisenerz en Styrie, à Horowitz en Bohême, dans plusieurs localités de la Hongrie et de la Transylvanie, à Vall'alta dans la Vénétie, dans l'Oural, en Chine et au Japon, au Mexique, à Huancavelica au Pérou, dans le district de Sarawak à Bornéo et en très-grande quantité dans la Californie. Le cinabre est le principal minéral de mercure.

Le *mercure sulfuré bitumineux* mérite aussi d'être mentionné ici : c'est un cinabre impur mélangé avec une grande quantité de particules argileuses et bitumineuses, ou bien encore un schiste bitumineux riche en cinabre et en paraffine. Jusqu'à présent le mercure bitumineux n'a été trouvé que dans la Carniole. Parmi les autres minerais de mercure nous mentionnerons seulement le *cuivre gris mercurifère* qui renferme 2-15 0/0 de mercure.

La production du mercure (1870) est à peu près la suivante :

Espagne.....	1,100,000 kilogr.
Californie.....	2,800,000 —
Pérou.....	160,000 —
Autriche, Zollverein et France.....	130,000 —
Italie. . { Toscane.....	35,000 —
{ Agordo en Vénétie.....	
	4,225,000 kilogr.

L'extraction du mercure du cinabre a lieu :

1° Par *grillage* dans des fourneaux à cuve ; la condensation des vapeurs de mercure s'effectue dans des chambres en maçonnerie ou en tôle comme à Idria, ou dans des vases d'argile (aludels) engagés les uns dans les autres comme à Almaden en Espagne ;

2° Par *décomposition* du cinabre en vase clos à l'aide de fondants tels que les battitures de fer ou la chaux, comme cela a lieu en Bohême ou dans le Palatinat.

**Procédé d'Idria.** — Les appareils qui sont employés pour l'extraction du mercure à Idria sont représentés par les fig. 57, 58 et 59. A est un

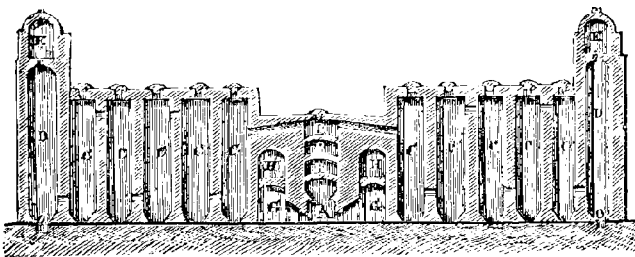


Fig. 57.

fourneau qui des deux côtés est en communication avec une série de chambres à condensation C, C.... D. On verse le minerai à griller réduit

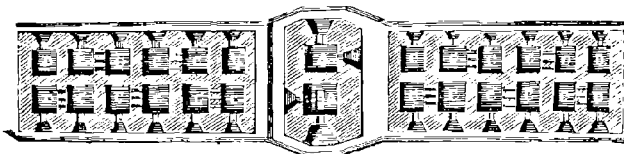


Fig. 58.

en fragments grossiers sur la voûte *mn* du fourneau, qui est munie de nombreuses ouvertures et l'on remplit complètement de minerai l'espace *V* ; la voûte *pp'* reçoit du minerai en petits fragments et sur *rr'* on place la poussière et les résidus mercurifères des opérations précédentes. Lorsque le fourneau est chargé, on allume le combustible (ordinairement du

bois de hêtre) sur la grille. On élève peu à peu la température jusqu'au rouge sombre et on la maintient à ce degré pendant 10-12 heures. L'air nécessaire pour le grillage du soufre est amené dans le fourneau par le tirage énergique qui se produit. Sous l'influence de la haute température le cinabre se dégage du minerai à l'état de vapeur et il se transforme par

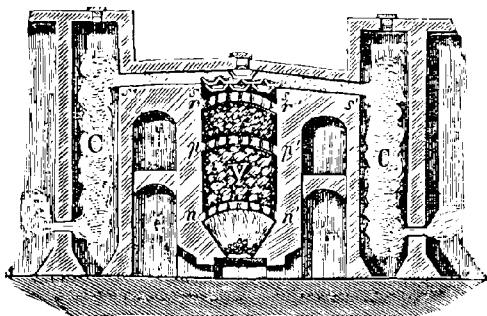


Fig. 59.

l'action de l'oxygène de l'air en acide sulfureux et en mercure métallique ( $\text{HgS} + 2\text{O} = \text{SO}_2 + \text{Hg}$ ). Les produits de la combustion se dégagent par un tube dans les chambres de condensation C, C...., enduites de ciment et dont le sol en argile battue a la forme de deux plans inclinés l'un vers l'autre; en quittant ces plans le mercure condensé s'écoule dans une rigole de pierre, puis dans un réservoir de porphyre. Un réservoir laisse écouler continuellement de l'eau froide dans la dernière chambre. Les dernières traces de mercure se condensent dans les chambres D, D.

Afin d'économiser le combustible et le temps on a dans ces derniers temps essayé à Idria de se servir de fourneaux à réverbères, qui permettent une distillation non interrompue.

**Procédé d'Almaden.** — A Almaden la condensation des vapeurs de mercure a lieu dans des *aludels*, c'est-à-dire dans des vases d'argile cuite en forme de poires et ouverts à leurs deux extrémités; ces vases sont disposés de telle sorte que (comme le montre la fig. 60) l'extrémité



Fig. 60.

étroite de l'une s'engage dans l'extrémité large de l'autre, et après que les joints ont été lutés avec de l'argile et de la cendre l'appareil de condensation est constitué par de longues files d'aludelles. Le four A (fig. 61 et 62), est un four à cuve cylindrique qui est divisé en deux compartiments par une voûte percée de trous. Dans le compartiment inférieur on entretient le feu; dans le supérieur on introduit le minerai : on charge immédiatement sur la voûte de gros fragments d'un grès contenant

du cinabre, qui à cause de sa faible richesse ne mérite pas d'être trié ; sur cette roche on charge le minerai riche. Une voûte ferme le four par en haut ; l'ouverture par laquelle on introduit les couches supérieures est

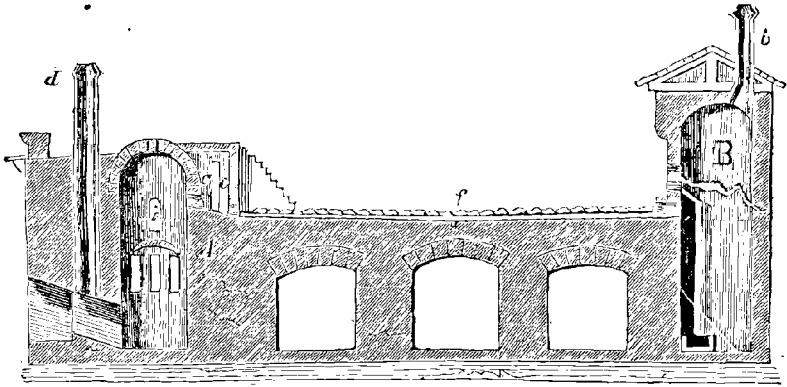


Fig. 61.

couverte avec une plaque d'argile lutée. Les vapeurs se répandent d'abord dans les chambres *c, c*, et ensuite dans les 12 séries d'aludels. Chaque série a 65-66 pieds de long et compte 44 aludels ; il y a par con-

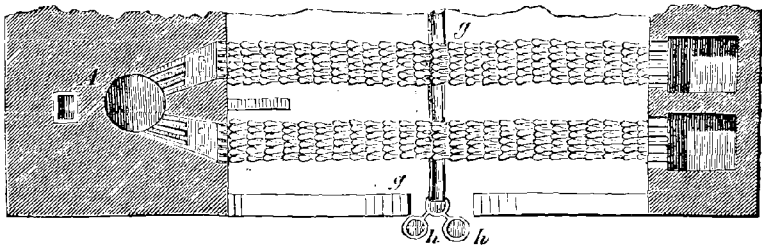


Fig. 62.

séquent 528 aludels dans chaque fourneau. Les séries d'aludels reposent sur une terrasse à double inclinaison. De l'aludel qui occupe le point le plus bas en *f* le mercure condensé s'écoule par une rigole *g* dans les réservoirs en pierre *h, h*. Les vapeurs non condensées dans les aludels arrivent dans la chambre B où la condensation s'achève. La fumée se dégage par la cheminée *b*. Pour purifier le mercure qui est souillé par de la suie, on le fait couler sur une surface un peu inclinée. La suie adhère à la surface, tandis que le mercure s'écoule assez pur dans un bassin. La poussière fuligineuse, ainsi que celle qui se rassemble dans la chambre B, est recueillie et distillée de nouveau. La masse terreillée chargée dans le fourneau s'élève à 1250-1500 kilog. et elle donne 125-150 kilog. de mercure, et quelquefois, mais rarement, 300 kilogr.



Le mercure est expédié dans des sacs de peau de mouton ou dans des bouteilles de fer.

**Extraction du mercure par décomposition du sulfure de mercure au moyen des fondants.** — *Procédé usité à Horzowitz en Bohême.* — Le cinabre qui dans ses gisements est accompagné de fer argileux est mélangé avec  $\frac{1}{4}$  ou  $\frac{1}{3}$  de battitures de fer et placé dans un *fourneau à cloches* (fig. 63) sur des rondelles ou dans des capsules de fer *b, b*, qui sont

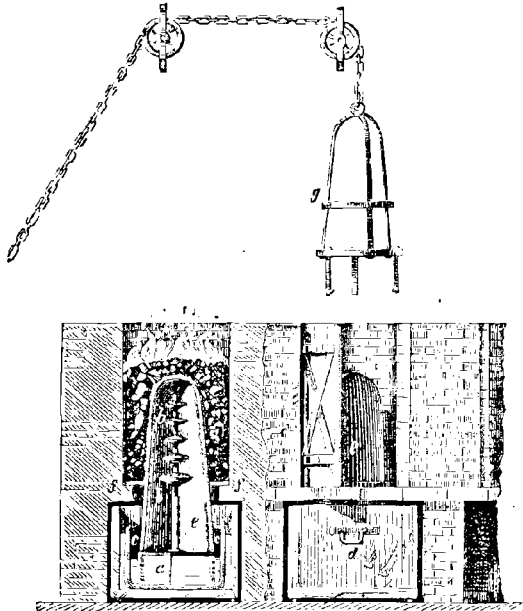


Fig. 63.

fixées à un support et qui sont recouvertes avec une cloche *ee* plongeant dans l'eau. La cloche se trouve dans la cuve d'un fourneau en maçonnerie et elle est chauffée au rouge au moyen d'un feu de houille. Le mercure réduit se rassemble dans l'eau en *d*. Chacune des cloches, qui sont au nombre de six dans chaque fourneau, renferme 25 kilogr. de minerai et 12 kilogr.  $\frac{1}{2}$  de battitures de fer ; l'opération est terminée au bout de 30 à 36 heures.

*Procédé du Palatinat.* Les mines de Stahlberg, au nord de Rockenhau-sen, dans le Rosswald, ont été découvertes dès l'année 1410. On en retira d'abord de la pyrite de fer et des minerais de cuivre argentifères, et l'on n'apprit que plus tard à réduire les minerais de mercure. Les mines de Moschel dans le Landsberg, de Kusel dans le Potzberg et de Wolfstein sont connues depuis un peu moins de temps que celles de Stahlberg ; du reste la découverte et l'exploitation de ces gisements de mercure datent également du quinzième siècle. Le cinabre est disséminé dans

du grès. La richesse de la roche en mercure s'élève ordinairement à 0,005 et quelquefois à 0,01 0/0. Pour que la quantité du mercure obtenu couvre les frais de l'extraction, il faut que la richesse en mercure du minerai soit égale à 1/600. Avec de la chaux on décompose le sulfure de mercure dans des cornues de fonte, qui sont disposées au nombre de 30-50 dans des fourneaux de galère : des vapeurs de mercure se dégagent et il reste un mélange de sulfure, d'hyposulfite et de sulfate de calcium. A *Obermoschel* chaque cornue contient un mélange de 20 kilogr. de minerai riche et de 7,5-9 kilogr. de chaux, et elle est munie d'un récipient d'argile qui est à moitié rempli d'eau. Les joints sont lutés avec de l'argile. On élève peu à peu la température jusqu'au rouge. L'opération dure 10 heures ; lorsqu'elle est terminée on verse le contenu des récipients dans un bassin d'argile plein d'eau où on le lave ; le mercure reste, mais l'eau s'écoule en entraînant une poudre noire (*noir de mercure*), qui est probablement formée de mercure finement divisé et de sulfure de mercure. Cette poudre noire est rassemblée et soumise à une nouvelle distillation avec de la chaux. Dans le *Landsberg* toutes les cornues sont chargées à chaque opération avec 250 kilogr. de minerai et 50-100 kilogr. de chaux. La distillation dure 6 heures. Trois distillations donnent environ 25 kilogr. de mercure.

**Propriétés et usages du mercure.** — Le mercure a un éclat métallique, il est blanc d'étain, il est liquide à la température ordinaire, à  $-39^{\circ},5$  il devient solide, ductile, et il bout à  $360^{\circ}$ . Son poids spécifique est égal à 13,5. Il s'unit à un grand nombre de métaux avec lesquels il forme des *amalgames* ; il se combine facilement avec le plomb, le bismuth, le zinc, l'étain, l'argent, l'or, difficilement avec le cuivre, et pas du tout avec le fer, le nickel, le cobalt et le platine. C'est sur cette propriété qu'il possède de se combiner avec la plupart des métaux que repose son emploi pour séparer des minerais quelques métaux comme l'or et l'argent (*amalgamation*). On se sert des amalgames pour étamer les miroirs, pour la dorure au feu et pour frotter les coussins des machines électriques. Le mercure est en outre employé pour la confection des instruments de physique, pour la préparation du secrétage des chapeliers (dissolution de mercure dans l'acide azotique), pour la fabrication du sublimé, du cinabre, du mercure fulminant, etc. Le mercure est tout à fait indispensable pour l'étude des sciences naturelles. Sans ce métal la gazométrie et la thermologie ainsi que l'histoire de la pression atmosphérique ne seraient encore que peu avancées. On a dernièrement découvert qu'une addition d'une certaine quantité de sodium au mercure augmente dans une grande proportion le pouvoir dissolvant de ce dernier pour certains métaux (surtout l'or et l'argent). On a en outre observé que le sodium transforme le mercure en un corps solide qui peut être transporté avec facilité et sans l'emploi de vases appropriés, et qui ensuite peut être facilement séparé du sodium par digestion dans de l'eau contenant de l'acide sulfurique.

Parmi les *combinaisons du mercure* qui sont employées dans l'industrie les préparations suivantes sont les plus importantes.

**Bichlorure de mercure.** — Le *bichlorure de mercure (sublimé)*,  $\text{HgCl}_2$  (contenant pour 100 parties, 73,8 parties de mercure et 26,2 de chlore) se prépare en sublimant un mélange de sulfate de mercure et de sel marin, ou par voie humide en dissolvant du bioxyde de mercure dans l'acide chlorhydrique, ou enfin en faisant bouillir une solution de chlorure de magnésium avec du bioxyde de mercure ( $\text{MgCl}_2 + \text{HgO} = \text{HgCl}_2 + \text{MgO}$ ). A l'état sublimé il constitue une masse cristalline blanche qui fond à  $260^\circ$ , entre en ébullition à  $290^\circ$  et se dissout dans 13,5 parties d'eau à  $20^\circ$  et 1,85 partie d'eau à  $100^\circ$ , dans 2,3 parties d'alcool froid et 1,18 partie d'alcool bouillant. Le bichlorure de mercure est employé pour la conservation du bois, pour la préparation du rouge d'aniline, comme réserve dans l'impression des tissus, pour graver l'acier et pour préparer d'autres combinaisons du mercure. Dans ces derniers temps on a proposé pour la conservation du bois la combinaison  $\text{HgCl}_2, 2\text{KCl}$ , que l'on obtient en faisant bouillir de la carnallite avec du bioxyde de mercure.

**Cinabre.** — Le *cinabre* (sulfure de mercure)  $\text{HgS}$  se rencontre, comme on l'a déjà dit, dans la nature sous forme de masses rouges, compactes ou encristaux rouges et transparents; du temps de *Pline* il était connu sous le nom de *minium*. Cependant on prépare souvent le cinabre artificiellement pour l'employer comme matière colorante, et l'on opère par *voie sèche* ou par *voie humide*. Par *voie sèche* on obtient le cinabre en mélangeant intimement 540 parties de mercure avec 75 parties de soufre : on chauffe ensuite à un feu modéré dans des vases de fer la poudre noire obtenue, jusqu'à ce qu'elle entre en fusion, puis on l'introduit dans des vases de terre incomplètement bouchés que l'on chauffe au bain de sable. La masse sublimée a l'éclat du rouge de cochenille et sa cassure est fibreuse; elle donne lorsqu'on la broie une poudre rouge écarlate, le *cinabre préparé* ou *vermillon*, dont la couleur est d'autant plus belle que les matériaux étaient plus purs et que la combinaison noire contenait une quantité moins grande de soufre en excès. D'après quelques chimistes, on augmenterait beaucoup la couleur écarlate du cinabre en ajoutant au mélange avant la sublimation 1 0/0 de sulfure d'antimoine et en faisant digérer dans un lieu sombre pendant plusieurs mois avec de l'acide azotique le cinabre préalablement broyé, ou bien en enlevant par digestion dans une lessive de potasse le soufre qui peut s'y trouver mélangé. Par *voie humide*, on obtient le cinabre en faisant digérer de l'*amidochlorure de mercure*<sup>1</sup> (*hydrargyri præcipitatum album*,  $\text{AzH}_2, \text{HgCl}$ , que l'on obtient en précipitant une dissolution de sublimé avec de l'ammoniaque) avec une dissolution de

<sup>1</sup> C'est le *précipité blanc* des pharmacopées étrangères; dans la pharmacopée prussienne, il est désigné sous le nom de *hydrargyrum amidato-bichloratum*.

(Note du traducteur.)

soufre dans le sulfure d'ammonium (*Liebig*) ou d'après *Martius*, en agitant ensemble pendant plusieurs jours 1 partie de soufre, 7 parties de mercure et 2 à 3 parties d'une solution de foie de soufre concentrée. D'après la méthode de *Brunner*, qui donne le plus beau cinabre, on mélange 114 parties de soufre avec 300 parties de mercure et l'on ajoute un peu de solution de potasse pour faciliter la réaction. La manière la plus simple d'opérer le mélange consiste à introduire les deux substances dans de fortes bouteilles bien fermées et à fixer celles-ci à une tige animée d'un mouvement de va-et-vient par l'intermédiaire d'une machine à vapeur, ou bien à un moulin à scie. La combinaison noire est mélangée avec une solution de 75 parties de potasse dans 400 parties d'eau et chauffée au bain-marie à 45°. Au bout de quelques heures la masse prend une couleur rouge; pour la refroidir on la verse dans de l'eau froide, on la rassemble sur un filtre, on la lave et on la dessèche. Le cinabre qui se rencontre dans le commerce est souvent falsifié avec du minium, du peroxyde de fer et du vermillon de chrome (chromate basique de plomb); lorsqu'on chauffe le cinabre ainsi falsifié, ces substances restent. Le minium, qui est le corps le plus ordinairement employé pour la falsification du cinabre, peut aussi être découvert à l'aide des réactions suivantes: si l'on verse de l'acide azotique sur un cinabre mélangé avec du minium, il prend une coloration brune, par suite de la formation de peroxyde de plomb; en outre, si l'on traite ce même cinabre par l'acide chlorhydrique, il donne lieu à un dégagement de chlore. Le cinabre pur se dissout facilement et complètement dans le sulfure de sodium (NaSH).

**Mercure fulminant.** — Le *mercure fulminant* ou *fulminate de mercure* ( $C^2Hg^2Az^2O^3$ ) se compose pour 100 parties de 77,06 parties de mercure et de 23,94 parties d'acide fulminique, en supposant que l'on admette l'existence de l'acide fulminique non encore isolé. D'après une opinion nouvelle, qui paraît exacte et que *Gerhardt* a émise le premier, le fulminate de mercure est une combinaison nitrée et il peut être considéré comme du cyanure de méthyle dans lequel l'hydrogène du méthyle a été remplacé par de l'acide hypoazotique et du mercure  $C \left\{ \begin{array}{l} Hg^2 \\ AzO^2 \end{array} \right\}$ , CAz. Il a été découvert par *Howard* et on le nommait autrefois *poudre fulminante de Howard*. On le prépare en grand de la manière suivante: on dissout à une douce chaleur 1 kilogr. de mercure dans 5 kilogr. d'acide azotique d'une densité de 1,33 et l'on mélange la dissolution avec une nouvelle quantité de 5 kilogr. d'acide azotique. On distribue le liquide dans six cornues tubulées et dans chaque cornue on ajoute au liquide encore chaud 10 litres d'alcool d'un poids spécifique de 0,833. Si l'on mesure le mercure, l'acide azotique et l'alcool, il faut prendre 1 volume de mercure, 7 volumes 1/2 d'acide azotique et 10 volumes d'alcool. Au bout de quelques minutes une grande quantité de gaz commence à se dégager, et il se forme un précipité blanc que l'on rassemble sur un filtre et qu'on lave avec de l'eau froide pour éliminer l'acide. Le filtre avec le

précipité est ensuite étendu, puis desséché sur une plaque de cuivre ou de porcelaine qui est chauffée au-dessous de 100° par de la vapeur d'eau. De cette manière on obtient avec 100 parties de mercure 118 à 128 parties de fulminate; d'après la théorie, on devrait avoir 142 parties. On divise le précipité desséché par petites portions, que l'on enveloppe dans du papier et que l'on conserve séparément. Le fulminate de mercure forme des aiguilles cristallines blanches, transparentes, qui chauffées à 186° ou sous l'influence d'un choc vif produisent une forte détonation. Le fulminate de mercure détone avec une extrême facilité sur le fer, lorsqu'on le frappe avec un instrument de fer. Mélangé avec 30 0/0 d'eau, il peut être sans danger réduit en poudre fine sur une table de marbre à l'aide d'une molette de bois.

**Capsules.** — Le fulminate de mercure est, comme on le sait, employé en grandes quantités pour la fabrication des capsules. Les capsules sont faites avec du cuivre en lames minces, et fréquemment elles sont fendues sur les côtés, afin qu'elles ne puissent pas se déchirer pendant l'explosion. Pour garnir les capsules on broie sur une table de marbre à l'aide d'une molette ou d'un cylindre de buis 100 parties de fulminate de mercure avec 30 parties d'eau et l'on ajoute à la bouillie 50 parties de salpêtre, ou 62,5 parties de salpêtre et 29 parties de soufre, ou bien 60 parties de pulvérin. La bouillie humide est desséchée sur des doubles de papier, puis granulée à l'aide d'un tamis de crin. On étend les grains sur du papier et on les dessèche dans des caisses de bois à bords peu élevés. Sur le grain de poudre fulminante introduit dans la capsule on ajoute dans beaucoup de fabriques une petite plaque de cuivre qui est fortement pressée sur la masse fulminante. Dans d'autres fabriques on recouvre le grain avec une dissolution alcoolique de gomme laque, de mastic ou de sandaraque; mais à cause de l'action oxydante que cette solution exerce sur le cuivre, on doit en rejeter l'emploi; ce qu'il y a de plus convenable, c'est une dissolution de mastic dans l'essence de térébenthine. Le fulminate est fixé dans la capsule avec une solution de résine et recouvert avec cette solution afin de la préserver contre l'humidité. Un kilogramme de mercure transformé en fulminate suffit pour charger 40,000 capsules, mais cette quantité est suffisante pour 57,600 amorces de chasse. Bien que le fulminate de mercure détone beaucoup plus rapidement que la poudre à canon, l'explosion est cependant assez lente pour pouvoir lancer un projectile. C'est sur cette particularité que repose la possibilité de lancer des balles avec des capsules sans poudre.

## PLATINE.

(Pt = 197,4; densité = 21,0 à 23,0.)

**Mine de platine.** — Le platine n'existe dans la nature qu'à l'état natif et seulement en petite quantité; il se trouve dans la *mine de*

*platine*, dont les gisements principaux sont dans les terrains d'alluvion de l'Amérique du Sud (Colombie) et dans l'Oural et qui se présente sous forme de grains arrondis, à éclat métallique et gris d'acier. Dans ces derniers temps on a aussi trouvé du platine natif parmi l'or de rivière (or natif en paillettes) en Californie, dans les montagnes de l'Orégon, au Brésil, à Haïti, ainsi qu'en Australie et dans l'île de Bornéo, et enfin tout récemment en Norvège sur le territoire de Roeraas sous forme de grains disséminés dans des roches feldspathiques <sup>1</sup>. Il résulte des recherches de *V. Pettenkofer* que le platine est beaucoup plus généralement répandu qu'on ne l'avait cru jusqu'à présent : ce chimiste a trouvé que tout l'argent qui ne provient pas directement d'une lixivation contient une petite quantité de platine. Le platine a été découvert dans l'Amérique par les Espagnols, qui le prirent d'abord pour de l'argent ; vers 1752 *Scheffer* reconnut le platine comme un métal particulier.

Les minerais qui se rencontrent dans le commerce sous le nom de *mine de platine*, de platine natif, de platine brut sont des mélanges de platine avec du palladium, du rhodium, de l'iridium, de l'osmium, du ruthénium, du fer, du cuivre et du plomb, et ils renferment en outre ordinairement des grains d'osmiure d'iridium, d'or, de fer chromé, de fer oxydulé titané, de spinelle, de zircon et de quartz. Après la décomposition de la roche dans laquelle était contenue la mine de platine, celle-ci a été entraînée par les eaux. Dans l'Amérique du Sud *Boussingault* a trouvé dans un filon de syénite décomposée le gisement primitif du platine ; dans l'Oural c'est la serpentine, dans laquelle se rencontre le minerai de platine, qui a été décomposée par des phénomènes géologiques, puis entraînée par les eaux qui ont laissé sur place les minéraux lourds, comme par exemple le fer chromé, le fer oxydulé titané, le zircon, etc. A Bornéo du sesquisulfure de ruthénium se trouve mélangé avec la mine de platine, à laquelle *Wöhler* (1866) a donné le nom minéralogique de *laurite*.

*Berzelius* (a), *Svanberg* (b et c) *Bleekerode* et *Weil* (e) ont trouvé en analysant la mine de platine de l'Oural (a), de la Colombie (b), de Choco (c), de Bornéo (d) et de Californie (e) :

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Platine.....	86,50	84,30	86,16	71,87	57,75
Rhodium.....	1,15	3,46	2,16	—	2,45
Iridium.....	—	1,46	1,09	7,92	3,10
Palladium.....	1,10	1,06	0,35	1,28	0,25
Osmium.....	—	1,03	0,97	0,48	0,84
Osmiure d'iridium.....	1,14	—	1,91	8,43	27,65
Cuivre.....	0,45	0,74	0,40	0,43	0,20
Fer.....	8,32	5,31	8,03	} 8,40	} 7,70
Chaux.....	—	0,12	—		
Quartz.....	—	0,60	—		

<sup>1</sup> Du platine aurait été trouvé en mai 1870 dans la mine de plomb située près de *Ibbenbüren* en Westphalie.

D'après *H. Deville*, les mines de platine des différentes provenances contiennent les quantités suivantes de platine :

Colombie.....	76,80 à 86,20	p. 100.
Californie.....	76,50 à 85,50	—
Orégon.....	50,45	—
Australie.....	59,80 à 61,40	—
Sibérie.....	73,50 à 78,90	—
Bornéo.....	57,75 à 70,21	—

La *production annuelle du platine* s'élève à 1,750-2,300 kilogrammes; 1,400-2,000 kilogr. proviennent de l'Oural et 300-400 de la Colombie et du Brésil.

**Extraction du platine.** — Le platine est extrait des minerais de la manière suivante (d'après l'ancien procédé indiqué par *Wollaston*, qui cependant est encore employé aujourd'hui par les fabricants de Paris *Chapuis* et *Desmontis* et *Quenessen*). Après avoir été lavés, les minerais sont chauffés au rouge, puis traités par l'acide chlorhydrique. On les arrose ensuite avec de l'eau régale froide, afin d'éliminer l'or, on filtre et l'on traite le résidu dans une cornue avec une nouvelle quantité d'eau régale. Le liquide qui a passé à la distillation contient de l'acide osmique, le résidu insoluble de l'osmium d'iridium, du ruthénium, du fer chromé, du fer oxydulé titané, tandis que le liquide renferme du palladium, du platine, du rhodium et une petite quantité d'iridium. Cette dissolution est neutralisée avec du carbonate de potassium et mélangée avec une solution de cyanure de mercure, qui sépare le palladium à l'état de cyanure <sup>1</sup>. On filtre la liqueur pour la séparer du cyanure de potassium, on la concentre par évaporation et on la mélange avec une solution saturée de sel ammoniac, qui précipite du *chloroplatinate d'ammonium* ( $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{AzH}_4\text{Cl}$ ) avec une trace d'iridium. Cette petite quantité d'iridium est avantageuse au point de vue des applications industrielles du platine, parce qu'elle communique à ce dernier la dureté nécessaire pour qu'il puisse être travaillé. On dessèche et on calcine le chloroplatinate d'ammonium, et le platine métallique reste sous forme d'une masse spongieuse (*éponge de platine*). L'éponge de platine est comprimée à la chaleur rouge dans des cylindres de fer munis de pistons d'acier et cette opération est répétée, jusqu'à ce que le platine ait acquis l'aspect du platine fondu et soit devenu suffisamment compacte pour être travaillé. D'après *Descotil* et *Hess*, il faut, pour séparer le platine, fondre les minerais avec 2-4 fois leur poids de zinc, pulvériser et tamiser la masse homogène et cassante qui s'est produite, enlever avec l'acide sulfurique étendu le zinc et la plus grande partie du fer, traiter la masse qui reste d'abord avec l'acide azotique pour éliminer le fer, le cuivre et le plomb, et ensuite avec l'eau régale qui dis-

<sup>1</sup> *Th. Graham* (1869) a fait frapper des médailles de prix avec un alliage de palladium et d'hydrogène.

sout beaucoup mieux le résidu à cause de sa grande division, et cela fait on procède ensuite comme à l'ordinaire. *Jeanetty* (de Paris) rend le platine facilement fusible en y ajoutant de l'arsenic, qu'il élimine ensuite par volatilisation.

*Procédé de Deville et Debray.* Le meilleur procédé d'extraction du platine a été indiqué en 1859 par *Deville et Debray* ; il est basé sur ce fait que le plomb dissout tous les métaux de la mine de platine, excepté seulement l'osmium d'iridium et le fer. On fond la mine de platine dans un fourneau à réverbère avec son poids de galène (dans cette opération le fer décompose une partie de la galène et en sépare du plomb métallique) et l'on obtient ainsi un régule au-dessus duquel se trouve l'osmium d'iridium, tandis qu'une scorie de plomb flotte à sa surface. Le régule platinifère est ensuite soumis à la coupellation, opération dans laquelle tous les métaux se volatilisent ou pénètrent dans la coupelle, tandis que le platine qui reste est affiné par fusion dans des creusets de chaux ; la chaux agit sur toutes les impuretés du platine, comme le silicium, le fer, le cuivre, etc., et les transforme en combinaisons insolubles, qui pénètrent dans la masse poreuse des creusets. Le combustible est du gaz d'éclairage que l'on brûle avec de l'oxygène ; pour fondre 1 kilog. de platine on a besoin de 100 litres d'oxygène et de 300 litres de gaz d'éclairage<sup>1</sup>. Le platine obtenu par la méthode de fusion est encore soumis à l'action du marteau, afin d'être rendu plus compacte.

**Propriétés et usages du platine.** — Le platine est un métal très-éclatant, presque blanc d'argent, mais tirant un peu sur le gris d'acier ; il est malléable, ductile et si mou qu'il peut être coupé avec des ciseaux. Il peut être étiré en fils presque microscopiques ; dans ce but, on recouvre un fil de platine avec de l'argent et on le passe à la filière ; lorsque le fil a été étiré aussi fin que possible, on le traite avec de l'acide azotique, qui dissout l'argent, mais qui n'attaque pas le platine. Le poids spécifique du platine varie de 21 à 23. Il peut être soudé à lui-même et fondu au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène. Son point de fusion est entre 1460° et 1480° (d'après *Deville*). On connaît le platine sous forme d'éponge de platine, de noir de platine et de platine forgé et fondu. L'éponge de platine et le noir de platine ont tous deux la propriété d'accumuler dans leurs pores des quantités extrêmement considérables de gaz et surtout d'oxygène ; c'est pour cela que l'hydrogène mis en contact avec ces corps se combine avec l'oxygène sous l'influence du platine, qui agit comme corps prédisposant. Mais cette combinaison s'effectue avec une élévation de température tellement grande que le platine devient rouge et enflamme l'hydrogène qui continue à se dégager. C'est sur cette propriété de la mousse de platine que repose le briquet à hydrogène de *Döbereiner*. Le noir de platine est à un état

<sup>1</sup> La maison *Johnson, Matthey et C<sup>e</sup>* de Londres, en présentant à l'Exposition internationale de 1862 un bloc massif de platine pur, du poids de 116 kilogr. 1/2 (et d'une valeur de 85,000 francs) a montré qu'il est tout à fait possible de fondre, d'après la méthode de *Deville et Debray*, les plus grosses masses de platine dont on puisse avoir besoin.



de division extrême; il se présente sous forme d'une poudre noire, que l'on prépare en faisant bouillir du sulfate de platine avec du carbonate de sodium et du sucre, ou en fondant du zinc avec du platine et en traitant l'alliage avec de l'acide sulfurique étendu. Le noir de platine possède la propriété d'absorber l'oxygène à un degré encore plus élevé que la mousse de platine; il sert pour la préparation du vinaigre avec l'alcool. Le *platine forgé* peut être travaillé par emboutissage ou par fusion et moulage. *Heracus* de Hanau, les maisons de Paris *Chapuis*, *Desmontis* et *Quennessen*, *Godart* et *Labordenave* et enfin et avant tous *Matthey* de Londres méritent les plus grands éloges pour les perfectionnements qu'ils ont apportés dans ces derniers temps dans l'art de travailler le platine. Le platine est employé pour la confection d'un grand nombre d'appareils chimiques et industriels, qui ne sont pas attaqués par les hautes températures et la plupart des agents, mais qui néanmoins doivent être maniés avec les plus grandes précautions et notamment préservés du contact des alcalis caustiques, du salpêtre fondu, du chlore libre (eau régale), du soufre (sulfures alcalins), du phosphore, des métaux fondus et des oxydes métalliques facilement réductibles. On fait avec le platine des feuilles, des fils, des creusets, des cuillers, des pointes de chalumeau, des cornues, des pinces, des chaudières pour les affineries et les fabriques d'acide sulfurique <sup>1</sup>; on se sert en outre du platine pour confectionner des éléments galvaniques, des cuillers à moutarde, des bijoux, des chaînes de montre, des tabatières, des lampes-forges, pour garnir des capsules de cuivre et pour recouvrir la porcelaine, la faïence et le verre. Dans ces derniers temps on a aussi employé le platine dans la peinture sur porcelaine pour produire une teinte grise. A partir de 1828 on a frappé en Russie des monnaies de platine de trois, six et douze roubles; mais d'après un ukase du 22 juin 1843, la fabrication des monnaies de platine est suspendue (le poids total des monnaies fabriquées s'élevait à 14,250 kilogr.), et celles qui étaient en circulation ont été retirées. On fait maintenant en France avec le platine des médailles commémoratives et des médailles de prix. (La première médaille de platine a été frappée à Paris en 1799 par le graveur *Duvivier*. Elle portait l'effigie du premier Consul. En 1788 on offrit à Louis XVI une montre dans laquelle l'axe et les dents de la roue de rencontre étaient en platine.) On se sert pour l'éclairage (gaz au platine) de tissus de fils de platine portés au rouge au moyen d'une flamme d'hydrogène. D'après *Kraut* le fil de platine renferme souvent du baryum ou une combinaison de baryum.

**Alliages de platine.** — Le platine fond facilement avec la plupart des métaux. Le composé préparé par *Deville* avec 78,7 parties de platine et 21,3 parties d'iridium est un alliage important : il n'est presque pas atta-

<sup>1</sup> Une chaudière pour la concentration journalière de 8,000 kilogr. d'acide sulfurique coûte chez *Johnson*, *Matthey et C<sup>ie</sup>*, 62,500 francs; une chaudière pour 5,000 kilogr., 41,000 francs. Le platine nécessaire pour cette dernière chaudière a une valeur intrinsèque de 27,500 francs.

qué par l'eau régale, et en même temps il est dur et malléable. Les alliages avec 10-15 0/0 d'iridium résistent aux réactifs et au feu beaucoup mieux que le platine, ils sont plus difficilement fusibles que ce dernier, plus durs, et par conséquent les vases qui sont faits avec cet alliage ne sont pas aussi faciles à déformer. Un alliage de 92 parties de platine, de 5 d'iridium et de 3 de rhodium résiste aux agents mieux que le platine (d'après *Chapuis*). Un alliage semblable à l'or relativement à la couleur, l'éclat et l'inaltérabilité se compose d'après *Bolzani* de 3 parties de platine et de 13 parties de cuivre. Un alliage de platine et d'or destiné à la fabrication d'appareils de chimie doit, d'après *Percy*, offrir une résistance particulière à l'action des alcalis. Mélangé à parties égales avec l'acier, le platine forme un alliage, qui comme métal de miroirs surpasse tout autre alliage ; sa couleur est blanche et il a un poids spécifique de 9,862.

**Chlorure de platine et d'élaïle.** — On prépare le *chlorure de platine et d'élaïle* ( $\text{PtCl}_2\text{H}^3\text{Cl}^2$ ) de la manière suivante : on dissout du chlorure de platine dans l'alcool, on évapore la dissolution au bain-marie et l'on redissout et l'on évapore de nouveau plusieurs fois. Si dans la solution très-étendue du résidu de l'évaporation on plonge des objets de verre ou de porcelaine et si l'on chauffe ceux-ci immédiatement au-dessus d'une lampe, on obtient une couche miroitante de platine métallique. On emploie une substance analogue pour produire un lustre de platine dans la décoration des objets de porcelaine.

## ARGENT.

(Ag = 108 ; densité = 10,5 à 10,7.)

**État naturel de l'argent.** — L'argent se rencontre assez fréquemment dans la nature ; on le trouve soit à l'état natif (dans ce cas il est généralement aurifère), soit uni avec l'arsenic, l'antimoine, le tellure et le mercure, soit sous forme de sulfure combiné avec d'autres composés sulfurés, et rarement à l'état d'oxyde combiné avec des acides. Les minerais d'argent qui se rencontrent le plus fréquemment sont : l'*argent sulfuré*,  $\text{Ag}_2\text{S}$  (avec 85-86 0/0 d'argent), l'*argent antimonié sulfuré*,  $3\text{Ag}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3$  (*argent rouge foncé*; avec 58-59 0/0 d'argent), l'*argent arsénio-sulfuré*,  $3\text{Ag}_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3$  (*argent rouge clair, proustite*; avec 64-64,5 0/0 d'argent), la *miargyrite*,  $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ , l'*argent sulfuré fragile*,  $6\text{Ag}_2\text{S} + \text{Sb}_2\text{S}_3$  (avec 67-68 0/0 d'argent), la *polybasite* ( $\text{Ag}_2\text{S}, \text{Cu}_2\text{S}$ )<sup>9</sup>,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (avec 64-72,69 0/0 d'argent), et l'*argent blanc* ( $\text{FeS}, \text{ZnS}, \text{Cu}_2\text{S}$ )<sup>4</sup>,  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + (\text{PbS}, \text{AgS})^4, \text{Sb}_2\text{S}_3$  (*plomb sulfuré antimonière et argentifère*; avec 30-32,69 0/0 d'argent). L'argent se trouve en outre très-fréquemment dans le *plomb sulfuré*, dont la richesse en argent varie ordinairement de 0,01 à 0,03 0/0, et qui atteint quelquefois 0,5 et rarement 1 0/0, dans les *minerais de cuivre* : cuivre sulfuré, cuivre pyriteux, cuivre panaché (avec 0,020-1,401 d'argent), dans le *cuivre gris* (voyez page 70), dans les *minerais de zinc* : blende et calamine, etc.

**Extraction de l'argent.** — L'extraction de l'argent peut avoir lieu :

I. Par voie humide :

1° Par le mercure :

- a. Amalgamation européenne,
- b. Amalgamation américaine;

2° Par dissolution et précipitation :

- a. Méthode d'Augustin,
- b. Méthode de Ziervogel,
- c. Autres méthodes;

II. Par voie sèche :

1° Préparation du plomb argentifère ;

2° Séparation de l'argent du plomb argentifère :

- a. Coupellation,
- b. Concentration de l'argent dans le plomb d'œuvre (pattinsonage),
- c. Désargentation du plomb d'œuvre par le zinc,
- d. Affinage de l'argent.

L'extraction de l'argent par fusion ne se fait que rarement et elle ne peut avoir lieu qu'avec des minerais qui sont très-riches en argent natif.

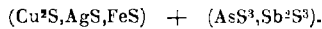
**Extraction par amalgamation.** — L'extraction de l'argent par le mercure ou l'amalgamation n'est employée que pour des minerais très-pauvres en argent (ainsi que pour les mattes de cuivre argentifères, les speiss, etc.), qui contiennent 0,42-0,48 0/0 d'argent.

*Amalgamation européenne.* Le procédé usité en Europe<sup>1</sup> est le suivant : il comprend quatre opérations principales : 1° le grillage; 2° l'amalgamation; 3° la séparation mécanique de l'amalgame d'argent du mercure en excès, et 4° la volatilisation du mercure de l'amalgame d'argent. On ajoute aux minerais à amalgamer 10 0/0 de sel marin et l'on grille le mélange, afin de volatiliser l'antimoine et l'arsenic, qui sont recueillis à l'état d'oxydes dans des espaces particuliers. Par l'action réciproque du sel marin et de la pyrite de fer grillée, qui a donné naissance à du sulfate de fer, il se produit du sulfate de sodium, du perchlorure de fer et de l'acide sulfureux qui se dégage. Le perchlorure de fer abandonne son chlore à l'argent et il reste sous forme de peroxyde de fer. En outre il s'est formé du sulfate de cuivre, du sulfate de peroxyde de fer, qui oxydent la portion non encore altérée du sulfure d'argent en la transformant en sulfate d'argent, tandis qu'eux-mêmes sont réduits en sels de protoxyde. Sous l'influence du sel marin non encore décomposé il se forme du chlorure d'argent et du sulfate de sodium. Les autres métaux présents de même que l'argent sont changés en chlorures. Lorsque le grillage est terminé, la masse brune

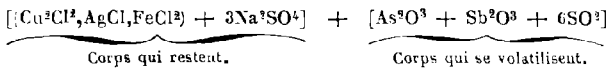
<sup>1</sup> A Freiberg, en 1858, l'extraction de l'argent par voie humide à l'aide de la lixiviation indiquée par Augustin a remplacé l'amalgamation jusque-là en usage.

est moulue et introduite avec de l'eau, des morceaux de fer et du mercure dans les *tonneaux d'amalgamation*; ceux-ci sont soumis pendant 16 à 18 heures à un mouvement de rotation, dans lequel chaque tonneau exécute 20 à 22 tours par minute. Tous les métaux présents sont séparés à l'état de régule par le fer, tandis que le chlore devenu libre se combine avec le fer pour former du perchlorure de fer. Les métaux réduits se combinent avec le mercure pour donner naissance à un *amalgame*.

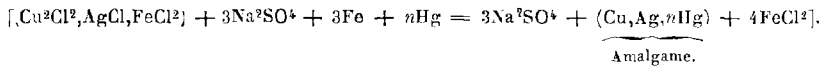
Pour faire comprendre la théorie du procédé d'amalgamation, admettons qu'il s'agisse de séparer d'après cette méthode l'argent d'un minerai ayant la composition suivante <sup>1</sup> :



Après le grillage (qui dans l'exemple précédent donne lieu à une absorption de 30 molécules d'oxygène) avec du sel marin (NaCl), les corps suivants se sont formés :



Sous l'influence du fer, du mercure et de l'eau les corps qui restent se transforment dans les tonneaux d'amalgamation en :



Lorsque la rotation est terminée l'amalgame se rassemble dans la partie inférieure des tonneaux et on le fait sortir par la bonde dirigée en bas. L'amalgame est reçu dans un sac de coutil : le mercure liquide passe à travers les mailles et s'écoule dans une auge en pierre, tandis que l'amalgame d'argent reste dans le sac. *Pour séparer de l'amalgame d'argent le mercure en excès*, on lie le sac et on le comprime entre des planches. L'amalgame qui reste dans le sac <sup>2</sup> est chauffé sur des plateaux de fer *b, b* (fig. 64), au centre desquels se trouve une tige cylindrique creuse qui permet de placer les plateaux les uns au-dessus des autres. Le plateau le

<sup>1</sup> Dans cet exemple on n'a pas fait attention aux combinaisons chlorées volatiles qui se forment en même temps (chlorure de soufre, perchlorure d'arsenic, perchlorure d'antimoine, etc.). Celui qui désire avoir des renseignements complets sur la marche du grillage précédent, je le renvoie à l'excellent livre de *Kerl*, Metallurg. Hüttenkunde, 1861, t. I, p. 65; 1865, t. III, 1<sup>re</sup> partie, p. 217.

<sup>2</sup> D'après *Kersten*, l'amalgame solide d'argent offre la composition suivante :

Argent.....	11,0
Mercure.....	84,2
Cuivre.....	3,5
Plomb.....	0,1
Zinc.....	0,2

plus bas *b* est fixé à une tige de fer *c* occupant le milieu d'une caisse *d* contenant de l'eau, et le tout est recouvert avec une cloche de fer *e*, de telle sorte que l'espace limité par cette cloche est hermétiquement clos. A l'aide d'un feude charbon placé en dehors de la cloche le mercure est chassé

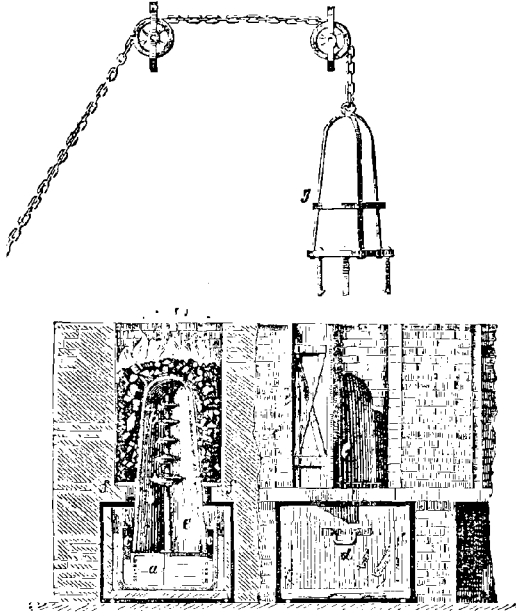


Fig. 64.

de l'amalgame sous forme de vapeurs, qui ne trouvant aucune issue se condensent dans l'eau de la caisse *d*. L'argent reste sur les plateaux de fer avec les autres métaux contenus dans l'amalgame. Au moyen de l'appareil *g* la cloche peut être montée et descendue. Dans cet état l'argent porte le nom d'*argent d'assiette* (argent d'amalgamation, métal d'amalgame <sup>1</sup>). Maintenant on se sert ordinairement pour la séparation de l'argent d'avec le mercure d'un appareil qui consiste en un gros tuyau de fonte placé dans un fourneau et à une des extrémités duquel est fixé un tube recourbé par en bas à angle droit, tandis que l'autre extrémité peut être

<sup>1</sup> De l'argent d'assiette de Freiberg se composait, d'après *Lampadius*, de :

Argent.....	75,8
Mercure.....	0,7
Cuivre.....	21,2
Plomb.....	1,5

et de l'argent raffiné de même provenance contenait, d'après *Plattner* :

Argent.....	71,55
Cuivre.....	28,01

hermétiquement fermée; le tuyau est chargé avec l'amalgame. Le tube recourbé par en bas plonge dans de l'eau, où se dépose le mercure condensé. Dans ces derniers temps on a recommandé pour la distillation du mercure de l'amalgame l'emploi de la vapeur d'eau surchauffée. Afin de débarrasser l'argent d'assiette de la plus grande partie des métaux étrangers, on le fond encore une fois dans des creusets de graphite garnis intérieurement de poudre de charbon. Même après cette fusion, l'argent (*argent raffiné*) contient encore 18-30 0/0 de cuivre, qu'on lui enlève par *coupeellation* ou par *affinage*.

*Amalgamation américaine.* L'*amalgamation américaine* est en usage au Mexique, au Pérou et au Chili. Les minerais destinés à l'amalgamation (principalement l'argent rouge, le cuivre gris, plus rarement le chlorure d'argent et l'argent natif) sont bocardés à sec, sans avoir été soumis à un lavage préalable, et ensuite moulus avec de l'eau, jusqu'à ce qu'ils aient été réduits en une poudre très-fine, condition indispensable à la réussite de l'opération. Le minerai bocardé est transporté dans un moulin dont les meules de porphyre ou de basalte en opèrent la pulvérisation. 300-400 kilogram. de minerai exigent 24 heures pour être ainsi pulvérisés; les ouvriers humectent de temps en temps le minerai, afin qu'il ait la consistance d'une pâte coulante. La bouillie est maintenant amenée dans une cour dallée, dont l'aire est un peu inclinée, afin que les eaux pluviales puissent s'écouler. Au bout de quelques jours on ajoute le *magistral* (c'est-à-dire de la *pyrite cuivreuse* ( $\text{FeCuS}_2$ ) grillée et réduite en poudre fine) dans la proportion de 1/2-3 0/0, on mélange les substances en piétinant dessus et l'on ajoute peu à peu une quantité de mercure égale à environ six fois celle de l'argent contenu dans le minerai (*incorporation*). Le piétinement est répété tous les deux jours pendant 2-3 mois jusqu'à ce que la désargentation semble être terminée; la masse obtenue est ensuite soumise à un lavage dans des caves en maçonnerie, afin de séparer l'amalgame, qui est dépouillé du mercure en excès par compression dans des sacs en coutil, puis soumis à la distillation. La théorie de l'amalgamation est la suivante: La pyrite cuivreuse est transformée par le grillage en sulfate de bioxyde de cuivre et en sulfate de peroxyde de fer; en présence du sel marin ces deux sels se changent en bichlorure de cuivre, perchlorure de fer et sulfate de sodium. Les deux chlorures agissent maintenant sur l'argent métallique présent et forment du chlorure d'argent, tandis qu'eux-mêmes sont réduits en perchlorure; le sulfate d'argent formé pendant la décomposition à l'air et le chlorure de sodium échangent directement leurs acides. En même temps le bichlorure de cuivre et le perchlorure de fer exercent une action chlorurante sur le sulfure d'argent, ainsi que sur les autres sulfures métalliques. Le chlorure d'argent est dissous par le sel marin et l'argent est séparé de cette dissolution par le mercure qui se métamorphose en protochlorure. L'argent réduit est absorbé par le mercure non modifié. L'amalgamation américaine demande beaucoup de temps et exige une quantité énorme de mercure (parce que pour chaque molécule d'argent

séparée du chlorure d'argent il se forme une molécule de protochlorure de mercure  $Hg^2Cl^3$ ), mais d'après cette méthode on peut sans combustible et avec peu de travail traiter des minerais qui sont si pauvres, que la plupart des autres méthodes ne sauraient leur convenir.

**Méthode d'Augustin.** — La plus ancienne méthode hydrométallurgique pour l'extraction de l'argent est celle d'*Augustin* (*lixiviation par le sel marin*); elle est basée sur les réactions suivantes : 1° lorsqu'on mélange à chaud du chlorure d'argent avec une solution concentrée de sel marin en excès, il se forme un double chlorure facilement soluble, 2° le cuivre jouit de la propriété de précipiter complètement l'argent de la solution concentrée de cette combinaison. Les mattes cuivreuses (essentiellement composées de sulfure de cuivre, de sulfure d'argent et de sulfure de fer), après avoir été bocardées et finement moulues, sont d'abord soumises à un grillage *sans sel marin* : il se forme d'abord du sulfate de fer, puis du sulfate de cuivre, et enfin, lorsque la température est devenue plus élevée, du sulfate d'argent, et à ce moment tout le sulfate de fer et une grande partie du sulfure de cuivre sont déjà décomposés, de telle sorte que lorsque le grillage préliminaire est terminé le produit se compose d'oxyde de fer, d'oxyde de cuivre, de sulfate d'argent et de petites quantités de sulfate de cuivre. En continuant le *grillage avec du sel marin*, le sulfate d'argent est changé en chlorure. Le produit du grillage est lessivé avec une solution concentrée et bouillante de sel marin, qui dissout le chlorure d'argent. On sépare l'*argent* contenu dans le liquide avec du cuivre métallique, et avec du fer on précipite le cuivre de la solution de chlorure de cuivre qui se forme.

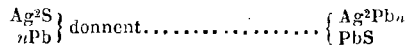
**Méthode de Ziervogel.** — Dans la méthode de *Ziervogel* (*lixiviation par l'eau*) on suit, en commençant, la même voie que dans la méthode d'*Augustin*, mais pour le grillage on n'ajoute *pas* de sel marin. Le produit du grillage, composé essentiellement de sulfate d'argent, d'une petite quantité de sulfate de cuivre, de beaucoup d'oxyde de cuivre et d'oxyde de fer, est lessivé avec de l'eau bouillante, qui dissout le sulfate d'argent et le sulfate de cuivre. De cette dissolution l'argent est précipité par du cuivre métallique et l'on obtient du sulfate de cuivre comme produit accessoire. Dans le Mansfeld on emploie déjà depuis plusieurs années la méthode de *Ziervogel* pour la désargention des mattes cuivreuses; elle est moins compliquée que le procédé d'*Augustin* et comme la lixiviation est plus rapide elle exige moins de dépense de grillage et de main-d'œuvre, au contraire l'opération du grillage est plus difficile à exécuter, il faut avoir des mattes riches et en général il reste des résidus riches. Lorsque les mattes renferment de l'arsenic et de l'antimoine, le procédé de *Ziervogel* ne peut pas être employé, parce que dans le grillage il se forme de l'arséniat et de l'antimoniat d'argent, qui sont insolubles dans l'eau. La présence du plomb donne à la matte la propriété de s'agglutiner facilement, ce qui rend le grillage difficile.

**Autres méthodes pour l'extraction hydrométallurgique de**

**l'argent.** — D'après l'indication de *V. Hauer*, on grille les minerais avec du sel marin comme dans l'amalgamation européenne, afin de transformer l'argent en chlorure d'argent, et l'on dissout ce dernier dans l'hyposulfite de sodium. L'argent est précipité de la dissolution par le cuivre ou par l'étain. *Patera*, s'appuyant sur l'incommodité que présente l'emploi d'une solution concentrée chaude de sel marin dans le procédé d'*Augustin*, recommande également l'hyposulfite de sodium. Des indications analogues ont été aussi données par *Percy*, qui fait en outre remarquer que le chlorure de chaux et le chlore peuvent aussi être employés pour la transformation de l'argent en chlorure. *Rivero* et *Gmelin* avaient déjà proposé de faire digérer avec de l'ammoniaque les minerais d'argent grillés avec du sel marin, de précipiter par l'acide sulfurique le chlorure d'argent dissous dans le liquide ammoniacal et de réduire par fusion avec un fondant. La *lixiviation avec l'acide sulfurique* mérite aussi d'être mentionnée ; dans cette méthode les mattes cuivreuses argentifères ou le cuivre noir sont traitées avec de l'acide sulfurique étendu bouillant : il se forme du sulfate de cuivre qui reste en dissolution et l'argent reste dans le résidu, que l'on désargente avec le plomb.

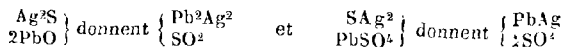
**Extraction de l'argent par voie sèche.** — L'extraction de l'argent de ses minerais au moyen du plomb est basée :

1° Sur la propriété que possède le plomb de décomposer le sulfure d'argent avec formation de sulfure de plomb et séparation d'argent métallique :

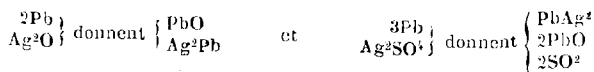


Les autres sulfures métalliques mélangés avec l'argent, surtout le sulfure de cuivre et le sulfure de fer, sont peu altérés par le plomb. Les produits de la fusion sont du *plomb argentifère*, une *matte dépourvue d'argent*, du sulfure de plomb, du sulfure de cuivre et du sulfure de fer. L'extraction de l'argent par le plomb est d'autant plus complète que les minerais sont plus pauvres en cuivre.

2° Sur l'action décomposante de l'oxyde de plomb et du sulfate de plomb sur le sulfure d'argent, action par suite de laquelle il se forme du plomb argentifère et de l'acide sulfureux :



3° Sur l'action réductrice qu'exerce le plomb sur l'oxyde d'argent ou le sulfate d'argent :



4° Sur ce que l'argent a pour le plomb une affinité plus grande que pour le cuivre. Si l'on fond du cuivre argentifère avec du plomb, il se pro-



duit un mélange de plomb argentifère facilement fusible et d'un alliage difficilement fusible de cuivre et de plomb. Le premier peut être séparé du dernier par liqutation.

**Préparation du plomb argentifère.** — On soumet au traitement par le plomb des minerais d'argent véritables, des minerais pyriteux grillés, des minerais de cuivre et de plomb argentifères grillés ou non grillés, de l'arsenic natif argentifère grillé, etc. L'opération consiste essentiellement à traiter par le plomb fondu les substances à désargenter. Comme lors de la réduction de la galène argentifère (voyez page 99), il en résulte du *plomb d'œuvre argentifère*.

La *désargentation du plomb d'œuvre* peut avoir lieu

- 1° Par coupellation;
- 2° A l'aide du pattinsonage ;
- 3° Avec le zinc.

**Coupellation.** — La *coupellation* du plomb argentifère s'effectue aussi bien dans les fabriques d'argent que dans les fabriques de plomb. Elle repose sur ce fait, que le plomb oxydable peut être séparé par une simple fusion oxydante des métaux non oxydables ou seulement difficilement oxydables avec lesquels il est mélangé, mais il faut faire en sorte qu'une partie de l'oxyde de plomb formé soit enlevée et que l'autre pénètre dans les pores de la coupelle. La surface du bain métallique qui est ainsi continuellement renouvelée est oxydée tant que l'alliage contient encore du plomb, jusqu'à ce que enfin l'argent reste à l'état pur. Le four de coupellation est un four à réverbère circulaire avec un foyer latéral F (fig. 65) ; au-dessus

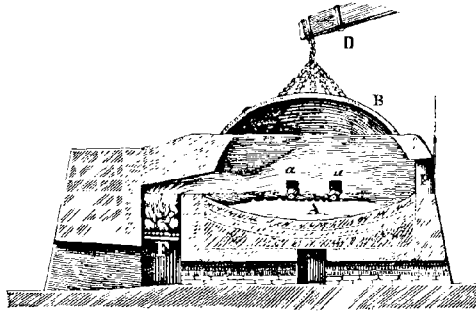


Fig. 65.

de la sole A se trouve un couvercle en tôle B garni intérieurement d'argile réfractaire et qui au moyen d'une disposition particulière peut être enlevé et remplacé. La sole est faite avec de la cendre lessivée ou mieux avec de la marne calcaire tassée; dans le milieu existe une dépression c où l'argent se rassemble, b est l'espace où arrive la flamme. La partie qui entoure la sole — la couronne du four — est construite en pierre de taille, on y trouve :

- 1° le *trou de coulée des litharges*, qui pendant le travail est agrandi suc-

cessivement de haut en bas de manière à ce qu'il se trouve toujours de niveau avec la surface supérieure du plomb d'œuvre fondu contenu dans la coupelle; la litharge qui se forme au-dessus du métal peut alors s'écouler. Dès que la quantité du plomb d'œuvre a diminué, on abaisse le niveau de la coupelle dans le trou de coulée des litharges en grattant celui-ci; cette dépression en forme de rigole porte le nom de *voie des litharges*; 2° le *trou de chargement P*, situé généralement vis-à-vis du pont de chauffe; il sert pour l'introduction du plomb d'œuvre et de la matière qui forme la sole, 3° les *buses* de la soufflerie *a* et *a'*.

On conduit l'opération en augmentant successivement la température, jusqu'à ce que l'argent resté sur la sole ne se recouvre plus que d'une mince couche de litharge, qui semble disparaître aussi rapidement qu'elle se produit. La production et la disparition de la pellicule se reconnaît à un phénomène — *l'éclair de l'argent* — caractérisé par la succession rapide des couleurs de l'arc en-ciel. Aussitôt après l'apparition de l'éclair, on arrête le feu, on refroidit l'argent (*argent d'éclair*) en l'arrosant avec de l'eau et on le retire du four. L'oxyde de plomb liquide qui s'écoule se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline lamelleuse de couleur jaune ou jaune rougeâtre (*litharge*) (voyez page 103).

**Pattinsonage.** — Lorsque le plomb ne renferme qu'une très-petite quantité d'argent, la coupellation ne donne pas un produit rémunérateur. On peut établir comme règle générale que le plomb d'œuvre qui renferme moins de 0,12 0/0 d'argent ne peut plus être coupellé. Cette circonstance qu'un grand nombre de galènes d'Angleterre donnent un plomb d'œuvre qui ne contient que 0,03 — 0,05 0/0 d'argent et qui par conséquent ne mérite pas d'être soumis à la coupellation, a engagé *Pattinson* (1833), de Newcastle, à expérimenter de nouvelles méthodes de séparation; cet ingénieur fut ainsi amené à découvrir le procédé par cristallisation qui porte son nom: par ce procédé il est possible de concentrer l'argent des plombs pauvres (dont la pauvreté peut descendre jusqu'à 0,009 0/0) de manière à obtenir avec du plomb marchand extrêmement pauvre en argent des plombs d'œuvre propres à être coupellés. Cependant on emploie aussi ce procédé pour la concentration du plomb qui est déjà propre à la coupellation.

Le *pattinsonage*, tel qu'il est exécuté actuellement (par exemple à Stolberg près d'Aix-la-Chapelle, en Silésie, dans le Hartz supérieur, etc.), est basé sur le phénomène suivant: si dans une chaudière de fonte on fait fondre une quantité suffisante de plomb argentifère et si on laisse refroidir lentement la masse liquide, il se forme dans celle-ci des petits cristaux (octaèdres adhérents par leurs extrémités), dont la quantité s'accroît continuellement. Si au moyen d'une cuiller percée de trous on enlève ces cristaux et si on les essaye, on trouve qu'ils sont beaucoup plus pauvres en argent que l'alliage primitif, tandis que l'argent s'est concentré dans la partie restée liquide. Si l'on fond ces cristaux et si l'on opère de la même manière, il se forme de nouveaux cristaux qui cette fois encore

sont plus pauvres que le liquide. Les premiers cristaux sont les plus pauvres en argent, ceux qui se forment ensuite sont toujours plus riches. Le plomb soumis à une série de séparations de ce genre a été, lorsque l'opération est achevée, partagé en deux portions, l'une plus petite et riche — *plomb riche* (avec 0,5 - 1,5 0/0 d'argent) — l'autre plus grande et pauvre en argent — *plomb pauvre* (avec 0,001-0,003 0/0 d'argent). Le chiffre de 2,5 0/0 peut être considéré comme la limite à laquelle peut être poussé l'enrichissement du plomb en argent par le pattinsonage.

La quantité des cristaux que dans les usines où s'effectue le pattinsonage on a l'habitude de retirer à chaque cristallisation n'est pas toujours la même : de là deux méthodes, la *méthode par tiers* et la *méthode par huitièmes*. Dans la première on retire à chaque cristallisation une quantité de cristaux égale aux  $\frac{2}{3}$  du volume du contenu de la chaudière et dans la seconde les  $\frac{7}{8}$  de ce même volume, de telle sorte qu'il reste dans le premier cas  $\frac{1}{3}$  et dans le second un  $\frac{1}{8}$  du plomb liquide. Le procédé par tiers exige un plus grand nombre d'opérations et de chaudières et il convient pour le plomb riche en argent; le procédé par huitièmes est plus convenable pour le plomb très-pauvre. Dans ces derniers temps *Boudchen* a introduit dans le pattinsonage la modification suivante : on ne retire pas les cristaux de plomb, mais on les dissout dans le bain où on les maintient en mouvement, afin qu'ils n'adhèrent pas entre eux et qu'ils ne retiennent pas du plomb argentifère, et à la fin on fait écouler le plomb liquide devenu plus riche. Dans tous les cas on opère sur de grandes quantités (10,000 kilogr.), afin que la période de refroidissement soit aussi longue que possible. Le plomb riche est soumis à la coupellation (dans l'établissement de Fried richshütte près de Tarnowitz 100 parties de plomb riche donnent par coupellation 1,28 partie d'argent).

**Désargentation du plomb d'œuvre au moyen du zinc.** — La désargentation du plomb d'œuvre *par le zinc* a été proposée, en 1850, par *Parkes*, mais c'est seulement dans ces derniers temps qu'elle a été perfectionnée et introduite dans la pratique par *Cordurié* (de Toulouse) et d'autres. Cette méthode, qui, autant que l'on peut en juger dans l'état actuel (mai 1870), remplacera complètement le pattinsonage, est basée sur les deux faits suivants : 1° le plomb et le zinc ne s'allient pas ensemble; 2° l'affinité de l'argent pour le zinc est plus grande que celle qu'il a pour le plomb.

Dans une chaudière de fonte on introduit 500 kilog. de plomb d'œuvre <sup>1</sup>; lorsqu'il est en fusion, on mélange ce métal avec 50 kilog. de zinc fondu et, après avoir brassé convenablement, on laisse reposer jusqu'à ce que le zinc se soit solidifié à la surface en un gâteau que l'on enlève. Le zinc est séparé de l'argent par distillation (d'après l'ancien procédé). Lorsque la distillation est terminée, on retire le résidu et, après y avoir ajouté

<sup>1</sup> Le plomb d'œuvre de l'usine de *Caill* dans l'Eifel contient en moyenne 250 grammes d'argent, sur 1000 kilog.

un peu de plomb, on le soumet comme à l'ordinaire à la coupellation. Le zinc condensé sert pour la désargentation de nouvelles quantités de plomb. D'après le nouveau procédé (imaginé par *Cordurié*), pour séparer l'argent du zinc on oxyde ce dernier chauffé au rouge au moyen de vapeur d'eau surchauffée ( $Zn + H^2O = ZnO + H^2$ ). Le plomb d'œuvre zincifère qui reste dans la désargentation par le zinc est dépouillé du zinc par chauffage avec du chlorure de plomb ou avec un mélange de sulfate de plomb et de chlorure de sodium (ou de chlorure de potassium de Stassfurt), opération dans laquelle il se forme du chlorure de zinc ( $Zn + PbCl^2 = ZnCl^2 + Pb$ ).

**Affinage de l'argent.** — L'argent tel qu'on l'extrait des minerais par amalgamation ou par coupellation, ou tel qu'on l'obtient en le précipitant de sa dissolution par le cuivre métallique, n'est jamais pur, mais il renferme toujours une certaine quantité d'autres métaux. Dans la coupellation l'opération n'est jamais continuée assez longtemps pour que tous les métaux étrangers soient complètement oxydés, et ordinairement la richesse en argent de l'argent d'éclair ne s'élève pas tout à fait à 95 0/0 (à Tarnowitz, comme on l'a fait remarquer plus haut, elle n'est que de 93,7 0/0). La purification de l'argent par oxydation en vue de le débarrasser de tous les métaux étrangers porte le nom d'*affinage de l'argent*. Si l'argent ne contient que du plomb ou si ce dernier constitue l'élément prédominant des métaux étrangers, l'affinage n'est rien autre chose qu'une coupellation poussée plus loin, qui cependant n'est pas effectuée sur la grande sole du four de coupellation, mais dans un espace plus restreint. Si au contraire le plomb n'est pas l'élément prédominant des impuretés, on commence d'abord par ajouter du plomb à l'argent en le fondant avec celui-ci et ensuite on procède à l'oxydation. Dans l'affinage il se produit toujours de petites quantités de litharge, que l'on n'enlève pas de la surface de l'argent comme dans la coupellation, mais qu'on laisse pénétrer dans la substance (cendre d'os, marne) qui forme ordinairement les vases dont on se sert pour l'affinage. En général on peut distinguer trois sortes d'affinage : 1° l'affinage dans des capsules, des tôtes, etc., garnis intérieurement de cendre d'os et placés devant la tuyère du soufflet; 2° l'affinage dans le moufle; 3° l'affinage dans le fourneau à réverbère. Ce dernier procédé est le plus avantageux et le plus simple. 100 parties d'argent d'éclair donnent 96,8 parties d'*argent affiné* (avec 99,9 0/0 d'argent).

**Production de l'argent.** — La *production annuelle de l'argent* représente (d'après les indications recueillies en 1868) 225 millions de francs ainsi répartis :

Russie.....	5,625,000 francs.
Suède et Norvège.....	1,875,000 —
Grande-Bretagne.....	6,075,000 —
Prusse et Hartz.....	5,250,000 —
Saxe.....	3,450,000 —
Autres États allemands.....	6,910,000 —
Autriche.....	300,000 —

France.....	7,875,000 francs.
Espagne.....	1,593,750 —
Australie et Océanie.....	18,375,000 —
Chili.....	28,500,000 —
Bolivie.....	2,250,000 —
Pérou.....	20,550,000 —
Equateur.....	900,000 —
Brésil.....	67,500 —
Mexique.....	112,700,000 —
Etats-Unis.....	2,250,000 —

**Argent chimiquement pur.** — Pour obtenir l'argent chimiquement pur, on dissout de l'argent cuprifère dans l'acide azotique, on précipite l'argent par le sel marin ou l'acide chlorhydrique et l'on réduit le chlorure d'argent formé. Dans ce but on introduit cette substance dans du carbonate de potassium en fusion ou bien on le calcine avec de la colophane et du carbonate de potassium. Par voie humide on réduit le chlorure d'argent en le mélangeant avec du zinc et de l'acide chlorhydrique étendu ( $2\text{AgCl} + \text{Zn} + \text{ClH} = \text{ZnCl}^2 + \text{Ag}^2 + \text{ClH}$ ).

**Propriétés de l'argent.** — L'argent à l'état de pureté (*argent fin*) est d'un blanc pur, il a un vif éclat, que le polissage augmente considérablement. Sa cassure fraîche est plutôt unie et dense que rugueuse. Il est plus mou que le cuivre, mais plus dur que l'or. C'est à l'état pur qu'il présente son plus grand degré de mollesse, et sous ce même état le son qu'il produit est obscur. Il est extrêmement ductile et malléable, et sous ce rapport il surpasse tous les autres métaux à l'exception de l'or. Des quantités extrêmement petites d'autres métaux mélangées à l'argent diminuent la ductilité et la malléabilité de ce dernier; mais la présence du cuivre n'est pas nuisible, celle de l'or est même avantageuse, le plomb et l'antimoine exercent au contraire une influence fâcheuse. Lorsqu'on fond l'argent avec du charbon, il perd de sa malléabilité et il se fend lorsqu'on le travaille au marteau ou au laminoir. Fondu dans un creuset de graphite, l'argent n'est pas altéré dans ses propriétés. Le poids spécifique de l'argent est d'environ 10,5 et il peut être élevé jusqu'à 10,7 par le martelage. La solidité absolue de l'argent est plus petite que celle du cuivre. Chauffé de 0° à 100°, il se dilate de  $\frac{1}{524}$  et il fond à 916° (d'après *Deville*). L'argent se volatilise à une température très-élevée, qui ne peut être produite que par le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, par un miroir ardent ou par une batterie galvanique <sup>1</sup>. A l'état fondu et en présence de l'air l'argent absorbe de l'oxygène qui se dégage lors du refroidissement du métal, souvenant avec bruit et projection d'argent liquide (*rochage*). Si l'argent renferme une petite quantité de plomb ou environ 1 0/0 de cuivre, il se solidifie tranquillement avec une surface concave, parce que après le refroidissement il occupe un volume plus petit qu'à l'état fondu. L'argent n'est pas attaqué par les acides faibles, mais il est dissous par l'acide azotique même à froid, et à chaud par l'acide sulfurique concentré.

<sup>1</sup> *Stass* (de Bruxelles), dans le but de préparer de l'argent chimiquement pur, a distillé dernièrement (1862) 50 grammes d'argent avec la flamme du gaz hydrogène.

**Alliages de l'argent.** — L'argent forme avec le plomb, le zinc, le bismuth, l'étain, le cuivre et l'or des alliages parmi lesquels l'alliage avec le plomb offre une grande importance pour l'extraction de l'argent. Mais le plus important des alliages est l'alliage avec le cuivre, parce que, l'argent pur étant trop mou, il ne peut être travaillé que lorsqu'il est allié avec ce métal. Ces alliages sont plus durs et plus sonores que l'argent pur. En Allemagne on désignait généralement autrefois (ce que l'on fait maintenant encore quelquefois) la richesse de ces alliages en argent en indiquant les *loths* (1 loth = 14 gr. 615) qui sont contenus dans le marc (un marc = 16 loths; 1 loth = 18 grains). Un *marc fin* = 16 loths d'argent fin. Un marc *allié* contient du cuivre et de l'argent dans différentes proportions; par exemple, de l'argent dont un marc renferme 12 loths d'argent pour 4 loths de cuivre est désigné sous le nom d'argent de 12 loths. En France on désigne l'argent fin par la fraction 1000/1000, et le denier fin des alliages est indiqué en millièmes. Si dans tous les pays les monnaies d'argent étaient alliées suivant les mêmes proportions, le change serait extrêmement simple, car il suffirait de tenir compte du poids pour obtenir la valeur des monnaies étrangères en monnaies indigènes. Mais comme il n'en est pas ainsi, le denier fin et le poids (*l'aloi*) sont déterminés dans chaque pays par le *titre monétaire*, qui indique également combien avec un marc fin on doit frapper d'une certaine espèce de pièces.

*Taille.* En Allemagne le *marc de Cologne* ou le *marc de la Confédération* (= 233 gr. 853) fut jusqu'en 1857 le poids de métal fin que l'on prenait pour fabriquer un nombre déterminé de pièces de même valeur (*taille*). Le marc fin d'argent donnait

14 thalers au titre de 14 thalers,  
24 1/2 florins ou 49 demi-florins au titre de 24 1/2 florins,  
20 florins de convention au titre de 20 florins.

*Nouveau titre monétaire.* D'après la *convention monétaire de Vienne* du 24 janvier 1857, les règles suivantes sont en vigueur dans tous les États allemands et autrichiens : 1° le pfund (= 1/2 kilog.) sert de base au monnayage; 2° la valeur de l'argent pur étant prise en considération, le système monétaire des États intéressés est réglé comme il suit : *a.* dans la supputation par thaler, le *titre de 30 thalers* (au lieu de l'ancien titre de 14 thalers), d'après lequel 30 pièces de 1 thaler sont frappées avec le pfund d'argent fin, est admis comme titre de la monnaie nationale; *b.* dans la supputation par florins, le *titre de 45 florins*, d'après lequel 45 pièces de 1 florin sont frappées avec le pfund d'argent fin, et le *titre de 52 1/2 florins* (au lieu de l'ancien titre de 24 1/2 florins), d'après lequel 52 1/2 florins sont frappés avec le pfund d'argent fin, sont aussi admis comme titres de la monnaie nationale; 3° les monnaies au titre de 30 thalers sont les *monnaies de thaler* (monnaies de l'Allemagne du Nord), celles au titre de 45 florins, les *monnaies autrichiennes* et celles au titre 52 1/2

florins les *monnaies de l'Allemagne du Sud*; 4° le denier fin n'est plus comme autrefois exprimé en loths, mais en millièmes comme en France et en Angleterre; 5° les métaux qui forment l'alliage des monnaies de la Confédération sont dans les proportions suivantes :

Argent.....	900
Cuivre.....	100

Par conséquent, 13 1/2 doubles thalers de la Confédération ou 27 simples pèsent 1 pfund <sup>1</sup>. L'écart en plus ou en moins dans la quantité du denier fin ne doit jamais dépasser trois millièmes, mais en ce qui concerne le poids il ne doit jamais pour chaque thaler de la Confédération s'élever à plus de quatre millièmes du poids de la pièce. Par conséquent le titre (la finesse) peut être 0,897 ou 0,903; le poids de 30 thalers de la Confédération peut être de 498 ou de 402 grammes (au lieu de 500 grammes); 6° le titre le plus bas auquel la *monnaie divisionnaire d'argent* puisse être frappée est 34 1/2 thalers pour la monnaie de thaler, 51 3/4 florins pour la monnaie autrichienne et 60 3/5 florins pour la monnaie de l'Allemagne du Sud. (Les pièces prussiennes de 1/6 de thaler contiennent 0,520 d'argent, les silbergros 0,220).

Dans les pays de l'*union monétaire latine* (France, Italie, Belgique, Portugal et Suisse), à laquelle s'est aussi réunie l'Espagne après la révolution de 1868, on frappe 200 francs avec 1 kilog. d'argent au titre de 900/1000 (= 222 2/3 de francs avec 1 kilogr. d'argent fin); les pièces de 1 et 2 francs, ainsi que celles de 50 et de 20 centimes, sont depuis 1863 frappées au titre de 833/1000. (1 kilog. d'argent à 0,900 = 20 pièces de cinq francs.) En Angleterre on fait avec une livre-troy (= 373 gr. 248) d'argent au titre de 923/1000 66 schellings (= 71 13/37 schellings avec une livre-troy d'argent fin).

*Alliage des orfèvres.* — En ce qui concerne l'*alliage des orfèvres*, des proportions fixées par la loi ou par l'usage sont observées dans la plupart des pays pour l'alliage employé à la fabrication des objets d'argent. De l'argent ayant le titre prescrit se nomme *argent au titre*. La quantité de fin contenue dans cet alliage est :

En Bavière et Autriche.....	812 millièmes.
Prusse, Saxe, etc.....	750 —
Angleterre.....	925 —
France.....	{ a..... 950 —
	{ b..... 800 —

Depuis quelque temps on emploie dans la bijouterie l'alliage désigné sous le nom de *tiers-argent*, qui, prétend-on, se compose de 1/3 d'argent et de 2/3 de nickel, mais qui en réalité contient 27,53 0/0 d'argent, 59 0/0 de cuivre, 9,57 0/0 de zinc et 3,42 0/0 de nickel. Le prix de cet alliage est de 90 francs le kilog. Les couverts et la vaisselle de table fabriqués avec le

<sup>1</sup> Un thaler de la Confédération pèse par conséquent 18 gr. 518 et contient 16 gr. 666 d'argent.

tiers-argent ne laissent rien à désirer ; il possède une dureté plus grande que l'argent et il peut être parfaitement ciselé.

**Essai de l'argent.** — Pour connaître le titre d'un alliage, on emploie : 1° l'essai par voie sèche, la coupellation; 2° l'essai par voie humide, la méthode volumétrique ; 3° l'épreuve hydrostatique.

*Essai par voie sèche.* L'essai par voie sèche proprement dit ou la coupellation est ordinairement précédé d'une détermination approximative du titre de l'échantillon à essayer : pour effectuer cette détermination, on fait sur la pierre de touche (basaite, schiste siliceux) un trait avec l'échantillon, puis avec de petites baguettes (*touchaux*) faites avec des alliages des mêmes métaux et dont la composition est connue. En comparant la couleur du trait laissé par l'argent à essayer avec celle des traits produits par les touchaux, on arrive à connaître approximativement la richesse de l'alliage ; cependant il ne faut pas oublier que fréquemment on argente les alliages d'argent afin de rendre leur surface plus riche en métal précieux. Ensuite on fond l'alliage avec du plomb dans une coupelle (c'est-à-dire dans un petit vase fait avec  $\frac{3}{4}$  de cendre de bois dur lessivée et  $\frac{1}{4}$  d'os calcinés) ; la quantité que l'on doit employer est d'autant plus grande que la richesse en argent est plus faible. On porte d'abord au rouge la coupelle placée dans un moufle, puis on ajoute le plomb et, lorsque celui-ci est fondu, l'argent à essayer. Le cuivre et le plomb s'oxydent et sont absorbés par la substance de la coupelle. Lorsque la surface de l'argent fondu paraît exempte d'oxyde, la coupellation est terminée. Après le refroidissement on pèse le bouton d'argent et au moyen du poids obtenu on calcule le titre de l'alliage. On exécute toujours deux essais, qui, pour être valables, doivent s'accorder à  $\frac{1}{1152}$  près.

*Essai par voie humide.* L'essai par voie humide ou la méthode volumétrique a été (à cause de l'inexactitude de la coupellation) imaginé par Goy-Lussac à la demande du gouvernement français. Cette méthode est d'une exécution plus facile que la coupellation et elle donne des résultats dont l'exactitude va jusqu'à  $\frac{1}{2000} = \frac{1}{20000}$ . Elle repose sur la propriété que possède le sel marin de précipiter l'argent de sa solution azotique sous forme de chlorure. Comme on sait que 5 gr. 4274 de sel marin précipitent exactement 1 gram. d'argent de sa dissolution, on peut, en employant les appareils usités dans l'analyse volumétrique, arriver à connaître le titre de l'alliage dissous<sup>1</sup>.

*Essai hydrostatique.* Pour les cas dans lesquels l'essai de l'argent par coupellation ou par la méthode volumétrique ne peut pas être appliqué, pour l'argent monnayé par exemple, *Karmarsch* propose l'emploi de l'essai hydrostatique, procédé dans lequel le titre d'un alliage de cuivre et d'argent est indiqué par la seule détermination du poids spécifique. Comme le cuivre et l'argent augmentent de volume lorsqu'on les allie, mais comme en outre un alliage est d'autant plus dense qu'il a été

<sup>1</sup> Voyez pour la description détaillée de cette méthode : P. Bolley, *Manuel d'essais et de recherches chimiques*, etc. (p. 295), traduit de l'allemand par le Dr L. Gautier. Paris, 1869.



soumis à une pression mécanique plus forte, il résulte de là que la base sur laquelle repose l'essai hydrostatique de l'argent offre une incertitude, qui fait que la méthode ne peut pas être employée pour l'argent coulé et peu travaillé, mais exclusivement pour le métal frappé. Les résultats de l'essai par coupellation de l'argent frappé diffèrent rarement de plus de 10,4/1000. La règle empirique de l'essai de l'argent par la méthode hydrostatique est la suivante : on soustrait du poids spécifique trouvé pour l'alliage le nombre 8,814, on ajoute au reste deux zéros et l'on divise ce nombre par 579. Le quotient donne le titre en grains. Si par exemple le poids spécifique d'un alliage est = 10,076, le titre de celui-ci = 216 grains ou 0,750, car :

$$10,076 - 8,814 = 1,251$$

et

$$\frac{125\ 100}{579} = 216.$$

**Argenture.** — L'argenture peut se faire : 1° par *placage*, 2° par le *feu* (argenture au feu), 3° à *froid*, 4° par *voie humide* et 5° par l'*électricité*. Pour recouvrir une lame de cuivre avec une couche d'argent fin (placage) on répand à la surface du cuivre soigneusement décapée une dissolution d'azotate d'argent qui donne naissance à une mince couche d'argent. Sur cette couche on applique une plaque d'argent, on chauffe le tout au rouge et l'on passe au laminoir ; on peut argenter le fil de cuivre en le recouvrant simplement d'une lame d'argent et en le laminant à chaud entre des cylindres cannelés. — L'argenture au feu se fait au moyen d'un amalgame d'argent ou d'un mélange de 1 partie d'argent précipité, de 4 parties de sel ammoniac, de 4 parties de sel marin et de 1/4 de partie de bichlorure de mercure avec lequel on recouvre la surface du métal décapée avec soin ; pour expulser le mercure de l'enduit d'amalgame d'argent, on chauffe la pièce au rouge. Pour l'argenture des boutons, on recommande une pâte composée de 48 parties de sel marin, de 48 parties de sulfate de zinc, de 1 partie de bichlorure de mercure et de 2 parties de chlorure d'argent. — Dans l'argenture à froid on frotte à l'aide d'un bouchon la surface décapée du métal à argenter avec un mélange de parties égales de chlorure d'argent et de sel marin, de 2/3 de partie de craie et de 2 parties de carbonate de potassium, le tout humecté avec de l'eau ; la friction est continuée jusqu'à l'apparition de la couleur de l'argent. D'après le professeur *Stein*, on broie ensemble 1 partie d'azotate d'argent et 3 parties de cyanure de potassium et l'on ajoute assez d'eau pour obtenir une bouillie épaisse, que l'on étend rapidement et uniformément sur l'objet à argenter avec un fragment d'étoffe de laine. *Roseleur* et *Lavaux* recommandent dans le même but un bain contenant 100 parties d'hyposulfite de sodium et 15 parties d'un sel d'argent quelconque. *Thiede*, horloger à Berlin, a proposé, pour recouvrir les cadrans de montre d'une belle couche d'argent d'un blanc mat, de frotter à l'aide des doigts les plaques de cuivre et celles de bronze avec de l'argent précipité par le

cuivre et parties égales de sel marin et de tartre. Pour *argenter le fer*, il faut d'abord le recouvrir d'une couche de cuivre. — L'*argenterie par voie humide* consiste à plonger le métal à argenter dans une solution bouillante de parties égales de tartre et de sel marin et de 1/4 de chlorure d'argent; la pièce est maintenue dans le liquide jusqu'à ce qu'elle soit suffisamment argentée. — Il sera question à la fin du chapitre des métaux de l'*argenterie galvanique*, qui est actuellement la plus en usage.

**Coloration en noir de l'argent.** — La *coloration en noir* que maintenant on fait subir aux objets d'argent, opération que l'on désigne sous le nom d'*oxydation* ou de *galvanisation* de l'argent, est produite soit avec le soufre, soit avec le chlore; le premier donne une teinte noir-bleu, le dernier une teinte brune. La coloration par le soufre s'effectue en plongeant les objets dans une solution de sulfure de potasse, et dans celle par le chlore on remplace cette dernière solution par une solution de sulfate de cuivre et de sel ammoniac.

**Azotate d'argent.** — L'*azotate d'argent* ou *Pierre infernale*  $\text{AgAzO}_3$  se prépare avec de l'argent cuprifère : dans ce but on dissout ce métal dans l'acide azotique, on évapore la solution à sec et l'on chauffe le résidu au rouge jusqu'à ce que l'azotate de cuivre soit complètement décomposé. On épuise avec de l'eau la masse ainsi obtenue, on filtre et l'on évapore à cristallisation. On fond les cristaux obtenus et on les moule sous forme de petites baguettes. On se sert de l'azotate d'argent en chirurgie pour cautériser les bourgeons charnus; la photographie en fait une très-grande consommation (à Berlin dans la seule année 1869 plus de 5,750 kilog. d'argent ont été transformés en azotate)<sup>1</sup>, enfin on l'emploie pour marquer le linge.

Une *encre à marquer* (encre indissoluble) qui peut être employée dans ce but se compose de deux liquides différents : l'un, qui est une dissolution d'acide pyrogallique dans un mélange d'eau et d'esprit-de-vin, sert à humecter l'endroit que l'on veut marquer, l'autre sert pour écrire, et il consiste en une solution ammoniacale d'azotate d'argent mélangée avec un peu de gomme arabique. (Le noir d'aniline produit sur le tissu au moyen d'une dissolution d'aniline et d'une dissolution de perchlorure de cuivre et de chlorate de sodium doit être recommandé comme résistant parfaitement au lavage.) Le *sel Clément*, qui dans ces derniers temps a été fortement recommandé pour la photographie, est un mélange fondu de nitrate d'argent, de nitrate de sodium et de nitrate de magnésium. Il aurait beaucoup d'avantages sur l'azotate d'argent pur.

<sup>1</sup> D'après une évaluation, la quantité d'argent employée annuellement en photographie est actuellement (1870) :

En Allemagne, de.....	20,000 kilogr.
France.....	20,000 —
Angleterre.....	20,000 —
Amérique méridionale.....	10,000 —
	70,000 kilogr.

représentant une valeur de 15,750,000 francs.

## OR.

(Au = 197; densité = 19,5 — 19,6).

**État naturel et production de l'or.** — L'or se trouve presque exclusivement à l'état natif ; on le rencontre sous forme d'*or de montagne*, dans ses gisements primitifs le plus souvent en filons, rarement en dépôts et en compagnie du quartz, de la pyrite de fer et du fer oxydé brun, dans ses gisements secondaires sous forme d'*or de lavage* (sable d'or), qui se trouve en grains, en lamelles et en fragments arrondis dans le sable des fleuves, ainsi que dans les atterrissements produits par ces cours d'eau dont la masse principale se compose de sable argileux et de sable quartzeux, entre lesquels on rencontre des lamelles de mica, des débris de syénite, de la chlorite argileuse, de grains de fer chromé et de fer magnétique, du spinelle, du grenat, etc. A l'état natif l'or contient toujours plus ou moins d'argent ; ainsi, par exemple, on en trouve dans l'électrum, l'or palladié, etc.

D'après des analyses récentes l'or natif contiendrait :

	Transylvanie.	Amérique du Sud.	Sibérie.	Californie.	Australie.	
					I.	II.
Or.....	64,77	88,04	86,50	89,60	99,20	95,7
Argent.....	35,23	11,96	13,20	10,06	0,43	3,9
Fer et autres métaux.....	—	—	0,30	0,34	0,20	0,2

En outre, l'or se rencontre fréquemment dans le tellure natif et dans l'argent telluré, quelquefois dans l'argent rouge, ainsi que dans la pyrite de fer, la pyrite cuivreuse, l'antimoine sulfuré, la blende, la pyrite arsenicale (par exemple, dans celle de Reichenstein dans la Silésie supérieure) et, d'après *Eckfeld*, dans toutes les espèces de plomb sulfuré et dans plusieurs sortes d'argile. L'Afrique, la Hongrie, l'Oural, l'Australie et l'Amérique (Mexique, Brésil, Pérou, Californie, Colombie, Victoria dans la Nouvelle-Hollande, etc.) fournissent la plus grande partie de l'or.

La *production de l'or* doit, d'après les indications connues (qui s'étendent jusqu'à la fin de 1869), s'élever 1,500,000,000 de francs : cette somme se répartit à peu près de la manière suivante :

Californie.....	375,000,000 francs.
Autres États de l'Union.....	168,750,000 —
Colombie anglaise.....	32,250,000 —
Mexique.....	131,250,000 —
Amérique du Sud.....	75,000,000 —
<b>AMÉRIQUE.....</b>	<b>782,250,000 francs.</b>
Russie.....	112,250,000 francs.
Le reste de l'Europe.....	37,500,000 —
Asie et Afrique.....	52,500,000 —
Nouvelle-Zélande et Tasmanie.....	63,750,000 —
Australie (Nouvelle-Galles du Sud, Queens-	
<b>A reporter.....</b>	<b>266,000,000 francs.</b>

<i>Report</i> .....	266,000,000 francs.
land, Australie occidentale, Australie méridionale, Victoria).....	414,375,000 —
Tous les autres pays.....	33,375,000 —
	<hr/>
	713,750,000 francs.
	782,250,000 francs.
<hr/>	
Total.....	1,500,000,000 francs.

**Extraction de l'or par lavage des sables aurifères.** — Le mode d'*extraction de l'or* varie avec la nature du minerai qu'il s'agit de traiter. La plus grande portion de l'or en circulation est extraite en entraînant par des lavages l'or (*l'or de lavage*) contenu dans le sable ou les roches aurifères désagrégées. On opère fréquemment le lavage dans des écuelles de bois, dans des calebasses, qui sont remplies avec le sable aurifère; on agite ce sable avec de l'eau, jusqu'à ce que la plus grande partie ait été entraînée par le liquide. Dans d'autres districts le lavage s'effectue dans des *berceaux* ou tables inclinées (tables ou soles à laver). L'or ainsi obtenu n'est pas pur, mais il est mélangé avec des grains de fer titané, de fer, de fer magnétique, etc. L'*extraction de l'or* du sable aurifère à l'aide du *mercure* s'effectue dans des appareils appelés *moulins d'amalgamation* et dans lesquels le sable délayé dans l'eau est mis en contact répété avec le mercure. En ajoutant un peu de sodium au mercure (*amalgamation par le sodium*), l'extraction de l'or est, d'après les expériences de *H. Wurtz*, rendue plus facile et plus complète. L'amalgame d'or est débarrassé de l'excès de mercure par compression dans des sacs de peau, de futaine ou de coutil et l'amalgame restant est chauffé au rouge, dans des cornues de fer ou dans des fourneaux à cloches. La fusion des sables aurifères dans le but d'en extraire l'or est le procédé qui fournit la plus grande quantité de métal précieux; on obtient ainsi 23-30 fois plus d'or que par les lavages. Dans un haut-fourneau on traite le sable d'or avec des fondants pour fonte aurifère et de celle-ci on sépare l'or avec l'acide sulfurique. D'après les indications de *Hardings*, on peut extraire l'or du quartz aurifère en dissolvant sous une forte pression le quartz dans une lessive de potasse, opération dans laquelle il se forme comme produit accessoire du silicate de potassium. Lorsque l'or se trouve disséminé dans des minerais de cuivre et de plomb, on traite ces minerais suivant la méthode ordinaire et on les lave. Pour les minerais riches en or on emploie l'amalgamation. Dans d'autres cas on se sert du *procédé par imbibition*, qui consiste à griller les sulfures métalliques aurifères et ensuite à les fondre. On grille de nouveau la matte brute obtenue, dans laquelle l'or se trouve rassemblé, on la fond après le grillage avec de la litharge, qui absorbe l'or contenu dans la matte brute et l'on sépare le métal précieux par *coupeellation*.

**Extraction de l'or des minerais aurifères pauvres.** — Pour l'extraction de l'or des minerais aurifères pauvres, par exemple des résidus d'arsenic de Reichenstein en Silésie, on emploie le traitement par l'eau de chlore ou par une solution acidifiée de chlorure de chaux. L'or se

dissout dans l'eau de chlore en passant à l'état de chlorure ( $\text{AuCl}_3$ ), et on le précipite de sa *dissolution* avec le sulfate de fer (ou de l'hydrogène sulfuré). Cette méthode, imaginée par *Plattner* et essayée par *Richter*, *Georgi* et *Duflos*, pourrait être substituée à quelques-uns des procédés usités jusqu'ici pour l'extraction de l'or. D'après *Allain*, on peut des pyrites, préalablement grillées et débarrassées de fer, de cuivre, de zinc, etc., par un traitement à l'aide de l'acide sulfurique, extraire au moyen de l'eau de chlore jusqu'à 1/10,000 d'or.

**Séparation de l'or.** — L'or, obtenu par les méthodes précédentes, contient de petites quantités d'autres métaux et toujours de l'argent. Pour séparer l'or de ces métaux étrangers, on emploie les méthodes suivantes :

- 1° Séparation de l'or par le sulfure d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) ;
- 2° Séparation de l'or par le soufre et la litharge ;
- 3° Séparation de l'or par cémentation ;
- 4° Séparation de l'or par inquartation ;
- 5° Séparation de l'or par l'acide sulfurique (*affinage*).

Comme la dernière méthode de séparation de l'or a prévalu sur toutes les autres, il nous suffira de mentionner brièvement les quatre premières.

1° *Séparation par le sulfure d'antimoine.* La séparation de l'or par le sulfure d'antimoine s'exécute de la manière suivante : dans un creuset de graphite on chauffe jusqu'à la fusion l'alliage d'or (or, argent, cuivre, etc.), qui contient au moins 50 0/0 du métal précieux, puis on ajoute du sulfure d'antimoine en poudre (dans la proportion de 2 parties pour une d'alliage). On coule la masse fondue dans une lingotière de fonte graissée avec de l'huile. Après le refroidissement on trouve la masse séparée en deux couches : l'inférieure est l'or antimonié (*le régule*) et la supérieure, le *plagma*, se compose de sulfure d'argent, de sulfure de cuivre et de sulfure d'antimoine. En répétant cette opération, on dépouille le plagma de l'or qui s'y trouve encore mélangé. Pour séparer de l'antimoine l'or contenu dans le régule on chauffe celui-ci dans un moufle ou sous le vent de la tuyère ; l'antimoine est éliminé sous forme de fumées, et l'on fond l'or qui reste avec du borax, du salpêtre et de la poudre de verre.

2° *Séparation par le soufre.* La séparation de l'or par le soufre et la litharge n'a pas pour objet de séparer complètement l'or des métaux (argent, cuivre) avec lesquels il est allié, mais seulement de le concentrer dans une quantité d'argent plus petite que celle de l'alliage primitif. La séparation par le soufre est par conséquent une concentration, une opération préparatoire pour la séparation par voie humide et spécialement pour celle par inquartation. En faisant cette opération, on a seulement pour but d'économiser l'acide nitrique. Dans un creuset de graphite chauffé au rouge on introduit l'alliage aurifère granulé avec 1/7 de par-

tie de fleur de soufre humide et l'on couvre le tout avec de la poudre de charbon. Le creuset est maintenu pendant 2-2 1/2 heures à la température rouge faible, puis chauffé jusqu'à la fusion du mélange. Si l'alliage contenait de grandes quantités d'or, il se sépare maintenant un argent aurifère riche, tandis qu'il ne reste qu'une très-petite quantité d'or dans le plagma. Si au contraire l'alliage était très-pauvre en or, la séparation ne se produit pas du tout ou seulement d'une manière incomplète. Pour provoquer cette séparation, on répand sur la masse fondue de la litharge (15 à 20 grammes par chaque marc [1 marc = 233 gr. 855] d'argent), dont l'oxygène transforme le soufre d'une partie du sulfure d'argent en acide sulfureux, tandis que la quantité équivalente de l'argent devenu libre se précipite avec la plus grande partie de l'or. Le plomb réduit fond et se réunit avec le sulfure métallique.

3° *Séparation par cémentation.* Dans la *séparation de l'or par cémentation* on dispose dans un creuset par couches alternatives avec de la poudre cémentatoire (qui se compose de 4 parties de poudre de brique, de 1 partie de sel marin et de 1 partie de sulfate de fer calciné) l'alliage aurifère réduit en grains fins ou en feuilles minces et on expose le tout pendant plusieurs heures à une température que l'on élève graduellement. Par l'action du sulfate de fer sur le sel marin, il se dégage du chlore qui transforme l'argent en chlorure. Le chlorure d'argent est absorbé par la poudre de brique. Après le refroidissement on fait bouillir la masse avec de l'eau afin d'extraire les grains et les lames d'or. *F. B. Miller* (de Sydney) a imaginé récemment (1869) une nouvelle méthode de séparation de l'or, basée sur la propriété que possède le gaz chlore de ne pas agir sur l'or à une haute température, mais de transformer en chlorures métalliques l'argent, le cuivre et d'autres métaux.

4° *Séparation par inquantation.* La *séparation de l'or par voie humide* ou la *séparation par inquantation* est désignée par cette dernière dénomination parce que autrefois on admettait que, lorsqu'on voulait effectuer la séparation de l'or d'avec l'argent par voie humide, la richesse en argent devait être trois fois plus grande que la richesse en or. Mais les recherches de *Pettenkofer* ont montré qu'une quantité d'argent double de celle de l'or est suffisante pour que l'on puisse dissoudre l'argent d'un alliage d'or avec ce dernier métal, par une ébullition suffisamment prolongée dans de l'acide azotique convenablement concentré. Dans cette méthode de séparation on fond l'alliage avec la quantité d'argent nécessaire, on granule le mélange métallique, et dans un vase de platine, on l'arrose avec de l'acide azotique d'une densité de 1,320 complètement exempt de chlore. L'argent se dissout, tandis que l'or reste. L'or est fondu dans un creuset avec du borax et du salpêtre.

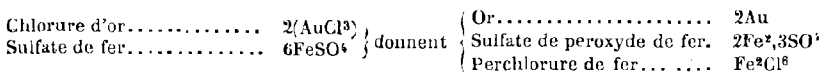
5° *Séparation par l'acide sulfurique.* La *séparation de l'or par l'acide sulfurique* ou *l'affinage* a déjà été indiquée brièvement à propos du sulfate de cuivre (voy. p. 88). Cette méthode se recommande de préférence à l'inquantation par l'acide azotique parce qu'elle est plus simple, moins

coûteuse et par cette circonstance qu'elle peut être employée pour le traitement des alliages d'or de presque tous les titres. L'alliage à essayer ne doit pas contenir plus de 20 0/0 d'or et 10 0/0 de cuivre. D'après les expériences de *M. V. Pettenkofer*, les résultats les plus avantageux s'obtiennent avec un alliage qui sur 16 parties contient au maximum 4 parties d'or et au minimum 3 parties, le reste étant formé par de l'argent et du cuivre. Le plus souvent l'alliage est employé sous forme de grenailles. Pour opérer la dissolution, on se servait autrefois de vases de platine, maintenant on emploie généralement des chaudières de fonte ou des vases de porcelaine. L'acide sulfurique employé pour la séparation doit avoir un poids spécifique de 1,848. Dans le vase où l'on doit effectuer l'opération on arrose 1 molécule de l'alliage avec 2 molécules d'acide sulfurique et l'on chauffe jusqu'à ce que la dissolution de l'argent et du cuivre soit complète, c'est-à-dire pendant environ 12 heures. Les vapeurs d'acide sulfurique et d'acide sulfureux qui se dégagent pendant cette opération sont dirigées dans une cheminée, ou bien, comme le fait *Poisat* à Paris, employées à la fabrication de l'acide sulfurique ou à la préparation de l'antichlore. Lorsque tout l'argent a été transformé en sulfate, on verse la solution dans une chaudière de plomb; le sulfate d'argent qui dans ce vase s'est solidifié sous forme d'une bouillie cristalline est enlevé avec une bêche de fer et introduit dans une autre chaudière de plomb remplie avec de l'eau bouillante (1 partie de sulfate d'argent se dissout dans 88 parties d'eau bouillante). Dans ce vase l'argent est précipité avec des lames de cuivre. La solution de sulfate de cuivre ainsi produite est traitée pour vitriol bleu, après la neutralisation de l'acide sulfurique libre par l'oxyde de cuivre. L'or resté non dissous est débarrassé par ébullition avec du carbonate de sodium et à l'aide d'un traitement par l'acide azotique de l'oxyde de fer, du sulfure de cuivre et du sulfate de plomb qui s'y trouvent mélangés, il est ensuite desséché et fondu avec un peu de salpêtre. L'emploi de cette méthode de séparation a rendu possible l'affinage de l'argent cuprifère renfermant 1/10-1/12 0/0 d'or qui compose toutes les anciennes monnaies d'argent. D'après les recherches de *Pettenkofer*, l'or obtenu de cette manière contient encore un peu d'argent et de platine (97,0 parties d'or, 2,8 parties d'argent et 0,2 parties de platine), desquels on peut le séparer par fusion avec du salpêtre et du bisulfate de sodium.

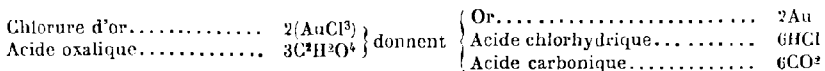
Les ateliers d'affinage de Paris remettent au propriétaire de l'argent aurifère à affiner aussi bien l'argent que l'or séparé et ils reçoivent pour prix de leur travail 5-5,50 francs par kilogramme de métal affiné, plus le cuivre contenu dans l'alliage. Si l'alliage contient moins de 1/10 d'or, ils retiennent 1/2000 de l'or et tout le cuivre, ils remettent tout le reste de l'or et tout l'argent et ils comptent en outre une prime de 75 centimes par kilogramme de métal affiné. Si le propriétaire réclame tout l'or et l'argent, ils comptent 2 francs 10 ou 68 centimes (suivant le cours de l'argent) par kilogramme et retiennent en outre le cuivre. Pour l'affinage

de l'or argentifère on prend à Paris également 5 francs par kilogramme. A Paris et dans les environs, on affine annuellement 130 millions de francs pour la Banque de France, la monnaie et la spéculation particulière. — Le gouvernement de Bade confie les Kronthalers (monnaie qui conformément à la convention monétaire a dû être retirée de la circulation pendant la période comprise entre le 7 août 1858 et le 1<sup>er</sup> janvier 1864) à un atelier d'affinage de Francfort sur le Mein, qui doit les fondre dans les conditions suivantes : 1° on déduit 1/1000 pour le déchet; 3° le titre des Kronthalers est d'après l'essai calculé à 0,876 (c'est-à-dire que l'on compte 876 grammes d'argent fin par kilogramme de Kronthalers); 3° la livraison a lieu en barres au titre de 0,090-0,998; 4° pour l'or que l'atelier d'affinage retire de 1 kilogramme d'argent, il a à rembourser 30 Kreuzers (= 1 franc 7 centimes), et il bénéficie de la quantité d'or qui dépasse cette somme.

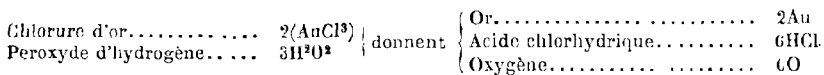
**Or chimiquement pur.** — Pour obtenir de l'or pur, on dissout de l'or dans l'eau régale, on évapore la solution à sec, on dissout dans l'eau le résidu de chlorure d'or et on en précipite l'or avec une solution de sulfate de fer :



D'après *Jackson*, on obtient l'or sous forme d'une éponge jaune en ajoutant à une solution concentrée de chlorure d'or du carbonate de potassium et une quantité convenable d'acide oxalique cristallisé et en chauffant rapidement la solution jusqu'à l'ébullition :



Le peroxyde d'hydrogène précipite aussi (d'après *Reynolds*) l'or de sa dissolution acide sous forme de belles paillettes à éclat métallique :



On emploie quelquefois aussi, pour précipiter l'or, du chlorure d'antimoine et du chlorure d'arsenic. L'or obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés est fondu dans un creuset de graphite sous une couche de borax.

**Propriétés de l'or.** — La couleur de l'or est généralement connue, mais des quantités extrêmement petites d'autres métaux peuvent modifier la couleur jaune d'or de ce métal. Par le polissage il acquiert un vif éclat. Sa dureté n'est pas beaucoup plus grande que celle du plomb, mais il est le plus malléable de tous les métaux. Indépendamment de la



malléabilité et de la ductilité, l'or possède une grande ténacité absolue, qui égale presque celle de l'argent. Son élasticité est peu considérable, aussi est-il peu sonore. Le poids spécifique de l'or varie de 19,25 à 19,5 lorsque le métal a été fondu, mais non étiré, et il peut même s'élever à 19,6 si l'or a été condensé par le travail. L'or se dilate d'environ  $\frac{1}{682}$  lorsqu'on élève sa température de 0° à 100°, il fond à 1037° (d'après *Deville*), et lorsqu'il a été coulé dans le moule, il se rétracte fortement, d'où il résulte qu'à l'état liquide il devait être considérablement dilaté. L'or en fusion produit une lueur vert de mer. La propriété de l'or d'être inaltérable à l'air, au contact de l'eau et de tous les acides, excepté l'eau régale, augmente considérablement la valeur de ce métal. D'après les expériences de *Hatchett*, de très-petites quantités de plomb, d'antimoine et de bismuth suffisent pour diminuer la ductilité de l'or; relativement à leur influence sur la ductilité de l'or, les autres métaux importants au point de vue industriel peuvent se ranger dans l'ordre suivant : arsenic, zinc, nickel, étain, platine, cuivre et argent, de telle sorte qu'en réalité il n'y a que deux métaux, le cuivre et l'argent, qui puissent être alliés avec l'or sans altérer sensiblement sa ductilité. Parmi tous les métaux c'est l'or qui offre la plus grande affinité pour le mercure. L'or réduit en feuilles minces laisse passer la lumière avec une couleur tantôt bleue, tantôt verte, suivant qu'il est plus ou moins aminci.

**Alliages de l'or.** — L'or fin ne peut pas à cause de sa mollesse être travaillé; il n'est employé que pour fabriquer les feuilles d'or et pour peindre et décorer la verre ou la porcelaine. L'or destiné à être travaillé est toujours allié avec du cuivre ou avec de l'argent, un tel mélange est beaucoup plus dur que l'or fin. En Allemagne (comme autrefois en France), les alliages d'or se comptent par karats et par grains. On divise le marc (= 250 gr.) en 24 karats, le karat en 12 grains. Sous la dénomination d'or à 18 karats on désigne un alliage, dont le marc contient 18 karats d'or et 6 karats de cuivre ou d'argent. On distingue l'alliage de l'or avec l'argent, l'alliage de l'or avec le cuivre et l'alliage de l'or avec le cuivre et l'argent. Ces différents alliages sont préparés pour être employés à la fabrication des objets d'or, suivant des proportions fixées par la loi. Ainsi en France, où l'or fin est désigné maintenant par la fraction  $\frac{1000}{1000}$  et le dernier fin des alliages indiqué en millièmes, on emploie de l'or à  $\frac{750}{1000}$ ,  $\frac{833}{1000}$  et  $\frac{916}{1000}$  et en Allemagne de l'or à 8, 24 et 18 karats. Pour les petits ouvrages on se sert aussi souvent d'or à  $\frac{275}{1000}$ , ou même d'un or encore plus bas dont il faut alors corriger l'aspect extérieur par la dorure. Les ducats d'Autriche ont un titre de 23 karats 9 grains, ceux de Hollande de 23 karats 6-6, 9 grains, les Victorias d'Angleterre de 22 karats, les Guillaumes d'or de Prusse de 21 karats  $\frac{2}{3}$ , les pièces de vingt francs de France (du poids de 6 gr. 251) de  $\frac{900}{1000}$ .

<sup>1</sup> L'or est employé pour la décoration des poteries en quantité plus grande qu'on ne peut se l'imaginer. En 1869, environ 1,312,500 à 1,500,000 francs d'or furent consommés dans ce but en Angleterre seulement (principalement dans les poteries du Staffordshire).

D'après la convention monétaire de Vienne du 24 janvier 1857, on frappe dans tous les États allemands et autrichiens des monnaies en or (*monnaies d'association*) sous la dénomination de *couronnes* et de *demi-couronnes*, les couronnes contiennent 10 grammes d'or fin et les demi-couronnes 5 grammes. Les proportions de l'alliage qui forme cette monnaie d'or sont :

Or.....	900
Cuivre.....	100

Par conséquent 45 couronnes ou 90 demi-couronnes pèsent 1 pfund (= 500 grammes). (Au point de vue de la valeur, l'argent et l'or sont entre eux comme 1 : 15,3 ou 1 : 15,5)<sup>1</sup>.

**Mise en couleur de l'or.** — Tous les alliages d'or offrent, après qu'ils ont été polis, une couleur qui est différente de celle de l'or pur, ils paraissent blanc rougeâtre ou jaune pâle. Afin de communiquer à ces alliages la couleur jaune d'or éclatante du métal pur, on a l'habitude de les *mettre en couleur* en les faisant bouillir dans un liquide (*couleur à bijoux*) composé de sel marin, de salpêtre et d'acide chlorhydrique. L'action de la couleur à bijoux repose sur la propriété qu'elle possède de dissoudre, à la faveur du chlore qui s'en dégage, une petite quantité de l'or de l'objet et de le déposer aussitôt à la surface de celui-ci sous forme d'une mince pellicule d'or pur. Au moyen d'une légère dorure galvanique on peut obtenir le même effet qu'avec la mise en couleur.

**Essai de l'or.** — Pour déterminer le titre d'un alliage d'or, les orfèvres se servent de la pierre de touche et des touchaux (voyez page 168) ; ils traitent les traits obtenus par l'eau régale étendue et d'après l'action exercée par ce liquide sur les traces métalliques, ils jugent de la richesse de l'alliage en or. Comme il est facile de le comprendre, cette méthode ne donne que des résultats approximatifs ; en outre il ne faut pas oublier que fréquemment la surface de l'alliage à essayer a été rendue plus riche en or par la mise en couleur, et que par conséquent, pour les bijoux notamment, la première trace laissée sur la pierre de touche n'est pas décisive. — Le mieux est de procéder à l'essai de l'or par la *cupellation*. Dans ce but on fond un échantillon de l'alliage aurifère avec un poids triple, double ou égal d'argent, suivant sa couleur, et à peu près dix fois son poids de plomb, puis on soumet le tout à la cupellation. Après la cupellation on aplatit le bouton argentifère, on fait digérer la lamelle obtenue dans l'acide azotique, on lave l'or qui reste, on le dessèche, on le calcine et on le pèse.

<sup>1</sup> Depuis la convention monétaire internationale du 23 décembre 1865, on admet dans les pays de l'*union monétaire latine* (France, Espagne, Portugal, Belgique, Italie et Suisse) 1 : 15,5 comme étant l'expression du rapport qui existe entre l'argent et l'or au point de vue de la valeur. Cependant, en France, la relation de valeur admise dans la pratique, lorsqu'il s'agit du change d'argent étranger contre de l'or français, n'est pas 1 : 15,5, mais comme 1 : 15,61, par suite des frais de conversion qui s'élèvent actuellement (1870) à 5/4 p. 100. L'union monétaire comprend aujourd'hui (depuis l'annexion de la Vénétie à l'Italie et l'expulsion des Bourbons de l'Espagne) 90,000,000 de sujets européens.

**Usages de l'or.** — Comme on le sait, l'or est employé pour fabriquer des ustensiles divers, des bijoux, des monnaies et pour recouvrir des objets métalliques (*dorure*) ; l'importance de ce métal dans la peinture sur porcelaine et sur verre a déjà été mentionnée.

**Dorure.** — La *dorure* peut être faite avec l'*or en feuilles*, à froid, par voie humide, au feu ou par l'électricité (dorure galvanique).

Avec l'*or en feuilles* (or battu) on dore le bois, la pierre, etc. Pour préparer l'or en feuilles employé dans ce but, on moule d'abord l'or fin sous forme de lingots, on réduit ceux-ci en plaques par le battage, puis en feuilles à l'aide du laminoir. Vingt ducats donnent une lame d'or de 50 pieds de long et de 1 pouce de large, que l'on coupe en petits morceaux (*quartiers*) de 1 pouce de long. Ces lamelles sont battues d'abord entre des feuilles de parchemin (*caucher*) et ensuite entre des feuilles de baudruce [couche extérieure du cœcum du bœuf] (*chaudret*). Lorsque les feuilles d'or sont achevées, on les place dans de petits cahiers de papier très-lisse qui est enduit avec un peu de terre boltaire ou de craie rouge, afin d'empêcher l'or d'y adhérer. Le déchet sert pour la préparation de l'*or en coquille* (or moulu, bronze d'or). Les objets destinés à être dorés avec de l'or en feuilles sont d'abord enduits avec un mélange de blanc de plomb et de vernis, ou de colle et de craie, et ensuite recouverts avec les feuilles d'or. Les objets de fer et d'acier, comme les lames de sabre, les canons de fusils, sont d'abord traités par l'acide azotique, puis chauffés jusqu'à ce qu'ils aient pris une teinte bleue et enfin recouverts avec des feuilles d'or. — Pour *dorer à froid* on dissout de l'or fin dans l'eau régale, on trempe dans cette dissolution d'or un chiffon de linge, on dessèche celui-ci et on le brûle. La cendre (*or en chiffons*) contient de l'or finement divisé et du charbon ; à l'aide d'un bouchon trempé dans l'eau salée on étend cette cendre sur la surface préalablement polie et décapée du cuivre, du laiton ou de l'argent à dorer. — La *dorure par voie humide* (*dorure au trempé*) se pratique en plongeant les objets dans une solution étendue de chlorure d'or, ou dans un mélange bouillant d'une solution de chlorure d'or étendue avec une solution de carbonate de sodium ou de potassium. Le fer et l'acier qui doivent être dorés de cette manière sont d'abord recouverts d'une couche de cuivre avec une solution de vitriol bleu. Le fer et l'acier peuvent aussi par voie humide être dorés de la manière suivante : on attaque d'abord les objets avec de l'acide azotique, puis on les enduit avec une solution de chlorure d'or dans l'éther, et on chauffe. Dans ces derniers temps on a aussi recommandé comme bain pour la dorure par voie humide, une solution de chlorure d'or dans le pyrophosphate de sodium. Les objets y seraient dorés presque instantanément. — La *dorure au feu* s'emploie spécialement pour les objets de bronze, de laiton et d'argent. Elle s'exécute de la même manière que l'argenture au feu : on dépose sur la surface à dorer, à l'aide d'une solution de mercure dans l'acide azotique, un amalgame d'or, puis on chauffe afin de vaporiser le mercure, et l'or reste sur l'objet sous

forme d'une couche mince. L'amalgame d'or employé pour cette dorure se compose de 1 partie d'or et de 2 parties de mercure. On communique à la dorure l'*aspect brillant* par le polissage ou bien on lui *donne le mat*. Pour donner le mat, on chauffe l'objet avec un mélange de salpêtre, d'alun et de sel marin en fusion et immédiatement après on le plonge dans l'eau froide. On peut aussi donner le mat par places ; pour cela on recouvre (on *réserve*) les parties, qui plus tard devront être polies, avec un mélange de craie, de sucre et de gomme et l'on donne le mat sur les parties non couvertes. L'opération de la mise au mat est basée sur ce fait, qu'il se dégage du mélange salin en fusion du gaz chlore, lequel attaque l'or en lui donnant l'aspect mat. Si la dorure doit avoir la coloration rougeâtre de l'alliage de l'or avec le cuivre, on plonge le bronze après la volatilisation du mercure dans de la *cire à dorer* en fusion (mélange de cire, de terre bolaire, de vert-de-gris et d'alun), et l'on enlève la cire en chauffant au-dessus d'un feu de charbon. L'oxyde de cuivre du vert-de-gris est réduit à l'état de cuivre qui se combine avec l'or pour former l'alliage rouge. L'acier et le fer sont d'abord recouverts de cuivre. Afin d'éviter l'emploi de la solution mercurielle nuisible à la santé et l'opération assez pénible nécessaire pour étendre l'amalgame, *Masselotte*, de Paris, introduit les objets à dorer dans un bain *basique* d'un sel de mercure, il les met en communication avec le cathode d'une batterie galvanique, et il laisse le courant se produire, jusqu'à ce que les objets soient complètement recouverts de mercure ; ensuite il les dore (ou il les argente) dans un bain très-riche et il les introduit de nouveau dans le premier bain, où sous l'influence du courant électrique ils se recouvrent d'une seconde couche de mercure. Enfin, pour volatiliser le mercure, il expose les objets dans un four muni d'une porte de verre que l'on peut fermer ; cette opération n'exige la présence d'aucun ouvrier. On obtient ainsi une dorure très-belle et très-solide. D'après *H. Struve*, la couche qui reste sur un objet doré au feu n'est pas de l'or pur, mais un amalgame d'or pauvre en mercure (avec 13,3-16,90/0 de mercure). Il sera question de la dorure galvanique dans les pages suivantes.

**Pourpre de Cassius.** — Le *pourpre de Cassius* est une préparation d'or qui a été découverte à Leyde par *Cassius* en 1683 et qui, comme on le sait, est employée pour communiquer aux fluors une couleur pourpre. On le prépare en mélangeant une solution de chlorure d'or avec du sesquichlorure d'étain. D'après *Bolley*, le procédé le plus convenable est le suivant : on fait digérer 10,7 parties de perchlorure d'étain ammoniacal avec de l'étain, jusqu'à ce que celui-ci soit dissous, on ajoute 18 parties d'eau, on étend la solution d'or avec 36 parties d'eau et l'on mélange les deux liquides. — Le pourpre de Cassius se présente sous forme d'une poudre brune, rouge-pourpre ou noire ; sa constitution chimique n'est pas encore parfaitement connue, on ne sait pas si c'est un aurate d'étain ou un stannate d'or. L'or ne s'y trouve pas à l'état de métal finement divisé, mais à l'état d'oxyde ; cette opinion est plus probable que celle émise dernièrement par *Knauff*,

*Fischer*, etc., et qui consiste à admettre que l'or y est contenu sous forme d'une modification rouge-pourpre. D'après cette dernière opinion le pourpre de Cassius ne serait autre chose qu'un mélange d'or métallique extrêmement divisé avec de l'oxyde d'étain. D'après d'autres auteurs (notamment *Th. Scheerer*, de Freiberg), aucune autre composition que  $\text{Au}^2\text{O}, \text{Sn}^2\text{O}^3$  ne semble devoir être attribuée au pourpre de Cassius. Un pourpre de Cassius bien préparé doit contenir 39, 68 0/0 d'or.

**Sel d'or.** — Le *sel d'or*, qui est employé en photographie pour le virage des épreuves sur papier, est soit du *chlorure d'or et de sodium* ( $\text{AuCl}^3, \text{NaCl} + 2\text{H}^2\text{O}$ ), soit du *chlorure d'or et de potassium* ( $2\text{AuCl}^3, \text{KCl} + 5\text{H}^2\text{O}$ ).

## PEROXYDE DE MANGANÈSE ET PRÉPARATIONS MANGANÉES.

### PEROXYDE DE MANGANÈSE.

**État naturel et usages du peroxyde de manganèse.** — Le seul minéral de manganèse important au point de vue technique est le *peroxyde de manganèse* (pyrolusite, polianite, manganèse oxydé, savon de verrerie) extrait par préparation mécanique ; à l'état pur il contient 63,64 de manganèse et 36,36 d'oxygène, et sa composition est représentée par la formule  $\text{MnO}^2$ , mais en général il renferme de petites quantités de baryte, de silice et d'eau, et souvent aussi de grandes quantités de nickel, de cobalt et de thallium. En outre, parmi les minerais de manganèse quelquefois employés, on doit encore citer la *braunite* ( $\text{Mn}^2\text{O}^3$ ), la *manganite* ( $\text{Mn}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$ ), l'*hausmannite* ( $\text{Mn}^3\text{O}^4$ ). Le peroxyde de manganèse est généralement un mélange de pyrolusite avec de l'hausmannite, de la braunite et d'autres minerais de manganèse.

Le peroxyde de manganèse sert pour la préparation de l'oxygène, du chlore et des hypochlorites (chlorure de chaux), pour la préparation du brome avec les eaux-mères provenant du traitement de la carnallite et de la kainite de Stassfurt, pour l'extraction de l'iode du kelp, pour décolorer et colorer le verre ; on l'emploie aussi dans la peinture sur verre et sur émail, pour la production du vernis brun des poteries, pour colorer la pâte de certaines espèces de grès fins, pour colorer et marbrer les savons, pour le puddlage du fer, dans la teinture et dans l'impression des tissus pour produire le brun-bistre, pour la préparation du permanganate de potassium, qui joue un grand rôle dans la désinfection. L'emploi du peroxyde de manganèse pour la préparation du chlore constitue l'application la plus importante de ce corps.

**Production du peroxyde de manganèse.** — La *production du peroxyde de manganèse* en Allemagne est à peu près la suivante :

	{ Giessen.....	7,500,000 kilogr.
	{ Battenberg.....	125,000 —
	{ Rossbach.....	100,000 —
	{ Eimeleod.....	40,000 —
		<hr/>
		7,765,000 kilogr.

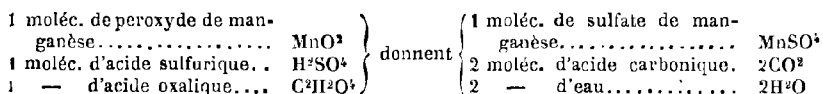
Nassau.....	20,000,000	kilogr.
Stromberg, près Kreuznach.....	1,250,000	—
Crettnich, près Birkenfeld.....	70,000	—
Grand-duché de Bade.....	75,000	—
Royaume de Bavière (près Gopfersgrün).....	40,000	—
Autriche (Platten en Bohême).....	160,000	—
Royaume de Saxe.....	200,000	—
Ifeld et Elbingerode dans le Hartz.....	3,000,000	—
Schmalkalden.....	125,000	—
Principauté de Schwarzbourg-Sondershausen.....	600,000	—
Duché de Saxe-Gotha (Liebenstein).....	3,000,600	—
	<hr/>	
	32,785,600	kilogr.

**Essai du peroxyde de manganèse.** — La valeur commerciale du peroxyde de manganèse dépend : 1° de la quantité d'oxygène qu'il contient en dehors de celle qui se trouve à l'état de protoxyde de manganèse (MnO), ou bien de la quantité de chlore qu'il peut dégager ; 2° de la quantité des substances étrangères solubles dans les acides (carbonate de calcium, carbonate de baryum, oxyde de fer) qu'il renferme, lesquelles satureront une partie de l'acide employé, lorsqu'on se sert du peroxyde de manganèse pour la préparation industrielle du chlore ; deux espèces différentes de peroxyde de manganèse exemptes de ces substances peuvent exiger des quantités différentes d'acide pour dégager une égale quantité de chlore et par suite ne pas avoir la même valeur ; c'est ce qui a lieu par exemple lorsque le manganèse contient, indépendamment du peroxyde de manganèse (MnO<sup>2</sup>), de l'oxyde manganique (Mn<sup>2</sup>O<sup>3</sup>) et lorsque celui-ci est à l'état d'hydrate ; le prix du peroxyde de manganèse est beaucoup augmenté lorsque des matières telles que le quartz, le spath pesant, qui forment la gangue du minerai, se trouvent mélangées avec ce dernier et sont ainsi transportées en pure perte ; 3° de la teneur en eau, qui peut s'élever jusqu'à 15 0/0.

D'après les expériences de *Fresenius*, la température la plus convenable pour la dessiccation du peroxyde de manganèse est celle de 120°, parce que à ce degré toute l'eau hygroscopique est expulsée et qu'il ne s'échappe pas du tout d'eau d'hydratation. Pour le commerce il est plus commode et tout à fait suffisant de dessécher à 100° pendant six heures le peroxyde de manganèse finement pulvérisé et disposé en couches minces, d'autant plus qu'en Angleterre tous les essais de manganèse sont effectués avec des poudres desséchées à 100° et que généralement on n'est pas suffisamment d'accord sur ce point. Comme les manganèses chauffés à 100° abandonnent encore, lorsqu'on les dessèche complètement à 120°, 0,3 à 0,5 0/0 d'humidité, on peut, si c'est nécessaire, tenir compte de cette indication pour connaître la quantité d'eau que perdrait le manganèse s'il avait été desséché à 120°.

Parmi les nombreuses méthodes proposées pour l'essai des manganèses nous devons citer celle qui a été indiquée par *Thomson et Berthier* et qu'ont ensuite simplifiée *Fresenius et Will* ; cette méthode est basée sur ce

fait qu'une molécule de peroxyde de manganèse arrosée avec de l'acide sulfurique et chauffée peut, par son oxygène mis en liberté, transformer une molécule d'acide oxalique en deux molécules d'acide carbonique.



Au moyen du poids de l'acide carbonique dégagé on peut ensuite calculer facilement la teneur du manganèse en peroxyde.

Pour effectuer l'essai du peroxyde de manganèse d'après *Fresenius* et *Will*, on se sert de l'appareil repré- senté par la figure 66. Deux petits ballons

de verre A et B sont en communication l'un avec l'autre au moyen d'un tube de verre *c* recourbé à angle droit et dont les extrémités traversent des bouchons fermant hermétiquement les deux vases; dans le ballon A le tube ne dépasse que très-peu l'extrémité inférieure du bouchon, tandis que dans le ballon B il descend jusqu'au fond. En outre chaque ballon est pourvu d'un tube (*a* et *d*) ouvert à ses deux extrémités. Dans le ballon A on introduit le mélange à essayer, c'est-à-dire le manganèse desséché à 120°, avec de l'acide oxalique ou de l'oxalate

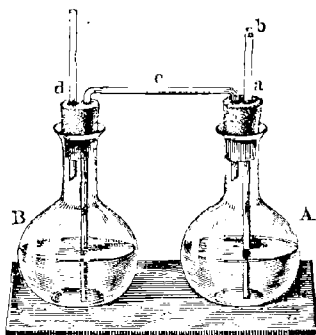


Fig. 66.

de potassium et une quantité d'eau suffisante pour remplir le tiers environ de la capacité du ballon. On remplit le ballon B à moitié avec de l'acide sulfurique anglais. Cela fait, on ferme avec un peu de cire l'orifice supérieur *b* du tube *a* et l'on pèse l'appareil; ensuite avec la bouche on aspire par le tube *d* un peu de l'air du ballon, de manière à ce que, lorsqu'on retire la bouche, une petite quantité d'acide arrive dans le ballon A. Le dégagement de l'acide carbonique commence aussitôt; le gaz se dégage à travers l'acide sulfurique du ballon B et il s'y dessèche. Si le dégagement de l'acide carbonique s'arrête, on aspire de nouveau un peu d'acide sulfurique et l'on continue ainsi, jusqu'à ce que tout le manganèse soit décomposé, ce qui exige environ 5 ou 10 minutes. On reconnaît la fin de l'expérience non-seulement à la cessation du dégagement gazeux, mais encore à la disparition de la poudre noire qui se trouvait au fond du ballon. Lorsque l'acide carbonique a cessé de se dégager, on enlève la cire en *b* et l'on aspire pendant quelque temps en *d* afin d'expulser de l'appareil tout l'acide carbonique. En faisant plusieurs pesées successives, on arrive à connaître la perte de poids et par le calcul la quantité du peroxyde contenu dans le manganèse, parce que deux molécules d'acide carbonique ( $2CO^2 = 88$ ) sont à une molécule de peroxyde de manganèse ( $MnO^2$ ) comme

l'acide carbonique trouvé est à  $x$ . Si l'on emploie pour l'expérience 2 gr. 98 de manganèse desséché et si l'on divise la quantité de l'acide carbonique par 3, les centigrammes d'acide carbonique dégagé sont l'expression de la richesse centésimale en peroxyde pur. Pour une partie de manganèse on emploie 1,5 partie d'oxalate neutre de potassium. Les espèces de manganèse qui renferment des carbonates terreux sont avant l'expérience dépouillées de ces matières étrangères : dans ce but on fait digérer une quantité pesée de manganèse avec de l'acide azotique très-étendu, on verse le mélange sur un filtre, on lave avec de l'eau et ensuite on fait tomber le filtre avec son contenu dans le petit ballon A, puis on effectue l'opération comme à l'ordinaire.

Parmi les autres méthodes d'essai des manganèses nous citerons encore celle de *Nolte* et quelques procédés volumétriques. La méthode recommandée par *Nolte* repose sur ce fait, que le manganèse pour chaque atome de peroxyde qu'il renferme met en liberté sous forme d'acide chlorhydrique 1 atome de chlore et que celui-ci peut à son tour transformer 2 atomes de cuivre en protochlorure. Dans un ballon on arrose 0 gr. 687 de manganèse avec de l'acide chlorhydrique concentré et une solution de protochlorure de fer, qui contient 0 gr. 9 de fer, on ajoute 2 grammes de cuivre en feuille et l'on chauffe jusqu'à ce que la solution brun foncé soit devenue jaune clair. Le cuivre non dissous est pesé. Si la perte de poids s'élevait à 0 gr. 78, le manganèse contiendrait 78 0/0  $MnO^2$ .

L'essai par les liqueurs titrées peut être effectué de différentes manières :

1° D'après *Mohr*, on décompose le peroxyde de manganèse par l'acide sulfurique en présence d'un excès d'acide oxalique titré, et à l'aide d'une solution de caméléon on détermine la portion non décomposée de l'acide oxalique ;

2° Avec le peroxyde de manganèse on fait dégager le chlore d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique et l'on détermine la proportion du chlore ; on effectue cette détermination avec l'acide arsénieux, qui est transformé par le chlore en acide arsénique ( $As^2O^3 + 4Cl + 2H^2O = As^2O^5 + 4ClH$ ), ou bien à l'aide du chlore dégagé on sépare l'iode d'une solution d'iodure de potassium ( $Cl + IK = I + ClK$ ) et l'on dose l'iode par l'acide sulfureux ou l'hyposulfite de sodium ;

3° On dissout le peroxyde de manganèse dans un mélange de protochlorure de fer et d'acide chlorhydrique ( $MnO^2 + 3FeCl^2 + 4HCl = MnCl^2 + Fe^2Cl^6 + 2H^2O + FeCl^2$ ) et l'on détermine la portion de protochlorure de fer non décomposée à l'aide du caméléon ou du bichromate de potassium.

#### PERMANGANATE DE POTASSIUM.

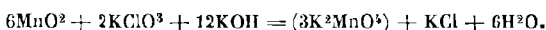
**Préparation et usages du permanganate de potassium.** — Le *permanganate de potassium* ( $KMnO^4$ ), qui est très-usité comme désinfectant et pour le blanchiment, ainsi que comme agent oxydant dans l'analyse vo-



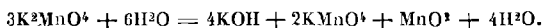
lumétrique, doit la propriété qui le fait employer pour ces différents usages à la grande quantité d'ozone qu'il renferme. Mis en contact avec un acide, avec de l'acide chlorhydrique, par exemple, il donne naissance à du protoxyde de manganèse et à de l'ozone ( $Mn^2O^7 = 2MnO + 5O$ ).

On prépare le permanganate de potassium (pour les usages industriels) de la manière suivante. On évapore 500 kilogrammes de lessive de potasse à 45° Baumé (d'une densité de 1,44) avec 105 kilogrammes de chlorate de potassium, pendant l'évaporation on y mélange 180 kilogrammes de peroxyde de manganèse et l'on continue de chauffer jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille. On agite jusqu'au refroidissement. Maintenant on chauffe la masse pulvérulente au rouge dans une petite chaudière de fer, jusqu'à ce qu'elle soit devenue demi-liquide, on réduit en fragments la masse refroidie, puis on la chauffe dans une chaudière avec son poids d'eau et on l'abandonne à elle-même pendant une heure. Après avoir décanté la solution claire pour la séparer de l'hydrate de peroxyde de manganèse déposé, on l'évapore à cristallisation. 180 kilogrammes de peroxyde de manganèse donnent 98 à 100 kilogrammes de permanganate. Les réactions qui se produisent dans cette opération sont à peu près les suivantes :

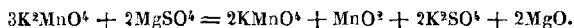
α. Dans la fusion du mélange il se forme du manganate de potassium et du chlorure de potassium :



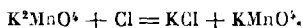
β. Lors de la dissolution du produit de la fusion le manganate de potassium se décompose en hydrate de potasse, en hydrate de peroxyde de manganèse et en permanganate de potassium :



Par conséquent, il se perd 1/3 de l'acide manganique par suite de la formation du peroxyde de manganèse. La même chose a lieu lorsque, d'après *Tessié du Motay*, on produit la transformation du manganate de potassium en permanganate par le sulfate de magnésium :



Pour cette raison, l'idée de *Städeler* de convertir par le chlore le manganate de potassium en permanganate est digne d'attention :



Comme désinfectant on se sert généralement d'un mélange de sel de potasse et de sel de soude, ou seulement du permanganate de sodium introduit dans l'industrie par *H. B. Condy* de Londres. Une solution de ce sel constitue le *liquide de Condy* (*Condy's liquid*); un mélange de permanganate de sodium et de sulfate de peroxyde de fer (et non de protoxyde) est connu sous le nom de désinfectant de *Khüne*. Le permanganate de po-

tassium n'est pas seulement employé pour désinfecter et blanchir, il sert aussi pour produire le brun de manganèse sur coton et sous le nom de mordant de caméléon pour teindre certaines espèces de bois.

### ALUMINIUM.

(Al = 27,4 ; densité = 2,5).

**Extraction de l'aluminium.** — L'aluminium, sous forme d'alumine (oxyde d'aluminium), fait partie, comme on le sait, des éléments les plus répandus à la surface du globe ; il a été découvert en janvier 1827 par *Wöhler* de Göttingen et préparé par réduction du chlorure d'aluminium à l'aide du potassium. *Deville* s'est occupé depuis 1853 de la préparation de l'aluminium et il a trouvé qu'il était beaucoup moins facilement oxydable qu'on ne l'avait pensé jusqu'ici, qu'en outre il ne s'oxydait pas lorsqu'on le fondait et qu'on le moulait, qu'il conservait son poli au contact de l'eau bouillante et qu'il n'était pas attaqué par les acides étendus. L'espérance que donnait *Deville* dans son mémoire de voir l'aluminium, si généralement répandu dans la nature, acquérir une grande importance industrielle, détermina l'Empereur à faire préparer en grand ce métal à ses frais, opération qui fut faite à Javel, près Paris. Il existe maintenant en France deux fabriques d'aluminium (à Salyndres et à Amfreville près Rouen), et une en Angleterre (à Washington, près Newcastle-on-Tyne).

On prépare l'aluminium en décomposant le chlorure d'aluminium et de sodium par le sodium. On obtient le sodium en chauffant au rouge dans un four à réverbère (fig. 67) un mélange de 100 parties de carbo-

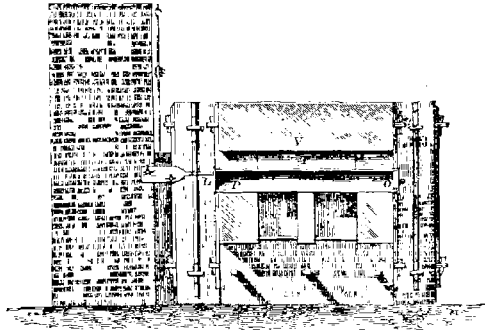


Fig. 67.

nate de sodium calciné, de 15 parties de craie et de 45 parties de houille ; la température à laquelle il faut chauffer le mélange contenu dans des cylindres en fonte PO, est inférieure à celle qui est nécessaire pour l'extraction du zinc. Pour obtenir le chlorure d'aluminium et de sodium, on traite par le chlore gazeux à une douce température un mélange calciné

d'alumine pure (préparée en calcinant l'alun d'ammoniaque ou mieux à l'aide de la bauxite), de sel marin et de goudron de houille, que dans ce but on introduit dans une cornue à gaz en fonte (fig. 68) placée verticalement; le chlore arrive par l'orifice O; le charbon se combine avec l'oxygène de l'alumine pour former de l'oxyde de carbone; l'aluminium s'unit avec le chlore et le chlorure de sodium, il se volatilise sous forme de chlorure d'aluminium et de sodium et il est condensé dans une chambre en maçonnerie L dont l'intérieur est revêtu de faïence. En procédant comme il vient d'être dit, il est impossible d'éviter que la pureté du

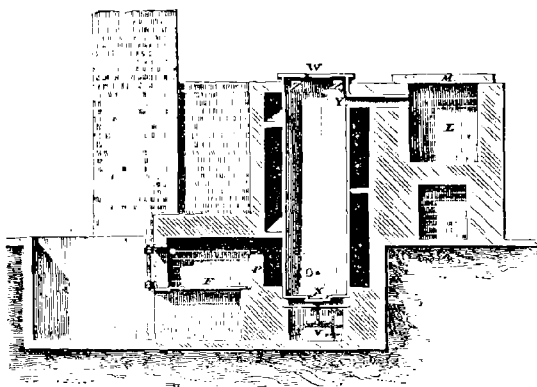


Fig. 68.

chlorure d'aluminium ne soit pas altérée par du perchlorure de fer, et c'est pour cette raison que l'aluminium de Paris renferme toujours du fer. Pour séparer l'aluminium du chlorure d'aluminium et de sodium, on fait arriver ce sel à l'état de vapeur en contact avec du sodium, ou, ce qui est mieux, on traite le chlorure solide par ce dernier métal sur la sole d'un fourneau à réverbère : il se forme de l'aluminium libre et une masse saline peu volatile composée de chlorure d'aluminium et de sodium et d'un excès de sodium, et qui enveloppe l'aluminium métallique. *H. Rose*, de Berlin, n'employa pas dans ses expériences le chlorure d'aluminium préparé artificiellement, mais il se servit de la *cryolithe*, qui est une combinaison de fluorure d'aluminium et de fluorure de sodium ( $\text{Al}^2\text{F}^6 + 6\text{NaF}$ ). Lorsqu'on traite à chaud la cryolithe par le sodium, il se forme de l'aluminium et du fluorure de sodium, et ce dernier à l'aide d'un traitement par la chaux caustique se transforme en soude caustique et fluorure de calcium. On a aussi essayé dernièrement de préparer l'aluminium avec la *bauxite*.

**Propriétés de l'aluminium.** — Lorsqu'il est bien poli, l'aluminium a une couleur blanc-gris, qui tient le milieu entre celle de l'étain et celle du zinc; il a un poids spécifique de 2,5, il est plus dur que l'étain,

mais plus mou que le zinc et le cuivre, et presque aussi dur que l'argent fin; il est très-sonore; il n'est pas très-flexible, sa cassure est rugueuse, finement granuleuse, il est facile à limer, mais il graisse la lime comme l'étain ou le plomb. Sous le marteau il est assez malléable, cependant lorsqu'on l'amincit un peu fortement, il s'y produit de nombreuses fentes. Il peut être réduit en lames; sous cette forme, il se brise facilement, il est très-peu flexible, il n'est pas sensiblement élastique. Une lame d'aluminium de la minceur d'une feuille de papier peut être courbée plusieurs fois de côté et d'autre avant de casser. Il peut aussi comme l'or et l'argent être réduit par le battage en feuilles extrêmement minces (aluminium en feuilles) qui sont employées à la place des feuilles d'argent. Il ne peut être que difficilement transformé en fils. Il se conserve très-bien à l'air et il supporte même la chaleur rouge sans s'oxyder considérablement, cependant il se forme à sa surface une mince pellicule d'alumine, qui lors de la fusion et du moulage rend difficile la réunion des particules métalliques. C'est pour cette raison que l'on se sert d'un fondant, et dans ce cas le chlorure de potassium est celui qui convient le mieux. Le point de fusion de l'aluminium est à environ 700°. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique et la lessive de potasse ou de soude en produisant un dégagement tumultueux d'hydrogène. L'acide azotique étendu ou concentré employé à chaud et à froid est sans action sur ce métal. L'aluminium ne s'amalgame pas; avec l'étain il forme un alliage assez dur, qui est ductile; avec le cuivre il donne le *bronze d'aluminium* (composé de 90 ou 95 0/0 de cuivre et de 10 ou 5 0/0 d'aluminium); cet alliage est employé à cause de sa couleur analogue à celle de l'or. De même que le fer et le zinc l'aluminium ne s'allie pas avec le plomb. La pureté de l'aluminium du commerce est toujours altérée par du silicium et du fer. On a trouvé jusqu'à 0,7 0/0 de silicium et 4,6 à 7,5 0/0 de fer; un fil d'aluminium contenait 3,7 0/0 de silicium et 1,6 0/0 de fer<sup>1</sup>.

**Usages de l'aluminium.** — L'état actuel de l'industrie de l'aluminium, tel qu'il a pu être jugé à l'exposition internationale de Paris en 1867, ne permet pas d'accorder à l'aluminium une grande importance industrielle. Quelques-unes de ses applications ne sont pas cependant sans offrir un certain intérêt. Ainsi, par exemple, aussitôt que ce métal a été connu, on s'est demandé s'il ne pourrait pas être employé pour frapper des monnaies. A cause de sa légèreté et de sa propreté une telle monnaie serait très-agrèable, et la fabrication des fausses monnaies deviendrait impossible, car aucun autre métal susceptible d'être employé pour cet usage n'a un poids spécifique aussi faible. On y arrivera sans doute avec le temps; mais pour le moment il y a encore de trop nombreuses modifications à apporter dans les conditions de la fabrication et il existe de trop nombreuses différences entre les divers pays sous le rap-

<sup>1</sup> *Rammelsberg* a trouvé (1868) dans une espèce d'aluminium préparée avec de la cryolithe et du sodium dans un creuset de porcelaine 10,46 p. 100 de silicium! La préparation de l'aluminium *pur* serait par conséquent encore un problème.

port de l'extraction du métal. On pourrait ajouter qu'un métal qui se dissout facilement dans la lessive des savonniers n'offre pas le caractère d'un métal noble indispensable pour l'argent (abstraction faite de la monnaie billon), qu'il faut que le métal des monnaies soit tout à fait convenable pour d'autres usages, s'il doit toujours être estimé; que surtout aucune influence extérieure, pas même la dissolution par les acides, etc., ne peuvent occasionner la perte de l'or et de l'argent, puisque, à l'aide de procédés faciles, ces métaux peuvent être régénérés à peu de frais, mais qu'au contraire l'aluminium transformé en alumine est complètement dépourvu de valeur et que pour sa régénération il faut tout autant de dépense que pour sa préparation première. En outre il ne faut pas oublier que l'or et l'argent doivent presque uniquement leur grande valeur à leur rareté dans la nature; mais l'aluminium pourrait être préparé sans difficulté dans toute fabrique de produits chimiques. Par conséquent la fabrication des monnaies avec l'aluminium serait une entreprise en contradiction avec les conditions fondamentales des systèmes monétaires; et si déjà la monnaie russe de platine n'a pas pu être conservée, la monnaie d'aluminium aurait encore cent fois moins de chance de se maintenir. Mais l'aluminium a déjà été employé assez fréquemment pour la confection des médailles commémoratives, des médailles de prix pour les expositions, des jetons, des fiches et des poids, car il est éminemment propre à tous ces usages à cause de sa malléabilité et de son inaltérabilité au contact de l'air, et surtout parce qu'il n'est pas attaqué par le gaz d'éclairage et les émanations des fosses d'aisances, qui noircissent si rapidement l'argent, le cuivre et leurs alliages. Il n'y a aucune objection sérieuse à opposer à ces applications; mais les objets dont il vient d'être question seront préférés presque exclusivement par les amateurs de curiosités. Des médailles de britannia-metal argentées par l'électricité paraissent du reste beaucoup plus belles que les médailles d'aluminium au moins vingt fois aussi chères, et elles suffisent certainement pour celui qui désire avoir des objets ayant l'aspect de l'argent sans dépenser la somme que coûteraient ces objets s'ils étaient en argent. La fabrication des bijoux s'est promptement emparée de l'aluminium dont la légèreté est extrêmement précieuse lorsqu'il s'agit de confectionner des bracelets, des boucles d'oreilles, etc., et qui en outre par la facilité avec laquelle il peut être moulé et ciselé, par sa malléabilité sous le marteau, par son éclat inaltérable, par son beau mat et même par sa couleur, qui rehausse celle de l'or, constitue un excellent succédané de l'argent dans tous les cas où l'or ne doit pas être exclusivement la matière du bijou. — Il semble que l'aluminium pourrait jouer dans la fabrication des bijoux un rôle analogue à celui que joue maintenant le platine, notamment pour enjoliver les objets d'or; les bijoux faits seulement avec de l'aluminium ne sauraient pas trouver plus d'amateurs que ceux de platine, parce que leur couleur n'est pas suffisamment belle. Pour la même raison il ne faut pas s'attendre à ce qu'il fasse une concurrence sérieuse

à l'argent, et si par hasard on voulait argenter l'aluminium, on n'aurait aucune raison pour le préférer à l'argent et au britannia-métal beaucoup meilleur marché. Un fabricant de Paris a reconnu l'avantage qu'il pourrait retirer du nouveau métal; il l'emploie sous différentes formes : en incrustations, en doublages pour les compartiments des nécessaires, en couvercles pour les vases de verre, en vases et ustensiles de toute nature; il veut même le substituer au cristal pour donner aux nécessaires de voyage une très-grande légèreté. Un pas de plus et l'on arrive à confectionner en aluminium massif des objets moulés, ciselés, guillochés ou damasquinés, tels que tabatières, boîtes, étuis, etc. Des cachets, des porte-plumes, des garnitures d'encriers, des presse-papier, des porte-cigares, des boutons de chemises, des ustensiles de chasse, des têtes de cannes et de cravaches, des dés à coudre, des objets de harnachement et de sellerie, des statuettes, des chandeliers, des candélabres, des ornements de pendules, des coupes, des vases et mille autres articles peuvent encore être fabriqués avec l'aluminium. La dorure élargira encore beaucoup le cercle des applications de ce métal. On fait déjà avec l'aluminium des clefs, des lames de couteaux à dessert, des manches de couteaux et de fourchettes, des cuillers, des fourchettes, des anneaux de serviette, des montures de lunettes, des garnitures de lunettes de spectacle, des sextants, des instruments de nivellement, etc. — Il est certain que l'on peut faire avec l'aluminium tous les objets précédents, et beaucoup d'autres encore, mais nous sommes persuadé qu'en présence du prix élevé de ce métal — le kilogramme coûte encore, en 1870, 120 à 140 francs — la plupart des amateurs disparaîtront, aussitôt que l'attrait de la nouveauté n'existera plus. Pour un emploi durable et général, l'aluminium, vu son prix encore élevé, n'est pas un métal suffisamment beau. L'horlogerie, la fabrication des instruments de musique et de chirurgie, la confection des appareils dentaires, pourraient trouver de grands avantages dans l'emploi de l'aluminium.

### MAGNÉSIUM.

(Mg = 24; densité = 1,743).

**Propriétés et extraction du magnésium.** — Le magnésium, qui se trouve en quantités inépuisables sous forme de chlorure de magnésium, dans l'eau de la mer et dans la carnallite, sous forme de sulfate de magnésium dans la kiésérite, sous forme de carbonate dans la dolomie et qui en outre constitue à l'état de silicate l'élément principal d'un grand nombre de roches, a été depuis quelques années mis, comme l'aluminium, au nombre des métaux que l'industrie peut utiliser. Il est blanc d'argent; sa cassure fraîche est tantôt un peu cristalline, tantôt finement granuleuse ou même fibreuse. Il a une dureté à peu près égale à celle du spath calcaire, et se ternit un peu à l'air, mais pas plus rapidement que le zinc et, comme pour ce dernier, l'altération ne pénètre pas profondément. Son point de

fusion est voisin de celui du zinc. Il s'enflamme un peu au-dessus de son point de fusion et il brûle avec une lumière blanche éclatante en donnant naissance à de la magnésie. L'intensité de la lumière du magnésium brûlant dans l'oxygène est à peu près cinq cents fois plus grande que celle de la flamme d'une bougie. Il peut aussi être étiré en fils. Son poids spécifique est égal à 1,743. Il peut être facilement limé, foré, scié et réduit en feuilles par le battage, mais il est à peine plus ductile que le zinc à la température ordinaire. Il se transforme en vapeurs à peu près à la même température que le zinc et il entre en ébullition comme ce dernier. Le magnésium fondu est pâteux, peu mobile et difficile à mouler. Pour le moment le magnésium est seulement employé à l'état de fils, dont la combustion dans une flamme de gaz ou d'hydrogène donne la lumière de magnésium, que l'on peut utiliser dans la photographie. Dans la guerre de l'Angleterre contre le roi d'Abysinie Théodoros on s'est beaucoup servi de la lumière de magnésium. En outre on a proposé de le substituer au zinc dans la fabrication du laiton et de l'allier avec le zinc pour la préparation de certains mélanges pyrotechniques.

On prépare le magnésium par un procédé tout à fait analogue à celui qui est employé pour l'aluminium : on réduit, en la chauffant avec le sodium, une combinaison de magnésium convenablement choisie, telle que par exemple le chlorure de magnésium (d'après *Bunsen*, *Deville* et *Caron*), le fluorure de magnésium et de sodium (*Tissier*), le chlorure de magnésium et de sodium (*Sonstadt*), la tachydrite (chlorure de magnésium et de calcium, *H. Schwarz*), la carnallite (chlorure de magnésium et de potassium, *Reichardt*). *Petitjean* propose de préparer le magnésium en faisant agir un hydrogène carboné sur le sulfure de magnésium ou en fondant ce dernier avec de la limaille de fer. On ne sait pas encore si l'on doit prendre en considération la proposition de *Marquart* de préparer le magnésium en distillant avec du charbon dans des cornues à zinc la dolomie ou la magnésie. Le magnésium a été préparé en grand à Manchester sous la direction de *Mellor* par la *Magnesium metal company* et l'*American magnesium company* de Boston. La fabrique anglaise produit annuellement environ 1000 kilog. de magnésium.

#### APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE L'ÉLECTRO-CHIMIE.

Une des propriétés les plus remarquables du courant électrique est assurément celle qu'il possède de décomposer certaines combinaisons en leurs éléments constituants, lesquels se séparent aux endroits où le courant pénètre dans le corps à décomposer ; l'un des éléments se trouve à l'entrée du courant électrique dans le liquide et l'autre à sa sortie. La science et l'industrie ont tiré de cette propriété des avantages immenses et l'on doit encore s'attendre à des découvertes d'une très-grande importance. La décomposition d'une combinaison par l'électricité dynamique est nommée *électrolyse*. Un corps qui jouit de la propriété d'être décomposé par l'électricité constitue ce qu'on appelle un

*électrolyte*; les points d'entrée et de sortie sont les *électrodes*: le point d'entrée ou le pôle positif est l'*anode*, et le point de sortie ou le pôle négatif constitue la *cathode*; on appelle *iones* les éléments du corps décomposé par l'électricité, et l'élément séparé à l'anode (au pôle +) porte le nom d'*anion*, tandis que celui qui se rend au cathode s'appelle la *cation*. Un courant électrique qui peut produire l'électrolyse d'une molécule d'eau est également capable de décomposer une molécule de toute autre combinaison binaire à travers laquelle il passe. Il résulte de là que les poids des corps décomposés par le courant électrique sont entre eux comme les équivalents chimiques de ces corps. Cette loi a été établie par *Faraday*, elle est connue sous le nom de *loi électrolytique*. La physique apprend que les corps qui se rendent à l'anode (au pôle +) sont *électro-négatifs*, parce que les électricités de nom contraire s'attirent et que celles de même nom se repoussent. Les corps qui se rendent au cathode (au pôle —) sont par conséquent *électro-positifs*. Comme l'eau est le dissolvant ordinaire des corps, ses éléments sont fréquemment en jeu dans l'électrolyse et donnent lieu à des phénomènes secondaires. Ainsi, par exemple, le sulfate de cuivre donne à l'anode de l'oxygène et au cathode du cuivre métallique, parce que l'oxyde de cuivre qui se rend à ce dernier pôle est réduit à l'état métallique par l'hydrogène de l'eau qui arrive au même pôle. Au contraire l'oxygène devenu libre à l'anode se combine avec le zinc qui se trouve à ce même pôle et sert de conducteur, et il se forme de l'oxyde de zinc, lequel s'unit à l'acide sulfurique pour donner naissance à du sulfate de zinc. Pour chaque équivalent de cuivre (= 63,4), qui est précipité, il se dissout un équivalent de zinc (= 65,2). Si au lieu du sulfate de cuivre on emploie des dissolutions convenablement préparées d'or, d'argent, etc., on peut aussi dorer, argenter, par voie galvanique. Parmi les applications industrielles de l'électrolyse nous citerons les cas suivants.

**1° Galvanoplastie.** — Comme on l'a dit plus haut, le cuivre réduit par l'hydrogène se dépose au cathode sous forme cohérente. En laissant l'opération se continuer, on obtient une couche de cuivre assez épaisse pour être séparée de la surface du moule sur lequel elle s'est déposée, et qui représente une empreinte de ce moule. C'est sur ce fait que repose la *galvanoplastie*, qui a été découverte en 1839, par *Jacobi*, de Saint-Petersbourg, et presque en même temps par *Spencer* de Liverpool. Cet art a été ensuite perfectionné par *Becquerel*, *Elsner*, *Smée*, *Ruolz*, *Elkington*, *Christofle*, *Bouilhet*, *Meidinger*, *Klein*, *Oudry*, *Feuquières*, *Braun*, *Varrentrapp*, etc.

La *solution métallique*, qui est employée pour la préparation des empreintes galvanoplastiques, est toujours une solution saturée de sulfate de cuivre. Le moule (le modèle ou la matrice), sur lequel le dépôt doit avoir lieu, ne doit pas être fait avec un métal qui est attaqué par la solution de sulfate de cuivre; ainsi il ne doit pas être en étain, en zinc ou en fer. Quelquefois on emploie du cuivre qui a été recouvert (par voie humide) d'une mince couche d'argent. On se sert plus fréquemment de moules de plâtre et de gutta-percha. Afin d'obtenir un courant uniforme, il est essentiel d'a-



malgamer le zinc qui se trouve au pôle électropositif. Pour effectuer l'amalgamation, on plonge le zinc dans l'acide chlorhydrique, puis on y fait tomber quelques gouttes de mercure et à l'aide d'une brosse on étend ce liquide à la surface du zinc.

*Reproduction des planches en cuivre.* Pour reproduire des planches en cuivre par voie galvanique, on se sert de l'appareil suivant. Au fond d'une auge en bois, dont les joints sont garnis avec de la résine, on place la planche gravée, sur laquelle le cuivre doit se déposer. Au-dessus de cette plaque est placé un châssis en bois dont le côté inférieur est fermé avec une vessie, du parchemin ou une plaque d'argile poreuse (diaphragme). Immédiatement au-dessus du châssis se trouve une plaque de zinc, qui à l'aide d'une bande de plomb est en communication avec la planche de cuivre. Dans l'auge on verse une dissolution saturée à froid de sulfate de cuivre, que l'on maintient saturée en y plongeant quelques fragments du même sel. Dans l'intérieur du châssis on verse une solution concentrée de sulfate de zinc. La galvanoplastie est devenue très-importante pour la reproduction des matrices des fonderies de caractères, des planches stéréotypes, des gravures sur bois, pour reproduire fidèlement et à bon marché des objets d'art (objets massifs, statues, monuments), etc.

*Reproduction des médailles.* Pour reproduire par la galvanoplastie des médailles et d'autres petits objets analogues, on emploie quelques éléments d'une pile faible. Au cathode on fixe dans la position verticale la plaque sur laquelle le précipité doit se faire, et vis-à-vis d'elle, et également dans la position verticale, la plaque qui est destinée à fournir la matière de la nouvelle plaque. A mesure que du métal se précipite au cathode, il s'en dissout à l'anode, de telle sorte que le liquide offre toujours sa même concentration. Les substances ne conduisant pas l'électricité que l'on veut reproduire par la galvanoplastie, comme les empreintes de plâtre, de cire, de paraffine ou d'acide stéarique sont rendues conductrices à la surface avec du graphite, du bronze d'or ou d'argent, ou de fer oxydulé ; ainsi on peut de cette manière précipiter du cuivre sur le plâtre, ou l'acide stéarique. Le plâtre, avant d'être recouvert de graphite, doit être plongé dans de la paraffine ou de l'acide stéarique, afin qu'il ne puisse pas absorber les liquides. La gutta-percha se recommande pour la confection des moules : cette substance a la propriété de se ramollir dans l'eau bouillante en produisant une masse pâteuse plastique à laquelle on peut par compression dans un moule donner toutes les formes, et après le refroidissement elle conserve la forme exacte du moule dans lequel elle a été comprimée ; les moules en gutta-percha doivent aussi être rendus conducteurs de l'électricité avec du graphite, etc.

Pour obtenir un dépôt de cuivre tenace et malléable, V. Kobell a proposé d'ajouter à la solution de sulfate de cuivre du sulfate de zinc et du sel de Glauber. — Le cuivre n'est précipité galvaniquement à l'état cohérent que si la solution de vitriol bleu est employée à un degré de concentration convenable et si en outre le courant électrique est exactement suffisant

pour décomposer la solution métallique, mais non l'eau. Si à côté du métal séparé il se dégage aussi de l'hydrogène au cathode, le métal ne se dépose pas à l'état cohérent, mais sous forme d'une poudre de couleur foncée.

**2° Dorure, argenture, etc., par voie galvanique.** — Pour dorer par voie galvanique des objets de cuivre, de bronze, de laiton, etc., il faut que leur surface soit parfaitement décapée. Le décapage s'effectue en plongeant l'objet dans une lessive de soude bouillante qui enlève la graisse et la crasse des parties creuses. On se sert généralement, pour la dorure de même que pour l'argenture, d'une pile et d'une auge contenant le liquide à décomposer; la pile de *Smée*, qui se compose d'une lame d'argent entourée d'une lame de zinc amalgamée, est maintenant celle que l'on emploie le plus fréquemment. Les éléments de cette pile sont suspendus dans des vases de plomb brayés intérieurement. Le *liquide à décomposer* est la combinaison du cyanure de potassium avec de l'or ou de l'argent. Une dissolution aqueuse de cyanure de potassium a la propriété de dissoudre de l'or métallique finement divisé, de l'oxyde d'or, du chlorure d'or ou du chlorure d'argent et de former un cyanure double dont la solution constitue le meilleur liquide pour la composition des bains de dorure ou d'argenture. Les objets à dorer ou à argenter sont suspendus dans l'auge renfermant le bain au moyen d'un fil métallique, qui est en communication avec le pôle positif de la pile. Un deuxième fil métallique communique avec le pôle négatif et se termine dans l'auge par une lame de platine. A la place des fils on peut très-bien se servir de cordes de fils. L'opération de la dorure ou de l'argenture galvanique ne dure que quelques minutes; c'est pour cela qu'on ne suspend pas l'anode, mais qu'à l'aide de la main on lui imprime un mouvement de va-et-vient dans la dissolution, afin que la dorure se produise d'une manière uniforme. Au lieu de l'anode de platine il est convenable d'employer des lames d'or ou d'argent, qui sont dissoutes peu à peu par le cyanogène mis en liberté; cette modification a pour but de maintenir toujours égale la richesse de la solution en or ou en argent.

*Solution d'or.* Pour préparer une *solution d'or* convenable, on emploie 100 gram. de cyanure de potassium par litre d'eau distillée. Pour cette quantité de liquide, on dissout 7 gram. d'or fin dans l'eau régale, on évapore à sec la solution au bain-marie avec précaution, on dissout le résidu dans un peu d'eau distillée et l'on ajoute le liquide à la solution de cyanure de potassium. — Comme la solution du chlorure d'or, qui se forme lorsqu'on dissout de l'or dans l'eau régale, peut encore, malgré l'évaporation, contenir de l'acide libre, dont l'action sur la solution de cyanure de potassium a pour effet de dégager de l'acide cyanhydrique, on a proposé de précipiter l'or de cette dissolution au moyen du sulfate de fer, de rassembler sur un filtre l'or finement divisé, de le laver avec de l'eau distillée et ensuite de faire tomber le métal dans la solution de cyanure de potassium chauffée, où il entre en dissolution.

D'après *Braun*, on dissout l'or dans l'eau régale, on ajoute une solution de sel marin (10 parties de sel marin pour 3 parties d'or), on évapore à sec le liquide préalablement séparé par filtration du chlorure d'argent précipité, on dissout le résidu dans l'eau bouillante et l'on précipite la solution avec un excès d'ammoniaque. On lave le précipité (or fulminant) et on le dissout dans une quantité suffisante de cyanure de potassium. D'après le duc de *Leuchtemberg*, il est convenable d'ajouter de la potasse caustique à la solution d'or. *Elsner* se sert, à la place du cyanure de potassium, du prussiate de potasse, qui avait déjà été proposé par *Elkington* et *Ruolz*. Dans ce but on dissout 28 gram. d'or laminé dans l'eau régale, on évapore la solution à sec au bain-marie, on dissout le résidu dans l'eau et on ajoute à la solution 210 gram. de magnésie réduite en bouillie avec un peu d'eau. L'aurate de magnésium qui a pris naissance est lavé sur un filtre avec de l'eau et ensuite traité par l'acide azotique qui dissout la magnésie et laisse l'oxyde d'or. Après un lavage suffisant l'or est dissous dans une solution de 500 gram. de prussiate de potasse dans 4 litres d'eau.

*Solution d'argent.* Pour préparer la solution pour l'argenture galvanique, on ajoute dans une solution de cyanure de potassium (100 gram. de cyanure par litre d'eau) du chlorure d'argent bien lavé et fraîchement précipité, jusqu'à ce que le liquide ne puisse plus en dissoudre, et l'on étend la liqueur avec son volume de solution de cyanure de potassium. On recommande aussi une solution de 1 partie de cyanure d'argent dans 100 parties d'eau.

L'argenture galvanique peut être pratiquée directement et avec succès sur le cuivre, le métal des cloches, le laiton, le tombac, la fonte et le fer; l'étain et l'acier poli doivent, au contraire, être préalablement cuivrés galvaniquement, si l'on veut que l'argenture soit durable; dans tous les cas le zinc doit être d'abord recouvert d'une couche de cuivre. On recherche beaucoup maintenant les objets fabriqués avec de l'argentan et du britannia-metal et argentés par l'électricité; cette sorte de métal se rencontre dans le commerce sous le nom d'alfénide (argent de Chine, voyez page 86). Sur une surface de métal de 1 mètre carré on a précipité de 1 à 22 grammes d'argent et même 240 grammes; l'épaisseur de la couche d'argent s'élevait, par conséquent, à  $\frac{1}{9400}$ ,  $\frac{1}{450}$ ,  $\frac{1}{42}$  de millimètre. En Angleterre on recouvre quelquefois les objets argentés par l'électricité d'une couche de palladium pour les empêcher de noircir sous l'influence des émanations sulfhydriques.

*Solution de cuivre.* Le liquide le plus convenable pour le cuivrage galvanique est une solution d'oxyde de cuivre dans le cyanure de potassium. Pour le préparer, on chauffe une solution de sulfate de cuivre avec un peu de potasse et de sucre de raisin, jusqu'à ce qu'il se soit formé un dépôt rouge d'oxydure de cuivre, qu'on lave sur un filtre avec de l'eau distillée et que l'on dissout dans une solution de cyanure de potassium. D'après l'excellente méthode imaginée par *Weill* (de Paris), pour

le cuivrage galvanique de la fonte, de l'acier et du fer, on emploie une dissolution de 350 grammes de sulfate de cuivre, de 1,500 grammes de tartrate de sodium et de potassium (sel de Seignette), et de 400 à 500 grammes de soude caustique dans 10 litres d'eau.

Le procédé de *Oudry* pour le cuivrage galvanique du fer, qui a été appliqué à Paris pour recouvrir de cuivre les candélabres à gaz [et les fontaines de la place de la Concorde, etc.], diffère sur deux points de la méthode ordinaire. D'abord le cuivre n'est pas précipité immédiatement sur le fer, mais celui-ci est préalablement recouvert d'une enveloppe imperméable à l'eau et aux liquides acides, et cette enveloppe est ensuite rendue conductrice de l'électricité avec du graphite ; en second lieu, la précipitation du cuivre est en général continuée jusqu'à ce qu'il se soit formé une couche de cuivre de 1 ou 2 millimètres d'épaisseur, ce qui rend le cuivrage très-solide. Il est inutile de soumettre la surface des objets qui doivent être cuivrés à un décapage souvent pénible dans le but de la dépouiller de l'oxyde de fer, il suffit seulement de la gratter avec un ciseau et une lime et de la nettoyer avec une brosse de fil de fer. Les objets sont ensuite recouverts de deux couches d'une couleur couvrant bien et séchant rapidement, dont le principe colorant est ordinairement du minium, enfin on étend du graphite avec soin sur cette enveloppe. Dans le cas où une partie quelconque de l'objet est exposée au frottement, cette partie peut, comme cela a lieu par exemple pour le pied des candélabres à gaz de Paris, être revêtue, avant l'application de la couleur, d'une lame de cuivre, qui naturellement n'est pas peinte. Les morceaux de fer ainsi préparés sont maintenant placés dans une solution concentrée de sulfate de cuivre et mis en communication avec un nombre convenable d'éléments galvaniques. Si, par exemple, on veut cuivrer un candélabre à gaz ordinaire on l'introduit dans un réservoir de bois approprié à sa grandeur et contenant une solution de sulfate de cuivre un peu acide ; on place tout autour du candélabre des cylindres de terre poreuse ayant environ 50 centimètres de haut et 12 centimètres de diamètre ; ces cylindres renferment de l'acide sulfurique étendu dans lequel plongent des cylindres de zinc unis les uns aux autres par des fils conducteurs ; les deux extrémités et la partie moyenne du candélabre sont mises en communication avec les éléments de zinc. Pour précipiter une couche de 1 millimètre d'épaisseur sur un tel candélabre 4 jours 1/2 sont suffisants. Mais les grandes fontaines de la place de la Concorde qui ont été cuivrées ont dû séjourner dans le bain pendant deux mois. Le prix du cuivrage de pièces de la grosseur de candélabres ordinaires est de 9 francs par kilogramme de cuivre précipité, mais pour de grands objets d'art il peut s'élever jusqu'à 25 francs. Si la couche de cuivre précipité est très-épaisse, sa surface est un peu rugueuse, et il faut par conséquent, si elle doit être tout à fait lisse, l'égaliser un peu avec la lime.

*Solutions de zinc et d'étain.* On peut employer pour le *zincage* du fer une solution de sulfate de zinc. Le fer recouvert d'une couche de zinc porte

le nom de *fer galvanisé*; celui qui est ainsi nommé dans le commerce n'est cependant pas recouvert de zinc par voie galvanique, mais par la méthode ordinairement suivie pour le fer zingué. Pour l'*étamage* on se sert comme bain d'une lessive de soude caustique, comme cathode d'une lame de fer et comme anode d'une barre d'étain.

On peut aussi produire un dépôt galvanique avec le fer (*aciérage*); depuis quelques années on a l'habitude de recouvrir de fer (*d'aciérer*, d'après le procédé indiqué par *Meidinger*) les planches de cuivre gravées, afin de les faire durer plus longtemps. Dans ce but on emploie un bain de sulfate de fer et de sel ammoniac; on fixe une plaque de fer au pôle zinc et la planche à acier au pôle cuivre, et on les suspend dans le liquide. Les planches ainsi aciérées offrent une couleur d'un blanc gris brillant. Lorsque la couche de fer, qui est très-mince, mais extrêmement dure et capable de supporter 5,000 à 15,000 tirages, est usée, on peut parfaitement aciérer de nouveau la même plaque sans aucun inconvénient. L'emploi des clichés de fer (préparés d'après la méthode de *Klein*, *Feuquières* et *Varrentrapp*)<sup>1</sup>, et d'une manière générale le procédé de réduction du fer par voie galvanique doit être regardé comme un progrès très-important dans la galvanotechnique.

**3° Gravure galvanique.** — La *gravure par voie galvanique* est basée sur ce fait, que dans certaines conditions les substances séparées aux électrodes se combinent chimiquement avec ceux-ci. Lorsqu'il se produit une combinaison, l'électrode est peu à peu détruit. Si l'on règle cette destruction de manière à ce que la plaque qui forme l'électrode ne soit attaquée que dans certaines parties, les autres étant recouvertes avec une couche de vernis de graveur (4 parties de cire, 4 parties d'asphalte et 1 partie de poix noire), on a toutes les conditions nécessaires pour graver. Sur la plaque de cuivre recouverte avec le vernis on trace le dessin que l'on désire en pénétrant jusqu'à la surface du métal; on suspend ensuite la plaque dans une solution de sulfate de cuivre après l'avoir fixée au pôle positif d'une pile à courant constant vis-à-vis d'une autre plaque de cuivre bien décapée et qui sert d'électrode négatif. Tandis que cette dernière se couvre de cuivre, dans les parties de l'autre plaque où le métal est à nu, il se forme à la faveur de l'oxygène de l'eau décomposée de l'oxyde de cuivre, et celui-ci est continuellement dissous et entraîné par l'acide sulfurique provenant de l'électrolyse du sulfate de cuivre.

**4° Métallochromie ou coloration galvanique des métaux.** — Des corps composés, comme par exemple des oxydes métalliques, peuvent au moyen du courant galvanique être précipités sous forme cohérente sur des surfaces métalliques. L'oxyde de plomb (litharge) en particulier a la propriété d'être séparé à l'état de peroxyde de sa dissolution dans la potasse ou dans la soude caustique. C'est sur ce fait que repose le procédé imaginé par *Becquerel* pour recouvrir les métaux avec du peroxyde de plomb,

<sup>1</sup> Voy. *Jahresbericht der chem. Technologie*, 1868, p. 141 et 145.

procédé qui a déjà été appliqué sous le nom de *métallochromie* ou de *coloration galvanique des métaux*, parce qu'il permet de produire des couleurs différentes. Ces couleurs appartiennent à la catégorie de celles que l'on aperçoit toutes les fois qu'une lame mince transparente est soumise à l'action de la lumière (couleurs des lames minces). Si dans une dissolution d'oxyde de plomb dans la potasse caustique complètement saturée, on introduit une plaque métallique qui est en communication avec l'anode d'une pile et vis-à-vis de laquelle se trouve une lame de platine servant de cathode, il se dépose sur la plaque de l'oxyde de plomb, dont la couleur varie avec l'épaisseur de la couche. Lorsqu'on a obtenu l'effet désiré il faut retirer aussitôt le corps du liquide et le laver. Si l'on maintient l'extrémité du cathode immobile en regard du même point, on voit se produire autour de ce point les anneaux colorés de Nobili. Pour éviter cet inconvénient, il faut tenir l'électrode dans un mouvement continu et à une certaine distance de la surface du corps. La métallochromie est employée pour enjoliver des objets de cuivre, de tombac et de laiton qui ont été préalablement dorés légèrement par l'électricité. La couleur fondamentale est le vert ou le rouge-pourpre, de laquelle dérivent des couleurs secondaires (rouge clair, bleu, violet, jaune). A la place de la dissolution de plomb dans la potasse caustique on peut aussi employer une solution de sulfate de cuivre et de sucre candi mélangée avec une lessive de potasse.

**Électrotypie.** — Pour multiplier les caractères par la galvanoplastie, on divise avec des espaces la composition par portions ayant des dimensions égales à celles de la matrice qui doit être préparée pour chaque lettre. Ensuite on attache solidement la composition avec une corde, on la recouvre de cire sur les bords, on en prend une empreinte galvanoplastique et avec des ciseaux on sépare les matrices les unes des autres. On étame la face postérieure de celles-ci et l'on y coule une couche suffisamment épaisse de métal des caractères. Pour reproduire des planches stéréotypes et pour copier des gravures sur bois, la gutta-percha est tout à fait convenable pour la confection des matrices.

**Glyphographie.** — La *glyphographie* est une application de la galvanoplastie à l'aide de laquelle on imite les gravures sur bois. Elle a été découverte par *Palmer* de Londres et perfectionnée par *V. Ahner* de Leipzig. Depuis que les gravures sur bois reproduites galvaniquement en cuivre ou en fer sont généralement employées comme clichés, la glyphographie n'est plus du tout en usage. Elle a pour but de transformer directement en une planche-type le dessin exécuté par l'artiste ; ce dessin peut alors être fait dans la direction naturelle et non renversée comme dans la gravure sur bois, ce qui donne une grande facilité dans les cas où il y a beaucoup de lettres à graver. La manière de procéder, si tant est qu'on la connaisse exactement, est la suivante : une plaque de cuivre polie de manière à la rendre plane est enduite avec une solution de foie de soufre, qui noircit sa surface ; la plaque parfaitement nettoyée avec de l'eau est recouverte avec

un vernis de graveur blanc qui consiste en un mélange de poix de Bourgogne, de cire blanche, de colophane, de blanc de baleine et de sulfate de plomb. Sur ce fond blanc l'artiste dessine avec des aiguilles destinées à cet usage ; le fond noir est ainsi mis à nu et le dessin paraît noir sur un fond blanc. Lorsque la gravure est achevée on la livre au galvanoplaste, qui maintenant se charge d'appliquer les procédés mécaniques pour en obtenir une empreinte galvanoplastique. Avant tout il faut élever les surfaces blanches avec un vernis épais afin qu'elles ne débordent pas. La plaque est ensuite copiée, et l'empreinte galvanoplastique est fixée à un bloc de bois, de manière à ce qu'elle ait la même hauteur que la composition et qu'elle puisse être tirée en même temps que celle-ci. On peut aussi prendre avec du plâtre des empreintes des planches gravées et mouler avec celles-ci des planches stéréotypes ; il paraît que cette manière de procéder est employée en Angleterre plus fréquemment que la copie galvanoplastique, parce que l'encre d'imprimerie n'est pas aussi bien prise par les modèles galvanoplastiques que par les planches stéréotypes. Une méthode qui semble offrir beaucoup d'analogie avec la glyphographie a été mise en pratique par MM. *Haase et fils* de Prague pour la confection des planches en relief destinées à l'imprimerie, mais elle n'a pas été publiée.

**Galvanographie.** — Peu de temps (1842) après la découverte de la galvanoplastie par *Jacobi*, *V. Kobell* de Munich conçut l'idée de se servir de ce nouvel art pour copier, en les reproduisant en creux sur cuivre par voie galvanique, des images qui peuvent alors être multipliées par impression ; cet art a été désigné sous le nom de *galvanographie*. Sur une plaque de cuivre polie et argentée on peint à l'huile une image (*V. Kobell* recommande une dissolution de cire dans l'essence de térébenthine mélangée avec du vernis à la résine de Dammar et broyée avec du graphite) ; aussitôt que la couleur est sèche, on produit par-dessus une plaque de cuivre, qui sert immédiatement pour le tirage à la presse d'impression en taille-douce et qui au moyen de tirages successifs reproduit sur papier le nombre d'exemplaires que l'on désire du dessin qui avait été fait sur la plaque par l'artiste. Ces reproductions se rapprochent généralement de la gravure à l'aquatinte, mais elles s'en distinguent par la mollesse extraordinaire des ombres, qui dans le fait offrent l'analogie la plus frappante avec celles d'une image au lavis. Les planches supportent un tirage de plus de 600 exemplaires sans s'user beaucoup. Les images sont peintes avec une couleur afin que la variabilité d'épaisseur des différentes couches de la couleur forme une sorte de relief, qui se reproduit en creux dans la planche galvanoplastique ; les enfoncements servent à recevoir l'encre d'imprimerie, qui les remplit tous également et qui ensuite s'attache à la surface du papier.

## CHAPITRE II

### MATIERES BRUTES ET PRODUITS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE.

#### CARBONATE DE POTASSIUM.

( $K^2CO^3 = 138,2$ ; 68,2 de potasse et 31,8 d'acide carbonique 0/0.)

**Sources de la potasse.** — Le *carbonate de potassium* tel qu'on le rencontre dans le commerce porte le nom de *potasse*, parce qu'autrefois la plus grande partie de ce sel était extraite par évaporation de la lessive des cendres (en anglais *ashes*) de bois dans des pots ou petites chaudières (en anglais *pot*). La potasse se rencontre en très-grande abondance dans la nature; elle ne s'y trouve jamais à l'état libre, mais sous forme de silicate, de chlorure, de sulfate de potassium et en combinaison avec des acides végétaux et des acides gras. Elle existe dans le règne minéral et dans le règne organique. Les sources de potasse que l'industrie peut mettre actuellement à profit sont les suivantes :

- |                          |   |  |
|--------------------------|---|--|
| A. Sources minérales...  | } | I. Minéraux salés de Stassfurt et de Kalucz : carnallite, sylvine, kainite et schœnite.    |
|                          |   | II. Feldspath et roches analogues.   |
|                          |   | III. Eau de la mer et eaux mères des salines.  |
|                          |   | IV. Salpêtre naturel.  |
|                          |   | V. Cendres des végétaux.   |
| B. Sources organiques... | } | VI. Cha bon des vinasses préparées avec les mélasses de betteraves.                        |
|                          |   | VII. Varechs (la potasse des varechs est un produit accessoire de l'extraction de l'iode). |
|                          |   | VIII. Suint de la laine de mouton.   |

**I. Préparation des sels de potasse avec les minéraux de Stassfurt.** — On prépare maintenant de grandes quantités de sels de potasse avec les *minéraux potassiques de Stassfurt et de Kalucz*, la carnallite (qui récemment est aussi devenue importante pour l'extraction du brome); en outre on se sert aussi de la sylvine (ClK) et de la kainite (combinaison de sulfate de potassium avec du sulfate et du chlorure de magnésium). La *carnallite*, qui est la principale substance employée dans ce but, se trouve dans la région supérieure du dépôt de sel gemme de Stassfurt (du reste on la rencontre aussi dans d'autres lieux, par exemple à Kalucz en Galicie, dans le voisinage de la route de Lemberg à Czernowitz, ainsi qu'à Maman



en Perse) ; elle a pour formule  $KCl, Mg \left\{ \begin{matrix} Cl^2 \\ Br^2 \end{matrix} + 6H^2O \right.$  et, abstraction faite du brome, elle renferme pour 100 parties :

Chlorure de potassium.....	27
— de magnésium.....	34
Eau.....	39
	100

La fabrication des sels de potasse avec les minéraux salés de la région de la carnallite comprend :

- a. La préparation du chlorure de potassium ;
- b. — — sulfate de potassium ;
- c. La fabrication de la potasse (carbonate de potassium).

a. *Préparation du carbonate de potassium.* D'après le procédé primitif (breveté en 1861) de *A. Frank*, les sels de déblai sont soumis à une calcination dans un four à réverbère avec ou sans vapeur d'eau et ensuite lessivés avec de l'eau. Le chlorure de potassium est extrait de la lessive par évaporation et cristallisation. Ce procédé est basé sur les faits suivants : 1° la carnallite du sel de déblai se dédouble sous l'influence de l'eau en chlorure de potassium et en chlorure de magnésium, et 2° celui-ci par la calcination en présence de la vapeur d'eau se décompose en acide chlorhydrique qui se dégage et en magnésie qui reste. L'application en grand du procédé n'a cependant pas donné des résultats satisfaisants. Par la présence d'autres chlorures métalliques dans le sel de déblai (chlorure de sodium et tachydrite) la décomposition de la carnallite n'a lieu que partiellement et extrêmement lentement. En outre, la kiésérite du sel de déblai donne lieu à la formation d'une certaine quantité de schœnite, lequel sel double altère la pureté du chlorure de potassium obtenu. Enfin, avec le chlorure de potassium se trouve mélangé presque tout le chlorure de sodium, que renfermait le sel de déblai. *Grüneberg* a eu une heureuse idée en soumettant à une séparation mécanique les éléments du sel de déblai avant la mise en œuvre de celui-ci. Les phases principales de ce procédé sont les suivantes : le sel de déblai se compose essentiellement de trois sels :

la carnallite, avec une densité de.....	1,618
le sel marin, — de.....	2,200
la kiésérite, — de.....	2,517

Lorsque ce sel a été pulvérisé grossièrement et tamisé de manière à le partager en différentes sortes de grains d'égale grosseur, chaque sel peut d'après son poids spécifique être séparé dans des appareils comme ceux qui sont employés dans les mines pour la séparation du minerai de la gangue. Au lieu de se servir d'eau, qui dissoudrait les sels pendant la séparation, on emploie une solution saturée de chlorure de magnésium, que l'on obtient en grande quantité comme dernière eau mère et qui

n'exerce aucune influence sur les sels à séparer. La carnallite étant l'élément du sel de déblai spécifiquement le plus léger, forme après le dépôt la couche supérieure des sels séparés, le sel marin la couche moyenne et la kiésérite la couche inférieure. Les trois couches sont ensuite séparées avec précaution. La carnallite est employée pour la fabrication du chlorure de potassium. Le sel marin, la couche moyenne, est assez dépourvu de potasse pour qu'on puisse l'employer directement. Enfin la kiésérite, après avoir été dépouillée avec de l'eau froide du sel marin qui y adhérerait, sert pour la fabrication du sulfate de potassium qui sera décrite plus loin.

Pendant la plupart des fabriques de Stassfurt travaillent le sel de déblai tel qu'il sort de la mine et elles emploient le procédé suivant qui se compose de cinq opérations successives : 1° lixiviation de la carnallite avec une quantité d'eau chaude insuffisante pour la dissolution complète ; dans cette opération il ne se dissout que du chlorure de potassium et du chlorure de magnésium, tandis qu'il reste la plus grande partie du sel marin et du sulfate de magnésium ; 2° cristallisation du chlorure de potassium par refroidissement ; 3° évaporation et refroidissement de l'eau mère, opérations au moyen desquelles on obtient une deuxième cristallisation de chlorure de potassium ; 4° nouvelle évaporation et nouveau refroidissement qui donnent le sel double de chlorure de potassium et de chlorure de magnésium (carnallite artificielle), qui est travaillé exactement comme la carnallite naturelle ; 5° lavage, dessiccation et emballage du chlorure de potassium.

1° La carnallite est introduite dans des vases à lixiviation en fonte et arrosée avec les  $\frac{3}{4}$  de son poids de l'eau qui a servi au lavage du chlorure de potassium et qui contient beaucoup de sel marin et un peu de chlorure de potassium, puis on dirige dans le mélange au moyen d'un tube circulaire T (fig. 71) de la vapeur à 120°. Dans la fabrique de *Douglas*, qui emploie la carnallite moulue, les cuves contiennent 20 tonnes de cette substance (fig. 69, 70 et 71), elles sont munies d'un couvercle fermant hermétiquement et qui ne présente qu'une seule ouverture pour le dégagement de la vapeur en excès. Un arbre vertical en fer C muni de bras et mis en mouvement par une machine à vapeur traverse la cuve suivant son axe et imprime au sel un mouvement de rotation continu, qui dure environ trois heures ; au bout de ce temps on abandonne le tout au repos pendant trois heures. La solution est tout à fait saturée et marque 32° Baumé. Maintenant on ferme le robinet supérieur *r* et l'on ouvre l'inférieur *r'*, qui se trouve sur un tube *s* placé en dehors de l'appareil et recourbé par en haut. La vapeur, en comprimant la dissolution, pousse celle-ci dans le tube qui la conduit dans le vase à cristallisation. Le résidu qui forme à peu près le tiers de la carnallite est encore lessivé une ou deux fois avec de l'eau.

2° Les vases à cristallisation en tôle ou en bois, sont des boîtes à bords peu élevés ou des tonneaux de 1 mètr. 20 de diamètre et 1 mètr. 50 à

1 mètr. 90 de hauteur. Par un refroidissement lent le chlorure de potassium cristallise mélangé avec un peu de sel marin et fortement imprégné de chlorure de magnésium. Le sel qui se dépose sur les parois des vases est

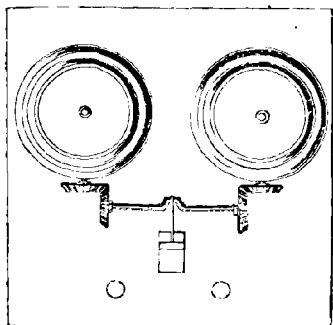


Fig. 69.

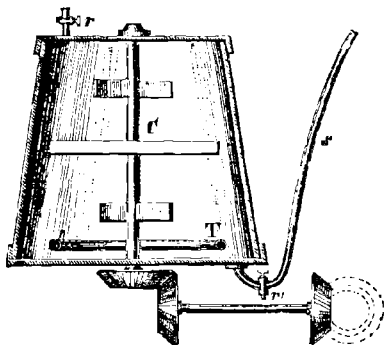


Fig. 70.

plus pur et contient plus de chlorure de potassium (environ 70 0/0) que celui qui cristallise sur le fond (lequel ne renferme que 55 0/0 de chlorure de potassium). Dans des vases peu profonds le refroidissement est plus rapide, le sel est plus fin, ce qui est avantageux pour l'emploi ultérieur, mais il est moins pur que celui qui s'est déposé en gros cristaux et il a besoin d'être lavé plus longuement et avec plus de soin. On emploie pour cela de l'eau pure qu'on laisse séjourner sur le sel pendant une heure et ensuite on fait sortir le liquide. Cette eau sert, comme il a été dit plus haut, pour le traitement de la carnallite. Le sel déposé sur les parois des vases en gros cristaux donne après un seul lavage un produit qui renferme 80 0/0 de chlorure de potassium ; le sel en cristaux fins doit être lavé deux ou trois fois. La plupart des fabriques livrent le produit avec une richesse de 80 0/0, quelques-unes peu nombreuses amènent la richesse jusqu'à 85 à 90 0/0.

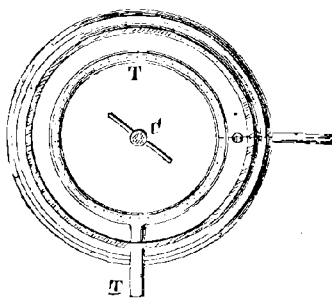


Fig. 71.

3° L'évaporation de l'eau mère première s'effectue dans des chaudières en fonte de différentes grandeurs. Comme pendant l'évaporation il se précipite une grande quantité de sel marin, qui pourrait adhérer au fond de la chaudière, on ne fait arriver la flamme que sur les parois latérales du vase (comme le montre la figure 73) et l'on agite continuellement afin que le sel ne se fixe pas sur les parois. Lorsque la liqueur a été évaporée à environ 2/3 de son volume, elle marque 33° Baumé. Alors on la fait cou-

ler dans les vases à cristallisation et l'on enlève de la chaudière le sel qui s'y est précipité. Celui-ci se compose de 60 à 65 0/0 de chlorure de sodium, de 6 0/0 de chlorure de potassium et de 30 0/0 de sulfate double de magnésium et de potassium, qui sous le nom *schænite* ou de *pikromérite* se trouve tout formé au-dessous des sels de Stassfurt. Il est employé comme engrais. Dans quelques fabriques on chauffe la chaudière à évaporation au moyen de la vapeur. Quatre tubes (fig. 72) sont établis dans la chaudière parallè-

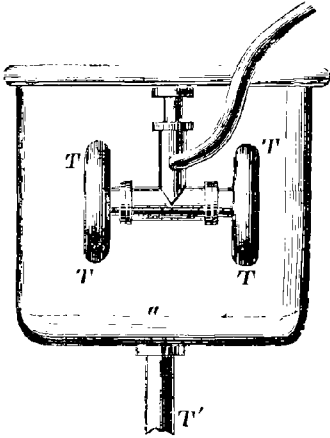


Fig. 72.

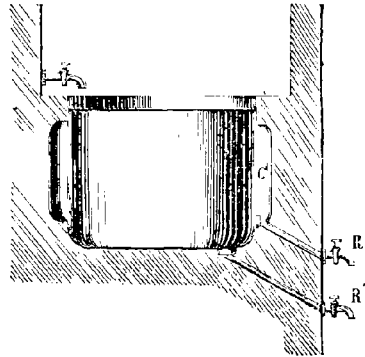


Fig. 73.

lement aux parois longitudinales et ils s'ouvrent ensuite dans l'espace *a* entre la chaudière et une chemise qui entoure celle-ci. La vapeur non employée se dégage par le tube *T'*. La concentration est plus rapide que dans le chauffage direct. La cristallisation de la deuxième lessive donne une nouvelle quantité de chlorure de potassium, qui ne contient que 50 à 60 0/0 de ce sel et exige deux ou trois lavages pour être amené à avoir une richesse de 80 0/0.

4° et 5°. L'eau mère deuxième est concentrée à 35° Baumé : il se précipite un mélange salin analogue à celui de la première concentration et que l'on réunit avec ce dernier. Ce mélange contient alors 10 0/0 de potasse et il est employé avec avantage comme engrais. Cette lessive concentrée ne donne plus maintenant par cristallisation de chlorure de potassium, mais de la carnallite artificielle, qui est traitée de la même manière que la naturelle, seulement à cause de la grande pureté de la substance l'opération est beaucoup plus simple et plus rapide. On en dissout environ trois tonnes à la fois dans l'eau bouillante, ce qui exige trois heures, on laisse reposer 12 heures, et l'on fait écouler dans les vases à cristallisation. Comme la carnallite artificielle ne contient que peu de sel marin, le chlorure de potassium se précipite beaucoup plus pur, et on peut par le lavage l'enrichir jusqu'à 85 à 90 0/0.

Le chlorure de potassium purifié par le lavage est desséché rapidement, soit dans un four à réverbère où il subit une légère calcination, soit sur des plaques métalliques formant le plancher d'une chambre, qui est chauffée par des tubes dans lesquels circule la flamme d'un feu de lignite. Après la dessiccation le sel est écrasé, tamisé et emballé dans des tonneaux de bois de sapin, qui en contiennent environ 500 kilogr. Ces tonneaux sont ensuite, dans la fabrique même, chargés sur des wagons du chemin de fer de Magdebourg et expédiés sur les différents marchés de l'Europe. Le chlorure de potassium du commerce, qui contient 80 à 86 0/0 KCl, est envoyé dans les fabriques de salpêtre, où on le transforme avec de l'azotate de sodium en azotate de potassium, soit dans les fabriques d'alun, ou bien on l'emploie pour la préparation du chromate ou du chlorate de potassium, ou enfin on le convertit en sulfate et en carbonate de potassium.

*b. Préparation du sulfate de potassium.* Le sulfate de potassium peut être préparé :

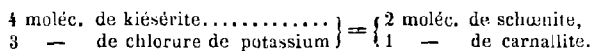
α. Avec le chlorure de potassium et l'acide sulfurique ;

β. Avec le chlorure de potassium et le fer sulfuré par le procédé de *Longmaid* (voyez : fabrication de la soude), et dans beaucoup de cas on l'obtient lors du grillage chlorurant des minerais, si l'on remplace par du chlorure de potassium le sel marin employé jusqu'ici ;

γ. Avec le chlorure de potassium et la kiésérite ;

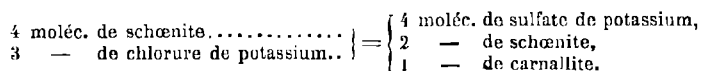
δ. Avec la kainite.

La transformation du chlorure de potassium en sulfate de potassium à l'aide du sel de Glauber, qui a été essayée plusieurs fois pour la préparation du sulfate de potassium, n'a pas donné, lorsqu'elle a été expérimentée en grand, des résultats suffisants pour la pratique, parce que les deux sels alcalins ont une tendance trop grande à se combiner pour donner naissance à un sel double. Les méthodes indiquées en α et en β ne peuvent être appliquées avec avantage que dans certaines conditions. Cependant en Angleterre on fabrique du sulfate de potassium avec le chlorure de potassium (des fabriques de kelp) et l'acide sulfurique. Cette opération se fait exactement de la même manière que la transformation du sel marin en sel de Glauber lors de la fabrication de la soude, et dans des appareils et des fours identiques. Les procédés indiqués en γ et en δ, qui consistent à préparer le sulfate de potassium avec l'acide sulfurique de la kiésérite ont une importance beaucoup plus grande que les méthodes précédentes. Le procédé imaginé par *H. Grüneberg* peut être résumé de la manière suivante : on commence par préparer simultanément de la schœnite (voyez page 208) et de la carnallite, et dans ce but on dissout à chaud du chlorure de potassium et de la kiésérite et on laisse cristalliser la dissolution :



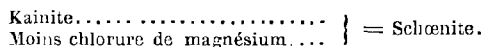
Les deux sels, la schœnite et la carnallite artificielle, sont séparés par

crystallisation et la première est décomposée par le chlorure de potassium :



Chacun des sels est séparé par cristallisation et le sulfate de potassium qui se sépare le premier est purifié par lavage avec de l'eau froide. On ne sait pas encore jusqu'à quel point on peut, par simple cristallisation et sans addition de chlorure de potassium, enrichir le sulfate de potassium préparé avec la schœnite. Mais il paraît certain que le sulfate de potassium destiné à la fabrication de la potasse (carbonate de potassium) peut sans inconvénient renfermer quelques centièmes de schœnite.

Depuis qu'on a découvert une grande quantité de *kainite* dans les salbandes supérieures des filons de sels de potasse de la région de la carnallite, on se sert aussi de ce minéral pour la préparation du sulfate de potassium. Dans ce but la *kainite* est traitée par l'eau, et par suite du déplacement du chlorure de magnésium elle est transformée en schœnite :



La schœnite est ensuite métamorphosée en sulfate de potassium au moyen du chlorure de potassium. Le sulfate de potassium est soit un produit intermédiaire pour la préparation du carbonate de potassium, soit un article de commerce pour la fabrication de l'alun ou enfin un des éléments les plus importants des engrais potassiques.

*c. Préparation du carbonate de potassium* (potasse minérale). De nombreuses méthodes ont été proposées pour transformer de la manière la plus avantageuse au point de vue industriel le sulfate de potassium et le chlorure de potassium en carbonate de potassium, mais elles n'ont pu être que partiellement mises en pratique. La seule méthode de préparation de la potasse minérale adoptée par la pratique est une imitation du procédé *Leblanc* pour la fabrication de la soude.

Le procédé *Leblanc*, appliqué pour la première fois (1865) par *H. Gröneberg* à la préparation de la potasse, n'a pas réussi partout, ainsi par exemple *Lunge* avance que dans une fabrique anglaise des expériences coûteuses et exécutées pendant plusieurs années dans le but d'appliquer le procédé *Leblanc* à la fabrication de la potasse ont conduit à des résultats négatifs. On ne put arriver à obtenir un produit utile qu'en employant une quantité considérable (allant jusqu'à la moitié) de perlasse d'Amérique. La véritable raison de la non-réussite de l'expérience n'est pas connue; Il paraît cependant que la potasse obtenue n'avait pas une assez belle apparence; il ne suffisait pas, comme pour la soude de simplement la calciner, mais il fallait la dissoudre, l'évaporer de nouveau et la calciner, et même répéter plusieurs fois ces opérations, ce qui naturellement devenait trop coûteux. Un tel procédé ne peut être suivi que pour la véritable po-

tasse purifiée (destinée aux fabricants de verre), qui alors serait préparée sur une grande échelle dans la même fabrique, mais seulement avec de la perlasse américaine. Il est probable que dans les expériences sur la préparation de la potasse artificielle d'après le procédé *Leblanc* il se produisit aussi cet inconvénient que *E. Kopp* a observé dans la grande fabrique de soude de Dieuze près Nancy en faisant des expériences analogues, inconvénient qui consiste dans la formation de cyanure de potassium et même cyanate de potassium, lesquels sont difficiles à éliminer.

A Kalk près de Cologne et à Stassfurt on prépare depuis plusieurs années, d'après le procédé *Leblanc*, de grandes quantités de potasse minérale d'excellente quantité. Jusqu'à présent les détails du procédé ont été tenus secrets. On sait que l'on calcine du sulfate de potassium (contenant de la schœnite) avec de la craie et du menu de houille et qu'on lessive la masse calcinée avec de l'eau : de la potasse minérale entre en dissolution et il reste du sulfure de calcium, duquel on extrait le soufre d'après le procédé de *Schaffner*. La présence d'une certaine quantité de schœnite ou de sulfate de magnésium dans le sulfate de potassium destiné à la fabrication de la potasse minérale est plutôt avantageuse que nuisible, parce que sous l'influence de la magnésie la potasse brute devient poreuse et plus légère et peut être lessivée plus complètement que la potasse brute préparée avec le sulfate de potassium pur.

**II. Préparation des sels de potasse avec le feldspath.** — La chimie analytique a montré que les espèces les plus répandues des minéraux qui entrent comme éléments dans les différentes roches constituent une source intarissable de potasse. La teneur en potasse de quelques-unes des roches et des fossiles les plus connus est la suivante : feldspath à base de potasse (orthose) et quelques fossiles riches en feldspath 10 à 16 0/0 ; mica 8 à 10 0/0 ; glauconite, phonolithe, trachyte 7 à 8 0/0 ; granulite et porphyre, schiste micacé 6 à 7 0/0 ; granite, syénite, gneiss 5 à 6 0/0 ; dolérite, basalte, kaolin, argile 1 à 2 0/0.

Avant la découverte des dépôts de potasse à Stassfurt, à Kafucz, etc., la question de l'extraction de la potasse du feldspath et des roches analogues fut dans l'industrie chimique continuellement à l'ordre du jour. Maintenant, en présence de l'industrie florissante des sels de potasse préparés avec la carnallite et la kainite, on comprend que la question de la potasse du feldspath se trouve renvoyée aux calendes grecques et que tous les procédés mis en avant ayant pour but l'extraction de la potasse du feldspath n'ont plus aujourd'hui qu'un intérêt purement historique. Le meilleur procédé indiqué pour la préparation des sels de potasse à l'aide du feldspath est celui de *Ward* (1857), dans lequel le fluor est employé pour la désagrégation du feldspath.

Ce procédé comprend les opérations suivantes : on mélange le feldspath moulu jusqu'à ce qu'il ait atteint la finesse du ciment de Portland avec du spath fluor finement pulvérisé (la quantité du fluor doit être équivalente à la proportion de potasse contenue dans la roche) et un mélange de craie

et d'hydrate de chaux et l'on fritte dans un four à plâtre, dans des cornues à gaz, des fours à ciment, etc. ; on lessive avec de l'eau la masse frittée, qui par suite de l'addition de la craie est poreuse et par conséquent facile à lessiver, et la potasse du feldspath entre en dissolution immédiatement à l'état de potasse caustique. Le résidu de la lixiviation donne après calcination et pulvérisation un ciment hydraulique.

III. **Extraction des sels de potasse de l'eau de la mer.** — L'extraction des sels de potasse de l'eau de la mer, notamment de l'eau de la Méditerranée, qui d'après une analyse d'*Usiglio* contient dans 10,000 parties 5,03 parties de potasse, s'effectue de la même manière que le traitement des eaux mères des salines de Schönebeck, de Dürrenberg, etc., traitement imaginé au commencement de ce siècle par *Hermann* de Schönebeck.

L'extraction des sels de potasse est opérée en grand sur les bords de la Méditerranée par la *Compagnie Merle* d'Alais (Gard). Le procédé de *Balard* et *Merle* actuellement usité et dans lequel on se sert du froid artificiel produit par l'appareil *Carré* fournit par mètre cube d'eau mère à 28° Baumé (correspondant à environ 73 mètres cubes d'eau de mer) :

40	—	kilogrammes de sulfate de sodium anhydre,
120	—	de sel marin raffiné,
10	—	de chlorure de potassium.

Il y a quelques années on refroidissait artificiellement l'eau mère concentrée à 28° Baumé (= une densité de 1,225), afin de la traiter pour chlorure de potassium, aujourd'hui on préfère laisser l'eau mère se concentrer elle-même dans les marais salants, où les trois sortes suivantes de sel se séparent successivement : *a*, le sel *premier*, qui se dépose dans l'eau mère concentrée à 32° Baumé (= une densité de 1,266), n'est que du sel marin impur ; *b*, le sel *deuxième*, qui se sépare entre 32° et 35° Baumé (= une densité de 1,266 à 1,299), se compose de parties égales de sel marin et de sulfate de magnésium et se nomme *sel mixte*, *c* ; le sel *troisième*, qui se dépose entre 35° et 37° Baumé (= une densité de 1,299 à 1,321), se nomme *sel d'été* ; il contient encore du sel marin et du sulfate de magnésium et aussi toute la potasse, qui s'y trouve en partie à l'état de schœnite, en partie à l'état de carnallite. Le sel *deuxième* (sel mixte) est immédiatement dissous, la dissolution est introduite dans la machine glace de *Carré*, où, par suite de l'échange des acides et des bases, du sulfate de sodium se dépose. Le sel *troisième* (sel d'été) est dissous dans l'eau bouillante ; par le refroidissement la moitié de la potasse se sépare sous forme de kainite ; de l'eau-mère, qui, outre la carnallite, contient encore du sel marin et du sulfate de magnésium, on extrait encore par refroidissement du sulfate de sodium et en évaporant le liquide et en le mélangeant avec le chlorure de magnésium provenant d'une opération antérieure on obtient toute la potasse sous forme de carnallite, qui,



dissoute comme on le sait, se dédouble en ses deux éléments, le chlorure de potassium et le chlorure de magnésium.

De cette manière on est parvenu à extraire de la potasse contenue dans l'eau mère 45 0/0 sous forme de chlorure de potassium et 55 0/0 sous forme de schœnite. Celle-ci est transformée par la *Compagnie Merle* en sulfate et en carbonate de potassium.

**IV. Extraction des sels de potasse de la cendre des végétaux.**

— Lorsqu'on brûle une plante ou quelque partie de celle-ci, il reste un résidu incombustible auquel on donne le nom de *cendre*. Ce résidu contient les éléments inorganiques que ces plantes ont enlevés au sol pendant leur végétation. Il se compose de potasse, de petites quantités de soude, de lithine et de rubidine, de chaux, de magnésie, d'un peu de protoxyde de fer et de protoxyde de manganèse combinés avec les acides phosphorique, sulfurique et silicique, le chlore, l'iode, le brome, le fluor et l'acide carbonique. Les combinaisons qui se rencontrent dans la cendre ne sont pas en général les mêmes que celles qui se trouvent dans les plantes; la haute température nécessaire pour l'incinération décompose les combinaisons existantes et en forme de nouvelles. La quantité et les propriétés de la cendre ne sont pas les mêmes pour toutes les plantes; tandis que celles qui croissent sur les bords de la mer et dans la mer même contiennent principalement de la soude, celles de l'intérieur des terres sont surtout riches en potasse; non-seulement la quantité de la cendre est différente chez les différentes plantes, mais encore les différentes parties d'une même plante en fournissent des quantités différentes. Les plantes et les parties de plantes les plus riches en séve donnent en général le plus de cendre, les herbes en fournissent de plus grandes quantités que les arbrisseaux, ces derniers plus que les arbres, les feuilles, et l'écorce des arbres plus que le tronc. Il est évident que la quantité des éléments minéraux solubles dans la séve et par conséquent la proportion des sels alcalins doit atteindre son maximum dans les parties les plus riches en séve.

*Böttinger* a trouvé dans la cendre du bois de hêtre :

21,27 0/0 d'éléments solubles,  
78,73 — insolubles.

Les éléments solubles étaient les suivants :

Carbonate de potassium.....	15,40 0/0
Sulfate de potassium.....	2,27
Carbonate de sodium.....	3,40
Chlorure de sodium.....	0,20
	21,27 0/0

La valeur d'une cendre considérée comme matière première de la fabrication de la potasse est déterminée principalement par sa teneur en carbonate de potassium. Les bois et les végétaux suivants donnent en

210 MATIÈRES BRUTES ET PRODUITS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE.

moyenne pour 1000 parties les quantités suivantes de carbonate potassique :

Sapin.....	0,45	Ecorce de hêtre.....	6,00
Peuplier.....	0,75	Fougère.....	6,26
Hêtre.....	1,45	Tige de maïs.....	17,50
Chêne.....	1,53	Tige de haricots.....	20,00
Buis.....	2,26	Tige de soleil.....	20,00
Saule.....	2,85	Ortie.....	25,03
Orme.....	3,90	Vesce.....	27,50
Paille de froment.....	3,90	Chardon.....	35,37
Écorce de branches de chêne....	4,20	Tige sèche d'orge avant la flo-	
Eriophore.....	5,00	raison.....	47,00
Jonc.....	5,08	Absinthe.....	73,00
Vigne.....	5,50	Fumeterre.....	79,00
Paille d'orge.....	5,80		

D'après *Höss*, les quantités de cendre et de potasse sont fournies par 1000 parties des bois et des plantes suivantes :

	Cendre.	Potasse.		Cendre.	Potasse.
Bois de sapin.....	3,40	0,45	Bois de saule.....	28,0	2,85
— de hêtre.....	5,8	1,27	Vigne.....	34,0	5,50
— de frêne.....	12,2	0,74	Fougère.....	36,4	4,25
— de chêne.....	13,5	1,50	Absinthe.....	97,4	73,00
— d'orme.....	25,5	3,90	Fumeterre.....	219,0	79,93

L'extraction de la potasse de la cendre des végétaux comprend les trois opérations principales suivantes :

- a. Lixiviation de la cendre ;
- b. Evaporation de la lessive brute ;
- c. Calcination de la potasse brute ;

En ce qui concerne la méthode à suivre pour la combustion des végétaux employés pour la fabrication de la potasse, on doit donner la préférence à celle dans laquelle on a soin que la combustion n'ait lieu que lentement, car, lorsque le tirage est trop fort et le feu trop vif, une partie de la cendre est entraînée mécaniquement, une autre portion est volatilisée par suite de la réduction des alcalis à l'état métallique, il ne reste aucune particule de charbon non brûlé et on ne peut enlever à la cendre aucun sel de potasse, dernier inconvénient qui se produit facilement lorsque la cendre a été préparée sur un sol humide. La cendre obtenue dans les forêts par combustion des arbres et des arbrisseaux se nomme *cendre de forêt*, la cendre que l'on retire comme produit accessoire des appareils de chauffage porte le nom de *cendre de foyer*. La cendre de forêt peut être falsifiée avec de la cendre déjà lessivée (charrée), elle peut en outre contenir de la cendre de tourbe, de la cendre de lignite et de la cendre de houille. On peut de la manière suivante déterminer approximativement la richesse de la cendre en sels solubles : on lessive une quantité déterminée de la substance avec une quantité pesée d'eau bouillante et après la lixiviation on détermine

le poids spécifique du liquide avec un aréomètre. Plus le poids spécifique de la lessive est élevé, plus en général est grande la richesse de la cendre en sels solubles. La cendre de forêt était autrefois transformée en une pâte avec de l'eau ou de la lessive, puis desséchée et calcinée ; cette opération s'exécutait le plus ordinairement dans la forêt même par des ouvriers particuliers (les faiseurs de cendre), et la cendre était livrée dans cet état aux fabricants de potasse, qui ensuite la purifiaient. C'est ainsi qu'est obtenu l'*okras* (*salin, potasse brute*), produit intermédiaire entre la cendre brute et la potasse, que l'on prépare dans la Prusse orientale aux environs de Dantzig et en Suède.

a. La *lixiviation de la cendre* a pour but de séparer des sels insolubles dans l'eau ceux qui s'y dissolvent et qui forment environ 25 à 30 0/0 du poids total. Cette opération s'effectue dans des cuves de bois ayant la forme d'un cône tronqué renversé et dans lesquelles se trouve au-dessus du fond proprement dit un deuxième fond percé de trous, reposant sur une croix de bois et couvert de paille. Ces cuves reposent les unes à côté des autres sur échafaudage et chacune est munie d'une cannelle à sa partie inférieure, afin de pouvoir faire écouler la lessive. Au-dessous de chaque cuve se trouve un vase en partie enfoui dans la terre, qui sert pour recueillir la lessive brute au sortir de la cuve. La cendre à lessiver débarrassée par le tamisage de la plus grande partie des particules de charbon est humectée avec de l'eau froide dans une caisse particulière, puis brassée avec une pelle et abandonnée à elle-même pendant 24 heures. En humectant la cendre et en l'abandonnant à elle-même à l'état humide, on a pour but non-seulement de faciliter la lixiviation ultérieure, mais encore d'augmenter la quantité de la potasse, parce que, pendant que la cendre est en contact avec l'eau, le silicate de potassium qu'elle renferme est transformé en carbonate de potassium et en acide silicique sous l'influence de l'acide carbonique de l'air. Lorsque la cendre est suffisamment imprégnée d'eau, on en charge les cuves et on l'y tasse fortement. Après avoir aplani la surface supérieure, on verse de l'eau froide jusqu'à ce que la lessive commence à s'écouler par la cannelle. La lessive qui coule la première dans le bassin de réception contient ordinairement environ 30 0/0 de sels solubles. Lorsque sa richesse ne s'élève plus qu'à 40 0/0, on continue la lixiviation avec de l'eau bouillante tant qu'il se dissout encore quelque chose. On fait passer les lessives faibles à travers de nouvelles cuves, afin que tous les liquides aient une richesse saline de 20 à 25 0/0. Bien que par la lixiviation à l'eau bouillante le sulfate de potassium de la cendre soit aussi dissous et incorporé à la potasse, on préfère cependant cette manière de faire parce qu'on augmente ainsi le poids du produit et que pour certains usages la potasse du sulfate de potassium exerce aussi une action utile.

Le résidu qui reste dans la cuve (*cendre de savonnier*) après la lixiviation offre une certaine valeur comme engrais à cause du phosphate de calcium qu'il renferme. On l'emploie en outre pour la fabrication du verre

vert à bouteilles, ainsi que dans les fabriques de salpêtre pour la construction des salpêtrières.

*b. Évaporation de la lessive.* La lessive obtenue par lixiviation de la cendre de bois est colorée en brun foncé, parce que le carbonate de potassium dissout, en prenant une couleur brune, la substance humique des fragments de bois qui ne sont qu'incomplètement carbonisés. L'évaporation de la lessive s'effectue dans des chaudières de tôle à bords peu élevés dans lesquelles on ajoute continuellement de la lessive fraîche, jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé sur le liquide (*la lessive cuite*) se solidifie en prenant la forme cristalline. Lorsque ce moment est arrivé, on modère le feu ; il se dépose sur les parois de la chaudière une croûte cristalline, qui s'accroît, jusqu'à ce qu'enfin toute la lessive soit transformée en une masse cristalline sèche, qu'après le refroidissement on enlève de la chaudière en la brisant à l'aide d'un marteau et d'un ciseau. La potasse ainsi obtenue porte le nom de *potasse brute*, de *fluc*, de *salin* ou de *potasse cassée* ; elle se présente sous forme d'une masse colorée en brun foncé et elle contient environ 6 0/0 d'eau. Cette méthode d'évaporation offre un inconvénient : à mesure que la couche saline augmente d'épaisseur sur le fond de la chaudière dans laquelle s'effectue l'opération, celui-ci est chauffé plus fortement que la partie supérieure, ce qui peut le brûler ou occasionner une explosion ; en brisant la masse saline avec le ciseau, il est en outre facile d'endommager la chaudière. C'est pourquoi on emploie aussi la méthode d'évaporation suivante : on fait bouillir la lessive dans la chaudière en y faisant arriver continuellement du liquide frais, jusqu'à ce que le sel commence à se séparer ; on cesse alors l'addition de la lessive fraîche et l'on porte à sec le contenu de la chaudière en l'agitant continuellement avec un ringard. Cette agitation favorise la dessiccation et empêche le dépôt de la potasse sur les parois du vase. La potasse reste sous forme d'une poudre brune, qui contient environ 12 0/0 d'eau. La potassa ainsi obtenue est désignée sous le nom de *potasse brassée*, pour la distinguer de la potasse cassée. Dans quelques fabriques on sépare du carbonate de potassium la plus grande partie du sulfate de potassium contenu dans la lessive : dans ce but on laisse refroidir dans des cuves de bois, en l'agitant fréquemment, la lessive évaporée à une certaine consistance, consistance à laquelle aucune particule de carbonate de potassium ne doit se séparer sous forme cristalline. La plus grande portion du sulfate de potassium se dépose en cristaux. Le liquide qui surnage est décanté et évaporé à sec. Cependant il arrive fréquemment qu'on ne sépare la potasse du sulfate qu'au moment de son emploi ; c'est ce qui a lieu par exemple dans les fabriques de prussiate de potasse. Le sulfate de potassium séparé est employé pour la préparation de l'alun de potasse ou pour la fabrication du verre.

*c. La calcination de la potasse brute* a pour but de déshydrater cette substance et de détruire les matières organiques qui la colorent. Autrefois on effectuait la calcination dans des pots de fer [d'où le nom de po-

tasse ou cendre (*ashe* de pot.] ; maintenant elle s'effectue généralement dans des fours particuliers (fig. 74), qui diffèrent des autres fours à réverbère parce qu'ils sont munis d'un double foyer. Ordinairement deux fourneaux de ce genre sont placés l'un à côté de l'autre. Les flammes des deux

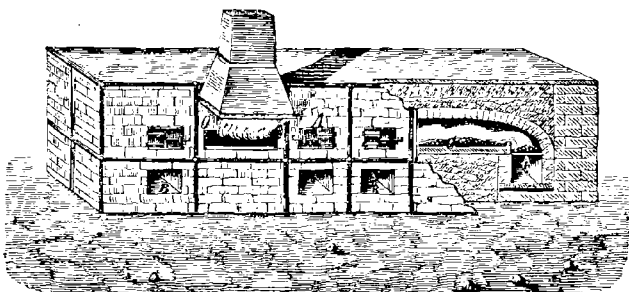


Fig. 74.

foyers (dont la section de l'un A est représentée fig. 74) se rendent dans la partie moyenne et de là vont, en passant par l'ouverture *o*, dans la cheminée K placée devant le four. Le chauffage se fait au bois. Entre les deux ponts de chauffe se trouve un espace *c* (*sole de calcination*) de 1 mètre à 1 mètre. 30 de large.

Le chauffage du four à calciner exige beaucoup de combustible ; c'est pourquoi dans les fabriques de potasse on ne commence la calcination que lorsqu'on a une très-grande quantité de potasse brute, ce qui permet de procéder à la calcination pendant longtemps et d'une manière continue. On chauffe d'abord convenablement le four, ce qui exige environ 5 à 6 heures. Il faut commencer par chauffer modérément et le four est suffisamment chaud lorsqu'on n'observe plus de taches brunes sur la voûte ; le four ayant atteint ce degré de chaleur, la vapeur d'eau qui s'y forme par suite de la combustion du bois ne peut plus se condenser. Lorsque le four est convenablement chauffé, on commence à y introduire la potasse cassée en morceaux gros comme un œuf de poule. Avec un four qui contient 150 kilogr. de potasse brute on procède de la manière suivante : on partage d'abord chaque quantité de 50 kilogr. en trois parties égales, avec une pelle de fer on en introduit le tiers dans le four en le plaçant presque tout à fait en avant de la sole ; on dispose la substance de façon à ce qu'elle forme une couche transversale et que, les deux autres tiers ayant été introduits de la même manière, le tiers le plus antérieur de la surface de la sole soit seul couvert par la potasse. Au bout de quelques minutes on introduit le deuxième, puis le troisième tiers des 50 kilogr. de potasse brute. Lorsque le tiers le plus antérieur de la surface de la sole a été ainsi recouvert de potasse, on dispose de la même manière 50 nouveaux kilogr. de substance et l'on fait de même pour les 50 autres kilogr., de telle sorte que la sole tout entière se trouve couverte d'une cou-

che uniforme de potasse. En continuant à chauffer modérément, la potasse commence à écumer et l'eau qu'elle renferme se dégage. En brassant la masse avec un ringard de fer, on tâche de l'empêcher d'adhérer à la sole et de favoriser la déshydratation. Au bout d'environ une heure la potasse est déshydratée, à ce moment le feu l'attaque, elle noircit d'abord par suite de la combustion des matières organiques, mais les parties charbonneuses venant à brûler, elle devient de plus en plus claire, jusqu'à ce que sa surface soit d'un blanc brillant. Maintenant on la retourne avec une pelle : on porte la portion antérieure au fond du four et on amène la postérieure en avant. Il faut régler la chaleur avec soin afin d'empêcher l'action du carbonate de potassium sur les silicates de la sole et la fusion de la potasse. La calcination et le brassage sont continués, jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé sur la masse n'offre plus de point noir même à l'intérieur. La potasse calcinée est retirée du four avec un crochet de fer, et on la laisse refroidir sur un espace pavé avec des briques, la *sole de refroidissement*, qui se trouve en avant du four.

Aux États-Unis et au Canada on prépare les espèces de potasses désignées sur les marchés d'Europe sous le nom de *potasses d'Amérique*, parmi lesquelles on doit distinguer trois produits différents : 1° la *potasse* que l'on prépare de la même manière qu'en Europe ; 2° la *perlasse* que l'on obtient en lessivant la potasse avec de l'eau, laissant reposer la lessive, évaporant à sec et calcinant la masse saline blanche qui reste comme résidu ; 3° la *potasse rouge d'Amérique* est un mélange de carbonate de potassium (non calciné) et de potasse caustique que l'on prépare en rendant la lessive en partie caustique en y ajoutant de la chaux caustique avant l'évaporation et évaporant la liqueur à siccité. Elle se rencontre dans le commerce sous forme de fragments de 6 à 18 centimètres d'épaisseur ; comme la sonde caustique, elle est dure comme de la pierre et colorée en rouge par de l'oxyde de fer. Elle contient jusqu'à 50 0/0 d'hydrate de potasse.

La composition de la potasse du commerce est assez variable, comme le montrent les analyses suivantes :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Carbonate de potassium...	78,0	74,1	71,4	68,0	69,9	38,6	49,0	50,84
— de sodium.....	—	3,0	2,3	5,8	3,1	4,2	—	12,14
Sulfate de potassium.....	17,0	13,5	14,4	15,3	14,1	33,8	40,5	17,44
Chlorure de potassium....	3,0	0,9	3,6	8,1	2,1	9,1	10,0	5,80
Eau.....	—	7,2	4,5	—	8,8	5,3	—	10,18
Résidu insoluble.....	0,2	0,1	2,7	2,3	2,3	3,8	—	3,60

1, de Kasan, par *Hermann* ; 2, de Toscane ; 3 et 4, de l'Amérique du Nord (4, elle était de couleur rougeâtre) ; 2, 3 et 4, analysées par *Pésier* ; 5, de Russie ; 6, des Vosges (3 et 6 analysées par *Pésier*) ; 7, d'Helmstedt dans le duché de Brunswick par *Limpricht* ; 8, de Russie, par *Bastelaer*.

La potasse calcinée est soit blanche, soit gris-perle, jaunâtre, rougeâtre ou bleuâtre ; la couleur rougeâtre est occasionnée par la présence

de l'oxyde de fer, la couleur bleuâtre par une petite quantité de manganate de potassium. Elle se présente sous forme d'une masse saline dure, mais légère, poreuse et non cristalline, qui ne se dissout jamais complètement dans l'eau.

Autrefois on préparait de grandes quantités de potasse avec les *résidus de vin*. Le vin contient du bitartrate de potassium. Dans les pays où le vin est distillé pour l'extraction de l'alcool, ce bitartrate de potassium reste dans la chaudière mélangé avec d'autres corps sous forme de *vinasse*. On desséchait ces résidus et on les carbonisait, puis on calcinait le résidu afin d'en obtenir une potasse très-recherchée. Un hectolitre de vinasse donnait en moyenne 1 kilogr. de carbonate de potassium. La quantité de la potasse ainsi préparée était considérable, car dans les 49 départements français produisant du vin on obtient annuellement 9 à 10 millions d'hectolitres de vinasse, qui maintenant sont transformés en crème de tartre, glycérine et acide tartrique.

**V. Préparation de la potasse au moyen des vinasses de betteraves.** — Aux espèces de potasses que l'on obtient par incinération des végétaux se rattache une nouvelle sorte, dont la fabrication a acquis une grande importance agronomique. Nous voulons parler de la potasse extraite des betteraves à sucre, qui a été préparée pour la première fois en France par *Dubrunfaut*. Dans le Zollverein sa fabrication a été introduite en 1840 par *H. Varnhagen* de Mucrène dans la Saxe prussienne.

Parmi les plantes qui, lorsqu'on les brûle, donnent une cendre riche en potasse, la betterave à sucre occupe le premier rang. Dès les dix premières années de ce siècle, lorsque l'industrie du sucre de betteraves commençait à prendre racine, un agronome français, *Mathieu de Dombasle*, désignait la betterave comme une plante digne de la plus grande attention au point de vue de la production des sels de potasse. Il chercha même à employer la betterave à la production simultanée du sucre et de la potasse, et dans ce but il prescrivait d'effeuiller la plante sur pied et de transformer par combustion les feuilles en potasse. L'expérience lui avait appris que 100 kilogr. de feuilles sèches de betteraves laissent 10 kilog. 1/2 de cendre, desquels on peut extraire 5,1 kilogr. de potasse. Mais la pratique montra promptement que l'opinion de *Dombasle* était erronée. L'effeuillage ne put s'accorder avec la production de betteraves riches en sucre et l'extraction des sels de potasse tomba dans l'oubli. Vers 1838, *Dubrunfaut* reprit la question. Après avoir démontré par l'expérience que tous les sels de potasse que les betteraves absorbent pendant la végétation passent dans le suc, et qu'après la séparation de la plus grande partie du sucre, ils se concentrent dans la *mélasse*, il chercha à utiliser celle-ci : dans ce but il transformait en alcool le sucre renfermé dans cette matière qu'il laissait fermenter et, après avoir séparé l'alcool par distillation, il desséchait le résidu riche en sels ou *vinasse*; il transformait la masse sèche en *charbon de vinasse* en la carboni-

sant et enfin, en calcinant celui-ci et en raffinant la masse saline restée comme résidu, il préparait du carbonate de potassium ou d'autres sels de la même base. A partir de ce moment, l'extraction de la potasse du charbon des vinasses provenant des distilleries de mélasses devint une branche d'industrie florissante. En 1865, la quantité produite s'éleva au chiffre énorme de 12 millions de kilogr., qui se répartissent de la manière suivante :

France.....	4,800,000 kilogr.
Zollverein.....	4,300,000 —
Autriche.....	1,900,000 —
Belgique.....	1,000,000 —
	12,000,000 kilogr.

En 1862, au moment de l'exposition de Londres, l'extraction de la potasse des mélasses de betteraves pouvait encore être qualifiée d'irrationnelle, « parce qu'il est plus raisonnable de restituer aux terres à betteraves les sels de potasse de la mélasse, que de les faire passer dans le commerce, » mais aujourd'hui la position est tout à fait changée. C'est avec raison que le fabricant de sucre de betteraves vend les sels de potasse de la mélasse et qu'il rend à la terre sous forme de sels de Stassfurt, qui lui coûtent peu cher, ce qui a été enlevé à celle-ci par la végétation des betteraves. En faisant passer la préparation de potasse à travers l'organisme de la betterave, il se produit dans le sens technologique un perfectionnement, c'est-à-dire une augmentation de valeur.

La mélasse des betteraves telle qu'elle arrive des fabriques de sucre dans les distilleries, pour y être transformée en alcool et en charbon de vinasse, se compose pour 100 parties des substances suivantes :

	BRUNNER.	FRICKE.	LANGÉ.	HEIDENPRIEM.	
Eau.....	15,2	18,0	18,5	19,0	19,7
Sucre.....	49,0	48,0	50,7	46,9	49,8
Sels et substances organiques....	35,8	34,0	30,8	34,1	30,5

Les analyses suivantes de *Heidenpriem* donnent une idée de la composition de la cendre des mélasses :

	1.	2.	3.
Soude.....	51,72	47,67	50,38
Potasse.....	8,00	11,43	8,29
Chaux.....	5,04	3,60	3,12
Magnésie.....	0,18	0,10	0,10
Acide carbonique.....	28,90	27,94	28,70

De l'acide phosphorique, de l'acide silicique, du chlore, de l'oxyde de fer, etc., complètent ce qui manque à 100. La proportion de la cendre s'élève à 40 ou 42 0/0. D'après *Dubrunfaut*, le degré alcalimétrique des mélasses de betteraves est assez constant. La cendre de 100 gr. de mélasse neutralise en moyenne 7 gr. d'acide sulfurique (H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>).



Le traitement de la mélasse s'effectue maintenant de la manière suivante : la mélasse est d'abord réduite à 8° ou 11° Baumé avec de l'eau ou mieux avec de la vinasse et ensuite mélangée avec 0,5 à 1,5 0/0 d'un acide minéral pur. Cette dernière addition a pour but non-seulement de détruire la propriété alcaline de la mélasse, mais encore de transformer le sucre de canne dextrogyre non fermentescible en sucre lévogyre fermentescible. Autrefois on employait l'acide sulfurique, mais sur la recommandation de A. Wurtz on se sert maintenant généralement d'acide chlorhydrique. On évite de cette façon les inconvénients résultant de la formation des sulfures alcalins aux dépens des sulfates qui se trouvent en présence des matières organiques contenues dans la mélasse. Mais d'un autre côté l'emploi de l'acide chlorhydrique rend plus difficile la séparation des sels de la vinasse, parce que les chlorures qui se forment dans ce cas sont plus facilement solubles que les sulfates. On laisse fermenter la mélasse mélangée avec l'acide chlorhydrique et additionnée de levûre, et lorsque la fermentation est terminée, on distille l'alcool. La vinasse restée dans la chaudière est un liquide peu épais marquant environ 4° Baumé et qui contient, outre le ferment non décomposé, des sels ammoniacaux et d'autres matières organiques, tous les sels minéraux du suc de betterave. La plus grande partie de la potasse s'y trouve à l'état de nitrate, bien qu'une portion de l'acide nitrique se dégage pendant la fermentation de la mélasse acidifiée avec l'acide chlorhydrique, ce qui donne lieu à la formation de vapeurs rouges dans le local où s'effectue la fermentation. *Evrard* propose d'extraire directement par cristallisation le salpêtre de la mélasse de betterave évaporée et de le purifier par turbinage.

L'acide de la vinasse est neutralisé avec du carbonate de calcium et le liquide est ensuite évaporé dans des chaudières à bords peu élevés. L'appareil usité pour l'évaporation de la vinasse se compose d'un foyer et d'une chaudière ayant une longueur totale de 20 m. 30. Cette dernière est partagée en deux parties, dont l'une plus grande et de 14 m. 30 de long constitue la chaudière à évaporation proprement dite; l'autre partie est le four à calciner dont la longueur est égale à 6 mètres. Elles ont toutes deux dans toute leur étendue et inférieurement une largeur de 1 m. 60, qui supérieurement est égale à 2 mètres et la hauteur de la chaudière est de 34 centimètres; la voûte s'élève par-dessus à une hauteur de 60 centimètres; elle est construite avec des briques réfractaires. Le foyer a une largeur de 1 m. 30 et la surface de la grille est égale à 3 mq. 3. L'évaporation a lieu par chauffage supérieur. La flamme et les gaz du foyer passent d'abord par-dessus le pont de chauffe, et se dirigent ensuite au-dessus de la chaudière qu'ils suivent dans toute sa longueur. La chaudière à calcination est construite tout près du foyer, et par derrière celle-ci se trouve la chaudière à évaporation, qui est en communication directe avec la cheminée, de telle sorte que les vapeurs passent immédiatement dans cette dernière. Les vinasses extraites de l'alambic, après que la distillation est terminée, sont d'abord rassemblées dans une

citerne. Une pompe les amène ensuite dans un réservoir placé au-dessus de la chaudière évaporatoire non loin de la partie postérieure de celle-ci, et de ce réservoir elles tombent sous forme d'un courant continu dans la chaudière à évaporation. Au début de l'opération les deux chaudières sont remplies avec la vinasse ; plus tard la lessive concentrée dans la chaudière à évaporation est amenée, à mesure que cela est nécessaire, dans la chaudière à calcination, où elle est enfin évaporée à sec. La chaudière à calcination est vidée tous les jours une fois, et l'on produit en moyenne par jour une quantité de 250 à 275 kilogr. de charbon de vinasse.

La composition approximative du charbon de mélasse est représentée par les chiffres suivants :

Eléments insolubles dans l'eau.....	23,00 0/0
Sulfate de potassium.....	10,07
Chlorure de potassium.....	11,61
Carbonate de potassium.....	31,40
— de sodium.....	23,26
Silice et hyposulfite de sodium.....	traces.
	99,34

Dans la plupart des distilleries de mélasse de la Confédération du Nord le charbon de vinasse est livré aux fabriques de salpêtre, dans d'autres distilleries, notamment dans celles de Belgique et de France, on calcine le charbon, on le lessive et par cristallisation on sépare les sels les uns des autres. Dans ce but on évapore la vinasse dans des chaudières jusqu'à 38 ou 40° Baumé (= un poids spécifique de 1,33 à 1,35) ; on carbonise la vinasse concentrée et on la calcine dans un four construit comme le représente la figure ci-jointe (fig. 75). La vinasse évaporée arrive d'abord

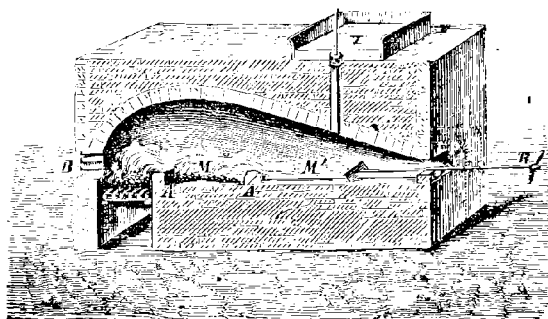


Fig. 75.

dans le réservoir V, duquel on peut la faire écouler dans le four. Le four est divisé en trois sections comme un four à sulfate de sodium. Sur la grille G, la première section, on place du combustible ; dans la deuxième section M (où s'effectue la calcination) la masse sèche, qui se forme dans la troisième section M' par l'évaporation de la vinasse. Une porte corres-

pond à chacune de ces sections, une autre porte est également pratiquée en P sur l'autre face du four. L'air nécessaire pour la calcination arrive en partie par la grille G, en partie par les ouvertures B du mur d'avant du foyer. Comme on l'a déjà fait remarquer plus haut, la vinasse évaporée à 38 ou 40° arrive dans la section M' jouant le rôle de chaudière évaporatoire et séparée de M par le pont A'. Par l'action de la chaleur elle devient bientôt épaisse et pâteuse, et, en la brassant avec soin avec le râble R, on cherche à éviter l'agglomération de la masse. Lorsque la masse saline a été desséchée, on la fait passer à l'aide d'une pelle au-dessus de A' pour la faire tomber dans la section M où doit s'opérer la calcination, et l'on fait couler de nouvelle vinasse dans la chaudière M'. La masse saline arrivée en M s'enflamme aussitôt et elle dégage des vapeurs d'une odeur repoussante. La calcination est d'ailleurs considérablement facilitée tant par le nitrate de potasse contenu dans la masse saline que par le courant d'air qui arrive par les ouvertures B. La température doit du reste ne pas être trop élevée, parce que sans cela les sels fondent en une masse compacte difficile à lessiver et le sulfate de potassium serait transformé en sulfure de potassium, dont on ne pourrait ensuite débarrasser la potasse.

Le charbon de vinasse *calciné* ou *salin*, tel qu'il est extrait du four, contient de 10 à 25 0/0 de substances insolubles (carbonate de calcium, charbon et phosphate de calcium) et 3 ou 4 0/0 d'humidité; le reste se compose de carbonate de potassium, de carbonate de sodium, de sulfate, de chlorure de potassium et quelquefois aussi de quantités notables de cyanure de potassium. La proportion de la potasse comparée à celle de la soude n'est pas constante, elle dépend de la qualité du sol dans lequel les betteraves ont végété. En France, on a observé que la potasse de mélasse du département du Nord est moins riche en potasse que celle des départements de l'Oise et de la Somme. Mais on peut généralement admettre que le salin renferme en moyenne :

7 à 12 0/0	de sulfate de potassium,
18 à 20	de carbonate de sodium,
17 à 22	de chlorure de potassium,
30 à 35	de carbonate de potassium.

Les analyses complètes qui suivent donnent une idée de la composition du charbon de vinasse calciné :

	a.	b.	c.	d.
Eau et substances insolubles. . . . .	26,22	19,82	17,47	13,36
Sulfate de potassium. . . . .	12,95	9,88	2,55	3,22
Chlorure de potassium . . . . .	15,87	27,59	18,45	16,62
— de rubidium. . . . .	0,13	0,15	0,18	0,21
Carbonate de sodium. . . . .	25,52	19,66	19,22	16,54
— de potassium. . . . .	23,40	29,90	42,13	50,05
	100,00	100,00	100,00	100,00

Les sels solubles du charbon de vinasse calciné sont séparés les uns

des autres par le *procédé de raffinage* indiqué par *Kuhlmann*. La masse saline est d'abord moulue à l'aide de rouleaux cannelés, puis versée dans des cuves à lixiviation, qui peuvent contenir chacune 1,320 kilogr. de matière. La lixiviation a lieu méthodiquement, exactement comme dans les fabriques de soude. La lessive qui s'écoule des cuves a une densité de 1,229 (= 27° Baumé). Le résidu est employé comme engrais. La lessive est amenée dans un grand réservoir d'une capacité de 210 hectol. et ensuite concentrée à 1,26 (= 30° Baumé) par de la chaleur perdue. A ce degré de concentration la lessive, en se refroidissant, laisse déposer une grande partie du sulfate de potassium, que l'on retire du liquide, qu'on laisse dessécher et que par des lavages on débarrasse le plus possible de l'eau mère qui y adhère. Ce sel contient 80 0/0 de sulfate de potassium, du carbonate de potassium et des matières organiques, et on le transforme en carbonate de potassium par le procédé *Leblanc*.

La lessive à 30° Baumé est maintenant évaporée à 42° Baumé (= 1,408) dans des chaudières de la capacité de 90 hectol. avec de la vapeur à trois atmosphères. Il se sépare alors un mélange de carbonate de sodium et de sulfate de potassium, qui marque souvent 30° alcalimétriques. La lessive est maintenant amenée dans des cristallisoirs, où on la laisse refroidir à une température qui ne doit pas dépasser 30° cent. Pendant le refroidissement, du chlorure de potassium cristallise (90 0/0 de chlorure de potassium et quelques centièmes de carbonate de sodium correspondant à 3 ou 5 degrés alcalimétriques). Si par manque d'attention la température des cristallisoirs descendait au-dessous de 30° cent., les cristaux de chlorure de potassium se recouvriraient de carbonate de soude, ce qui, on le comprend, doit être évité avec le plus grand soin. Le liquide, qui maintenant a une densité de 42° Baumé et une température de 30° cent., est évaporé dans de grandes chaudières de la capacité de 20 hectol.

en hiver, à 48° Baumé (= une densité de 1,494),  
en été, à 49° — (= — de 1,51).

Pendant cette opération, du carbonate de sodium se précipite en grande quantité; les premières portions marquent 82° alcalimétriques, mais plus tard la pureté du sel s'abaisse jusqu'à 50°

Après la séparation du carbonate de sodium, on amène la lessive dans de petits cristallisoirs de la capacité de 2 hectol. 1/2, où l'on abandonne le liquide à lui-même. Chaque vase fournit à peu près 130 kilogr. de cristaux de composition variable, mais dont un sel double de la formule  $K^2CO^3 + Na^2CO^3 + 12H^2O$  forme la base. L'eau mère de couleur foncée est évaporée, puis calcinée dans un four à réverbère, et elle constitue une potasse demi-raffinée, qui est colorée en rougeâtre par de l'oxyde de fer et porte le nom de *sel rouge*. Ce produit est lessivé avec de l'eau et la lessive est évaporée à 49 ou 50° Baumé (= une densité de 1,51 à 1,525); il se forme alors un abondant dépôt de sulfate de potassium et de carbonate de sodium. L'eau mère est évaporée à sec, puis calcinée dans un four

à réverbère. Le produit ainsi obtenu est de la *potasse raffinée*, qui contient en moyenne pour 100 parties :

Carbonate de potassium.....	91,5
— de sodium.....	5,5
Chlorure et sulfate de potassium.....	3,0
	100,0

Le carbonate de sodium qui s'est déposé, comme il a été dit plus haut, et qui marque 80 à 85° alcalimétriques est séparé des sels de potasse par des lavages avec une solution saturée et froide de carbonate de sodium, et l'on obtient ainsi un produit qui marque 90° alcalimétriques. Les fours qui servent pour l'évaporation des lessives concentrées et pour la calcination du produit sec doivent être chauffés jusqu'au rouge, avant que l'on fasse arriver le liquide sur la sole des briques du four, parce que, lorsque la température n'est pas suffisamment élevée, la lessive filtre à travers la maçonnerie et la détruit en très-peu de temps.

Les sels, le sulfate et le chlorure de potassium, qui se séparent pendant le raffinage, subissent une purification ultérieure. Le carbonate double de potassium et de sodium est traité avec une petite quantité d'eau bouillante; le carbonate de potassium entre en dissolution, et le liquide donne par évaporation une très-petite quantité de carbonate de potassium pur.

Les résultats suivants d'analyses effectuées sur différentes sortes de potasses de betteraves *raffinées* peuvent donner un exemple de la composition de ces produits :

	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>
Carbonate de potassium.....	88,73	94,39	89,3
— de sodium.....	6,44	traces.	5,6
Sulfate de potassium.....	2,27	0,28	2,2
Chlorure de potassium.....	1,00	2,40	1,5
Iodure de potassium.....	0,02	0,11	—
Eau.....	1,39	1,76	—
Substances insolubles.....	0,12	—	—

*a* et *b*, potasses de Waghäusel dans le duché de Bade, *c* potasse française double raffinée. Les potasses de betteraves *brutes* (qu'il ne faut pas confondre avec la potasse brute, nom par lequel on désigne ordinairement le produit de la calcination du charbon de vînasse ou le salin) offrent la composition suivante :

	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>	<i>d.</i>	<i>e.</i>
Carbonate de potassium.....	53,9	79,0	76,0	43,0	32,9
— de sodium.....	23,1	14,3	16,3	17,0	18,5
Sulfate de potassium.....	2,9	3,9	1,19	4,7	14,0
Chlorure de potassium.....	19,6	2,8	4,16	18,0	16,0

*a* potasse française, *b* de Valenciennes, *c* de Paris, *d* de Belgique, *e* de Magdebourg.

**VI. Extraction de la potasse des varechs.** — On prépare avec les

varechs de grandes quantités de sels de potasse comme produits accessoires de l'extraction de l'iode et du brome. On emploie dans ce but trois méthodes différentes :

a. La *méthode ancienne* ou *par calcination*, dans laquelle on brûle les varechs, dont on traite la cendre par lixiviation méthodique et cristallisation ;

b. Le *procédé par carbonisation* ou de *Standford*, d'après lequel on transforme les varechs en charbon par distillation sèche, charbon que l'on soumet également à la lixiviation. Les produits de la distillation sèche (liquide analogue au photogène) qui prennent naissance dans ce cas diminuent le prix de revient des sels de potasse.

c. D'après une *troisième méthode* (de *Kemp* et *Wallace*), on fait bouillir les algues avec de l'eau, on évapore la décoction et l'on incinère le résidu avec précaution.

Le *procédé ancien* est celui que l'on emploie généralement. Il est usité en France sur les côtes de la Bretagne et de la basse Normandie, et particulièrement dans les environs de Brest et de Cherbourg ; on s'en sert aussi en Écosse et en Irlande.

La fabrication des sels de potasse commence par l'incinération des plantes, opération dans laquelle il se produit une masse demi-vitriifiée, que l'on nomme en France *cendre* ou *soude de varechs*, en Angleterre et en Écosse *kelp*. On distingue le *varech venant* (*drift weed*) et le *varech scié* (*cut weed*) ; le *kelp* (ou la cendre) fourni par ces deux variétés offre sous le rapport de la composition et de la valeur commerciale de grandes différences. Le varech scié (*Fucus serratus* et *Fucus nodosus*), nommé *chêne de mer* ou *goëmon* dans le langage populaire de la Normandie, croît sur les rochers et sur le bord de la mer où on doit aller le récolter ; le varech venant (*Laminaria digitata*), appelé par le peuple *chiendent de mer*, est au contraire jeté sur la côte par les vagues ; il contient 25 0/0 de potasse et 300 0/0 d'iode de plus que le varech scié. Ce dernier est non-seulement plus pauvre en potasse que le varech venant, mais encore il renferme plus de soude et a pour cette raison une moindre valeur. Le varech venant est en outre plus riche en chlorures alcalins qu'en sulfates ; c'est le contraire qui a lieu pour le varech scié. Comme le prix du carbonate de potassium est trois fois plus élevé que celui du carbonate de sodium et comme le chlorure de potassium a une valeur beaucoup plus grande que le chlorure de sodium, on comprend que le varech venant (abstraction faite de la grande quantité d'iode qu'il renferme) constitue une source de potasse beaucoup plus précieuse que le varech scié. Il résulte de là que les côtes occidentales de la Grande-Bretagne, qui sont baignées par l'Océan et sur lesquelles les tempêtes poussent une grande quantité de varech venant, doivent produire un varech beaucoup meilleur que les côtes orientales qui sont plus abritées et sur lesquelles se trouve surtout le varech scié. Toutefois cet avantage naturel est en partie compensé dans

beaucoup d'endroits par le peu de soin des paysans qui s'occupent de l'*incinération du varech*.

La composition moyenne du kelp est la suivante :

Substances insolubles.....	57,000
Sulfate de potassium.....	10,203
Chlorure de potassium.....	13,476
— de sodium.....	16,018
Iode.....	0,600
Autres sels.....	2,703
	100,000

L'île de Rathlin fournit le meilleur kelp de la côte occidentale. La tonne (= 1125 kilogr.) de kelp de Rathlin a à Glasgow une valeur 7 1/2-10 1/2 livres sterling (= 187,50-262,50 fr.), tandis que le kelp de Galway, par suite du sable qui s'y trouve mélangé avec intention ou accidentellement, ne coûte que 2-3 livres sterling (= 50-75 fr.). 22 tonnes de varechs humides donnent :

1 tonne de kelp de bonne qualité moyenne,  
250 à 300 kilogr. de chlorure de potassium,  
150 kilogr. de sulfate de potassium.

Le chlorure de potassium du commerce se compose de 80 parties de chlorure de potassium, de 8 à 9 0/0 d'eau et de 11 à 12 0/0 de chlorure de sodium et de sulfate de potassium. Le sulfate de potassium du kelp contient à peu près la moitié de son poids de sulfate de potassium pur, 20 0/0 d'eau et 30 0/0 d'un mélange de chlorure de sodium et de sel de Glauber.

Le traitement du kelp s'effectue en Écosse de la manière suivante. La première opération que l'on exécute consiste à diviser le kelp à l'aide d'un gros marteau en petits fragments ayant le volume de petits moellons concassés. On introduit le kelp ainsi préparé dans de grands vases de fonte et l'on verse par-dessus de l'eau bouillante afin d'enlever tous les éléments solubles. On procède ici comme pour la lixiviation de la soude brute, c'est-à-dire que l'on fait passer le même liquide sur des quantités différentes de kelp, d'abord sur du kelp déjà presque complètement lessivé et ensuite sur du kelp frais, jusqu'à ce que la lessive marque 36 à 40° à l'aréomètre de *Twaddle*, ou ait une densité de 1,18 à 1,20. Le résidu de cette lixiviation est égal à 30 ou 40 0/0 du poids du kelp employé et il forme une masse terreuse vert foncé, dont l'élément principal est la silice (provenant le plus souvent du sable encore adhérent aux plantes marines avant l'incinération) et qui contient en outre des sulfates, des carbonates et des phosphates de calcium et de magnésium et des fragments de charbon non brûlé. Ce résidu est acheté volontiers par les fabriques de verre qui font les bouteilles.

L'extrait aqueux du kelp ainsi obtenu est évaporé à feu nu dans des chaudières de fonte presque hémisphériques et de 2 m. 40 à 2 m. 20 de diamètre. Son élément principal est le chlorure de potassium, à côté duquel se trou-

vent du chlorure de sodium, du sulfate de potassium, du carbonate de potassium, du carbonate de sodium, de l'iodure de potassium, du sulfure de potassium et de l'hyposulfite de potassium et de sodium; par suite de la différence de solubilité de ces sels, ceux-ci peuvent être en grande partie séparés par des évaporations et des refroidissements alternatifs. Le sulfate de potassium étant le plus insoluble de tous se précipite au fond du vase dès la première évaporation; il est enlevé par des ouvriers à l'aide de grandes cuillers percées de trous comme un crible et livré encore humide au commerce sous le nom de *plate sulfate*. Lorsque ce sel a été à peu près complètement éliminé, on fait écouler le liquide dans un grand vase de fonte (*cooler*), où par suite du refroidissement une grande quantité de chlorure de potassium cristallise et se fixe sur les parois du vase. L'eau mère est versée de nouveau dans la chaudière. Par une nouvelle évaporation le chlorure de sodium commence à cristalliser. Ce sel a la propriété de n'être que très-peu plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, tandis que la solubilité de la plupart des autres sels augmente beaucoup avec la température. On peut par conséquent continuer la concentration de la lessive, jusqu'à ce qu'on pense que le chlorure de potassium puisse aussi se précipiter. On enlève ensuite le sel marin déposé au fond du vase et l'on verse la lessive dans le réfrigérant pour produire la cristallisation d'une nouvelle quantité de chlorure de potassium, sans s'occuper que la pureté de celui-ci ne soit pas altérée par du chlorure de sodium. On procède quatre fois de la même manière et l'on obtient quatre cristallisations de chlorure de potassium. La première cristallisation contient environ 86 à 90 0/0 de chlorure de potassium pur, le reste est presque entièrement formé de sulfate de potassium; les deuxième et troisième cristallisations sont très-pures et renferment 96 à 98 0/0 de chlorure de potassium; la quatrième est déjà mélangée avec un peu de sulfate de sodium. L'eau mère qui reste après la quatrième cristallisation n'est plus évaporée; elle marque 66° à 76° Twaddle, ou a un poids spécifique de 1,33 à 1,38; elle contient encore du sulfate de sodium, des sulfures et des hyposulfites alcalins, des carbonates alcalins et de l'iodure de potassium. Ce liquide est mélangé lentement avec de l'acide sulfurique étendu dans un vase ouvert à parois peu élevées et placé dehors. Il se produit une vive effervescence occasionnée par les acides carbonique et sulfhydrique qui se dégagent; la surface se couvre d'une épaisse couche de soufre pur provenant de la décomposition des polysulfures et des hyposulfites. On enlève ce soufre pour le faire égoutter et dessécher et on le livre ensuite au commerce. Lorsque les gaz nommés plus haut se sont complètement dégagés, on mélange le liquide avec une quantité plus grande d'acide sulfurique, on ajoute une certaine quantité de peroxyde de manganèse et l'on traite le mélange pour l'extraction de l'iode (voyez celui-ci).

Comme dans le traitement des varechs par incinération et lixiviation de la cendre (*kelp*, soude de varech), il se perd par volatilisation une grande quantité de substances précieuses, d'iode notamment, on a essayé



d'éviter l'incinération et de carboniser seulement les varechs *par distillation*. Le *charbon de varech* est ensuite (comme pour le charbon de vinasse) la matière qui sert pour la préparation des sels de potasse et de l'iode. Cette méthode est généralement désignée sous le nom de *procédé de Standford*. Les algues sont desséchées, comprimées sous forme de gâteaux, analogues à la tourbe pressée, et ensuite soumises à la distillation sèche dans des cornues à gaz. Les produits de la distillation sont recueillis comme à l'ordinaire. Le charbon de varech ainsi obtenu abandonne tous les sels (iodures, chlorures, sulfates, etc.), lorsqu'on le traite par l'eau bouillante et après la dessiccation, il possède un pouvoir décolorant remarquable. Le charbon de fucus contient 33 0/0 de charbon, le reste se compose de sels alcalins et terreux. Les produits volatils pourraient être convertis en paraffine, photogène, acide acétique, sels ammoniacaux et gaz d'éclairage. 100 parties d'algues fraîches donnent par distillation :

68,5 à 72,5 d'eau ammoniacale,  
 4,0 de goudron,  
 7,0 à 7,5 de charbon d'algues,  
 2,0 à 2,5 de gaz d'éclairage.

Bien que le procédé de *Standford* soit tout à fait rationnel, il présente dans son application en grand de nombreuses difficultés, qui ont empêché son introduction en France et en Écosse. De même, l'idée de *Kemp* et de *Wallace*, de traiter les algues par l'eau et d'extraire ensuite de ce liquide les sels et principalement l'iode, est tout aussi inexécutable.

En ce qui concerne la *quantité des sels de potasse* extraits des algues, elle s'éleva, d'après *Joulin*, en 1865 :

en France, à.....	1,500,000 kilogr.
en Écosse, en Irlande et en Angleterre, à.....	1,200,000 —
	<hr/> 2,700,000 kilogr.

Par suite de la fabrication du chlorure de potassium au moyen des sels de Stassfurt et de Kalucz, l'extraction des sels de potasse des varechs n'a plus maintenant qu'une faible importance.

**Extraction de la potasse du suint.** — On sait que les plantes avec lesquelles les moutons se nourrissent enlèvent au sol une grande quantité de potasse, qui, après avoir traversé l'organisme de ces animaux, est éliminée par la peau en même temps que la sueur et s'accumule dans la laine sous forme de suint. Les recherches de *Chevreul* ont montré que le suint constitue presque le tiers du poids de la laine mérinos brute et que la portion soluble dans l'eau froide se compose d'un sel de potasse à acide gras (sudorate potassique, suintate de potasse). D'après *Reichet Ulbricht*, des combinaisons acides des acides oléique et stéarique et probablement aussi de l'acide palmitique sont contenues dans le suint. Le suint se trouve en quantité plus faible dans la grosse laine que dans la laine fine. Il s'élève en moyenne à 13 0/0 du poids de la toison brute.

La quantité du suint qui entre en dissolution lors du lavage de la laine et la proportion de la potasse qui s'y trouve contenue sont tellement considérables, que les industriels français *Maumené* et *Rogelet* ont imaginé en 1860 une méthode d'extraction de la potasse du suint, qui est appliquée dans les centres de l'industrie lainière française, à Rheims, à Elbeuf et à Fourmies. On achète les eaux de lavage d'après un tarif qui est basé sur le degré de concentration de ces eaux (1000 kilog. de laine donnent des eaux de lavage qui, d'après *Chandelon*, sont estimées 5 fr. 48 pour une densité de 1,03, 10 fr. 45 pour une densité de 1,05 et 18 fr. 47 pour une densité de 1,23), on évapore celles-ci à sec et l'on chauffe le résidu charbonneux sec dans des cornues à gaz : il se dégage de l'hydrogène carboné et de l'ammoniaque, qui sont dirigés dans un épurateur à gaz où l'ammoniaque est retenue et l'hydrogène carboné peut alors être employé comme gaz d'éclairage. Dans le résidu charbonneux resté dans la cornue se trouvent les sels de potasse, qui sont extraits avec de l'eau. Le liquide obtenu par lixiviation contient du carbonate de potassium, du sulfate de potassium et du chlorure de potassium, que l'on sépare les uns des autres par la méthode ordinaire d'évaporation et de cristallisation. Le résidu lessivé contient des corps terreux et une substance charbonneuse, qui est dans un état de division tellement grand qu'elle pourrait être employée comme couleur noire. D'après *Maumené* et *Rogelet*, une toison du poids de 4 kilogr. contient 600 gram. de suint, qui peuvent fournir 198 gram. de carbonate de potassium pur. D'après une évaluation de *Fuchs*, la quantité du suint doit être réduite à 300 gram. ainsi composés :

Sulfate de potassium.....	7 <sup>r</sup> ,5 =	2,5 0/0
Carbonate de potassium.....	133 ,5 =	44,5
Chlorure de potassium.....	9 ,0 =	3,0
Substances organiques.....	150 ,0 =	50,0
	<hr/>	
	300 <sup>r</sup> ,0 =	100,0 0/0

#### Les fabricants de laine

de Reims lavent annuellement	10 millions de kilogr. de laine,
d'Elbeuf — — —	15 — —
de Fourmies — — —	2 — —
	<hr/>
	27 millions de kilogr. de laine,

qui sont fournis par 6,750,000 moutons. Cette quantité de laine pourrait fournir 1,167,750 kilogr. de potasse représentant une valeur de 2,000,000 à 2,250,000 francs. *Maumené* et *Rogelet* évaluent à 47 millions de têtes le nombre des moutons qui existent en France; si l'on pouvait extraire toute la potasse de la laine de ces animaux, le sol de la France produirait toute la potasse nécessaire à l'industrie française. Cette laine pourrait fournir 12 millions de kilogr. de carbonate de potassium à l'aide desquels, disent les inventeurs du nouveau procédé, on pourrait préparer 17 millions 1/2 de

kilogr. de salpêtre et 1870 millions de cartouches contenant chacune 2 gr. 5 de poudre. (D'après *P. Havrez*, de Verviers, il est plus avantageux de traiter en même temps pour carbonate de potassium et prussiate de potasse le suint, qui tout récemment (1869) a été étudié avec soin par *Märcker* et *Schulze*<sup>1</sup>, que de le transformer seulement en carbonate de potassium.)

On comprend que l'extraction de la potasse par la nouvelle méthode ne peut être adoptée que dans les centres de l'industrie lainière, car le petit cultivateur fera beaucoup mieux de fumer le sol avec ses eaux de lavage et par conséquent de lui rendre ce qui lui a été enlevé par les plantes qui ont servi de nourriture aux moutons. Au point de vue économique le suint importé des pays étrangers offre une importance plus grande. Ainsi l'Angleterre seule a reçu en 1868 de l'Australie et du Cap 63 millions de kilogr. de laine brute qui contenaient  $\frac{1}{3}$  de suint. On aurait pu extraire de ce suint 7 à 8 millions de kilogr. de carbonate de potassium pur, représentant une valeur de 6,400,000 francs.

Bien que la transformation du suint de la laine de mouton en potasse se trouve aussi reléguée à un rang inférieur par l'industrie des sels de potasse de Stassfurt, cette méthode d'extraction de la potasse offre cependant à l'esprit des éleveurs et des physiologistes un sujet de méditation sérieuse. En effet, puisque la formation de la laine et la séparation des sels de potasse dans l'organisme du mouton ont lieu en même temps et dans le même endroit, on peut admettre comme presque certain que l'introduction d'une quantité plus grande de potasse dans la nourriture de cet animal serait susceptible d'exercer une influence sur la qualité de la laine. S'il s'agissait de produire des espèces de laines ayant des propriétés déterminées, il serait peut-être avantageux de remplacer pendant un certain temps le sel marin par le chlorure de potassium de Stassfurt. Il est à remarquer que les moutons préfèrent au sel marin pur un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de sodium.

**Préparation du carbonate de potassium purifié.** — Autrefois, lorsque toute la potasse était obtenue par lixiviation de la cendre de bois, cette substance devait être considérée comme un mélange de carbonate de potassium, de sulfate de potassium et de chlorure de potassium, mélange dans lequel chaque sel de potasse avait au point de vue de ses applications une valeur différente. Depuis que le carbonate de potassium est préparé au moyen du charbon de vinasse et par voie chimique par transformation du chlorure et du sulfate de potassium et depuis par conséquent qu'un produit plus pur qu'autrefois est livré au commerce, on cherche à traiter méthodiquement la lessive brute comme cela a lieu dans la préparation de la potasse américaine ainsi que dans l'extraction des sels du kelp et du charbon de vinasse, et à séparer les sels les uns des autres dans un état de pureté aussi grand que possible.

Le carbonate de potassium, tel qu'il se rencontre comme produit de

<sup>1</sup> *Jour. für prakt. Chemiè*, t. CVIII, pp. 193-208.

laboratoire ou pharmaceutique, s'obtenait autrefois en calcinant de la crème de tartre ou un mélange de crème de tartre et de salpêtre, ou bien encore en calcinant de l'acétate de potassium. On le prépare maintenant en chauffant au rouge avec précaution un mélange d'acétate de potassium avec un excès de charbon, ou bien en calcinant du carbonate de potassium.

En Angleterre la préparation du carbonate de potassium s'effectue en grand. On l'emploie dans ce pays pour la préparation du flint-glass. Le flint-glass anglais doit son manque absolu de coloration non pas seulement à l'emploi du silicate de plomb, mais encore et tout spécialement à l'usage de matières parfaitement pures. La préparation dont il s'agit est du carbonate de potassium cristallisé pur avec 16 à 18 0/0 d'eau, ce qui ne correspond pas tout à fait à 2 molécules d'eau de cristallisation; la deuxième molécule est en partie expulsée par la chaleur pendant la fabrication. Le sel se présente sous forme de petits cubes. La perlasse américaine sert de matière première; elle subit trois traitements successifs dans des fours à réverbère avant que la préparation soit tout à fait terminée. Elle est d'abord fondue dans un four à réverbère, construit comme un four à soude ordinaire, en présence de sciure de bois, afin de transformer en carbonate la potasse caustique et le sulfure de potassium. La cendre fondue est ensuite dissoute et la solution est clarifiée par le repos, puis séparée du dépôt par décantation et évaporée à sec dans un four à réverbère; la masse se présente maintenant sous forme d'une poudre noir-gris. On la dissout encore une fois, on laisse la solution se clarifier par le repos et on l'évapore à sec dans un troisième four à réverbère; le produit est maintenant tout à fait blanc. On dissout pour la troisième fois, on évapore jusqu'à ce que, par le refroidissement de la liqueur, tout le sulfate de potassium se sépare par cristallisation et l'on évapore de nouveau l'eau mère, jusqu'à ce qu'il se produise par le refroidissement une masse cristalline renfermant la quantité d'eau mentionnée précédemment.

Les poids spécifiques des dissolutions du carbonate de potassium (à 15°) sont les suivants (d'après *Gerlach*):

Pour 100.	Poids spécifique.	Pour 100.	Poids spécifique.
1.....	1,019	30.....	1,301
2.....	1,018	35.....	1,358
4.....	1,036	40.....	1,418
5.....	1,045	45.....	1,480
10.....	1,092	50.....	1,544
15.....	1,141	51.....	1,557
20.....	1,192	52.....	1,5704
25.....	1,245	52,024.....	1,5707

**Potasse caustique.** — La potasse caustique (hydrate d'oxyde de potassium,  $\text{KHO}$ , se composant pour 100 parties de 83,97 de potasse et de

16,03 d'eau) est maintenant préparée en grand, notamment en Angleterre.

La méthode généralement employée est la suivante : le carbonate de potassium (tel qu'il a été extrait par le procédé Leblanc du chlorure de potassium de la sylvine de Kalucz, de la carnallite de Stassfurt, du charbon de vinasse et du kelp) sous forme de potasse brute (c'est-à-dire mélangé avec du sulfure de calcium et de l'hydrate de chaux, tel qu'il sort du four à calciner) est lessivé avec de l'eau et la lessive est rendue caustique par un traitement avec la chaux caustique. Il est plus avantageux, c'est-à-dire plus prompt et plus économique, d'augmenter un peu la quantité de houille que l'on ajoute au mélange de sulfate de potassium et de carbonate de calcium pour la fabrication de la potasse minérale, de prolonger la fusion et de lessiver immédiatement la potasse brute obtenue avec de l'eau à 50° cent. On évite de cette façon l'évaporation qui a pour but de rendre la lessive brute caustique avec de la chaux. Afin d'épargner le combustible lors de l'évaporation, on se sert de la lessive, d'après l'exemple donné par Dale, pour alimenter une chaudière à vapeur et on l'y concentre jusqu'à ce qu'elle ait un poids spécifique de 1,25. On l'évapore ensuite à sec dans des chaudières ouvertes en enlevant les sels étrangers qui se séparent. On se sert maintenant beaucoup de la potasse caustique pour transformer l'azotate de sodium en azotate de potassium et (de même que la soude caustique) pour la préparation de l'acide oxalique avec la sciure de bois. Parmi les réactions, dans lesquelles la potasse caustique prend naissance, on doit citer les suivantes, qui suivant les conditions locales sont susceptibles d'être mises à profit pour la préparation de cet alcali : 1° décomposition du sulfate de potassium par la baryte caustique; 2° transformation du chlorure de potassium en fluosilicate de potassium et décomposition de ce dernier par la chaux caustique; 3° calcination de l'azotate de potassium avec du cuivre. Le tableau suivant indique la teneur de la lessive de potasse en potasse pour les différentes densités.

Densités.	Degrés Baumé.	Potasse pour 100.
1,06	9	4,7
1,11	15	9,5
1,15	19	13,0
1,19	24	16,2
1,23	28	19,5
1,28	32	23,4
1,39	41	32,4
1,52	50	49,9
1,60	53	46,7
1,68	57	51,2

## SALPÊTRE.

(K<sub>2</sub>O<sup>s</sup> = 101,2; 46,5 de potasse et 53,5 d'acide azotique 0/10.)

Le *salpêtre* (azotate de potassium, nitrate de potassium, nitre) se rencontre tout formé dans la nature, ou bien on le prépare artificiellement

comme un produit chimique. On sait que sur les murs des écuries on observe fréquemment des efflorescences (carie des murailles), qui sont en grande partie formées par des azotates. On trouve aussi ces efflorescences dans des cavités et à la surface du sol en Espagne, en Hongrie, en Égypte, aux Indes orientales (sur les bords du Gange et à Ceylan) et dans plusieurs contrées de l'Amérique méridionale (ainsi par exemple à Tacunga dans les États de l'Équateur); au Chili et au Pérou on rencontre sous une couche d'argile de l'azotate de sodium (salpêtre du Chili) en masses énormes et sur une étendue de plus de 30 milles.

**Salpêtre naturel.** — Le salpêtre naturel se rencontre dans des conditions très-différentes, dans lesquelles cependant on peut toujours reconnaître l'action de substances organiques; il couvre le sol d'efflorescences qui s'accroissent avec exubérance comme une végétation. Si on enlève le salpêtre en le balayant, au bout de peu de temps apparaissent de nouvelles efflorescences prêtes à être recueillies. C'est ainsi qu'on extrait le salpêtre du limon déposé par les débordements du Gange, c'est ainsi qu'en Espagne on obtient cette substance par lixiviation du sol arable, qui par conséquent est employé suivant la convenance comme nitrière ou pour la culture du froment. Dans les endroits où le salpêtre se produit naturellement, le phénomène a lieu dans des conditions très-différentes : le salpêtre se forme dans la terre arable à la lumière intense du soleil aussi bien que dans le sol ombragé des forêts et dans l'obscurité des cavernes; mais dans tous les cas une condition doit être remplie, c'est-à-dire qu'il doit y avoir des matières organiques, de l'humus, qui par sa combustion lente prépare la formation du salpêtre. L'air sec, un lieu où il tombe peu ou pas d'eau, sont des conditions indispensables non-seulement pour la formation du salpêtre, mais encore pour sa *conservation*. Une autre condition, mais qui est indépendante du climat, est la présence d'une roche cristalline désagrégée, qui renferme le feldspath comme élément. Aux dépens de la potasse de cette roche il se forme du salpêtre, qui par suite de son manque d'hygroscopicité arrive à la surface par capillarité et se manifeste par les efflorescences mentionnées précédemment. Tous les lieux de formation naturelle du salpêtre actuellement connus renferment l'élément feldspathique, même ceux de Catunga, dont le sol a été formé par des trachytes et des tufs, qui prédominent parmi les roches volcaniques de l'Équateur. Entre la fertilité d'un terrain et son aptitude à former du salpêtre il existe une connexion réelle. Ceci s'applique tout aussi bien à l'Amérique méridionale qu'aux champs salpêtrifères de l'Espagne, qui, suivant la convenance du cultivateur, fournissent du salpêtre ou du froment, ainsi qu'aux rives du Gange qui donnent du salpêtre de housage en même temps que d'abondantes récoltes de tabac, de maïs et d'indigo. L'origine de l'acide azotique doit être recherchée, ainsi qu'on l'a dit précédemment, dans la combustion lente des matières organiques azotées, qui sont contenues dans l'humus, et non dans l'acide azotique de l'air dans lequel, comme on le sait par

les expériences de *Boussingault*, de *Millon*, de *Zabelin*, de *Schönbein*, de *Böttger* et de *Meissner*, il se forme aussi par l'influence de l'électricité et du rôle mystérieux de l'ozone, de grandes quantités d'acide azotique et d'acide azoteux. Comme l'ont montré les recherches de *Göppelsroder*, on trouve généralement un peu d'acide azoteux dans les salpêtres naturels.

**Extraction du salpêtre.** — Dans les pays où, comme par exemple en Hongrie, le salpêtre forme des efflorescences, l'extraction de ce corps est très-simple; on lessive la terre qui renferme le salpêtre (*salpêtre de houssage*) avec de l'eau, dans laquelle souvent on ajoute du carbonate de potassium, afin de décomposer l'azotate de calcium renfermé dans la terre, on évapore la lessive et on la laisse cristalliser. On imite le procédé de la formation naturelle du salpêtre dans les *nitrières* en cherchant à remplir toutes les conditions qui favorisent la production de ce corps. Les avantages des nitrières ont été fréquemment exagérés; maintenant, et surtout depuis que la fabrication du salpêtre de conversion et l'importation du salpêtre des Indes suffisent en grande partie à la consommation européenne, on est d'avis dans la plupart des pays de l'Europe septentrionale, qu'il serait beaucoup plus utile d'employer à la culture, le terrain, l'engrais et la main-d'œuvre nécessaires pour cela.

On choisit comme matériaux des substances terreuses qui sont riches en carbonate de calcium, comme la marne, les décombres, les cendres de bois, de tourbe, de lignite et de houille, la poussière et la boue des grandes routes, la boue des réservoirs, des écuries, des villes, le limon des étangs et des égouts, les résidus calcaires des fabriques de soude, de gaz et de papier, des blanchisseries, la cendre et la chaux des fabriques de savon, etc., et comme substances destinées à fournir de l'azote on prend des matières contenant des engrais ou même des engrais, des déchets animaux, comme de la chair, des tendons, de la peau, du sang provenant des abattoirs et des ateliers d'équarrissage, des résidus des fabriques de produits chimiques, des tanneries et des fabriques de colle, des chiffons de laine des fabriques de drap; souvent on dispose par couches alternatives les déchets animaux frais et des végétaux notamment ceux qui, comme la pomme de terre, les feuilles de betteraves, la jusquiame, l'ortie, le soleil, la bourrache, etc., renferment du salpêtre, et de temps en temps on arrose le tas avec du purin. Les principes sur lesquels on doit s'appuyer pour préparer de la manière la plus convenable le mélange destiné à la production du salpêtre sont les mêmes que ceux que dans ces derniers temps la chimie agricole a fait connaître pour la confection des composts. Avec la terre préparée (*terreau*), que l'on entremêle avec de la paille ou des débris de bois, afin que l'air puisse arriver de tous côtés, on confectionne sur un fond de terre glaise bien battue des tas de 6 à 7 pieds de haut en forme de pyramides tronquées. On peut aussi dans des tas particuliers faire entrer les matières animales en putréfaction, et mélanger la masse ainsi obtenue avec le reste de la terre. Lorsque la terre est presque prête, on laisse les tas se dessécher;

il se forme alors à la surface une écorce épaisse de 2 ou 3 pouces, qui est plus riche en azotates que le reste de la masse, parce que par l'action capillaire la lessive monte à la surface et y perd son eau. On enlève cette croûte jusqu'à ce que le centre du tas n'offre plus qu'une faible surface à l'air, et alors on l'entoure avec de la terre déjà lessivée ou bien on le défait complètement pour le construire de nouveau. Dans plusieurs cantons de la Suisse, on prépare le salpêtre dans les écuries, qui en général sont placées sur le versant des montagnes, de telle sorte que l'entrée seule se trouve sur la terre plane, tandis que la partie opposée du bâtiment est de quelques pieds plus élevée que le sol et repose sur des pieux. De cette manière le sol planchéié de l'écurie est séparé de la terre par une couche d'air. Sous l'écurie on creuse une fosse de 2 à 3 pieds de profondeur; on remplit cette fosse avec une terre poreuse renfermant la quantité de chaux nécessaire, et on la tasse fortement. Cette terre absorbe l'urine des animaux. Au bout de 2 ou 3 ans les salpêtriers ôtent les planches des écuries que les animaux quittent pendant l'été, ils enlèvent de la fosse la terre nitreuse et la lessivent avec de l'eau. La lessive est évaporée dans une cabane, où se trouve une chaudière disposée sur un foyer creusé dans la terre. La terre lessivée est reportée dans l'écurie. Ce n'est qu'au bout de 6 ans qu'il convient d'extraire de nouveau le salpêtre de la même écurie. Une seule écurie doit fournir 25 à 100 kilogr. de salpêtre brut; d'après d'autres indications la production peut s'élever pour une écurie à 500 kilogr. La lessive est mélangée avec de la cendre et de la chaux caustique, séparée du dépôt, évaporée et abandonnée à la cristallisation. On fait égoutter les cristaux dans des corbeilles, on les emballe dans des sacs et on les expédie dans les raffineries des moulins à poudre. En Suède, où chaque propriétaire est obligé de fournir comme impôt au gouvernement une certaine quantité de salpêtre, on introduit les matériaux propres à la formation du salpêtre dans des caisses de bois, on les arrose de temps en temps avec de l'urine de bœuf et on les brasse avec une pelle. Au bout de 2 ou 3 ans le mélange est bon à lessiver.

*Traîtement de la terre nitreuse.* — Dans les fabriques de salpêtre on prépare ce sel de la manière suivante avec la terre nitreuse : *a.* la terre est lessivée avec de l'eau (*préparation de la lessive brute*); *b.* la lessive (la lessive brute) est saturée, c'est-à-dire qu'on la mélange avec une solution d'un sel de potasse afin de transformer en salpêtre l'azotate de calcium et l'azotate de magnésium qui s'y trouvent (*saturation de la lessive brute*); *c.* la lessive saturée est évaporée afin d'obtenir le salpêtre cristallisé (*salpêtre brut*); *d.* le salpêtre brut est raffiné.

*a. Préparation de la lessive brute.* La terre nitreuse est lessivée avec de l'eau dans de grandes auges en bois (fig. 76), afin de séparer les éléments solubles dans ce liquide de ceux qui ne le sont pas. La lixiviation doit être effectuée avec le moins d'eau possible, afin d'épargner du combustible lors de l'évaporation. Les lessives qui ont une richesse de 12 à 13 0/0 sont convenables pour l'évaporation.



*b. Saturation de la lessive brute.* La lessive brute contient de l'azotate de calcium, de l'azotate de magnésium, de l'azotate de potassium et de sodium, du chlorure de calcium, du chlorure de magnésium, du chlorure de potassium, des sels ammoniacaux, des substances végétales et des

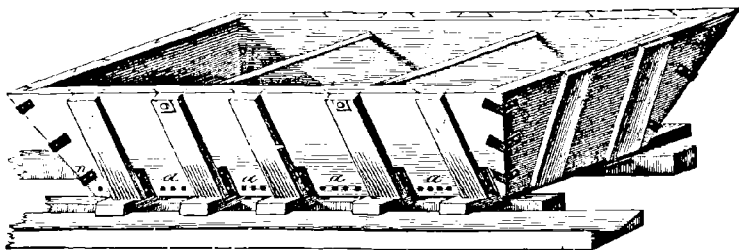
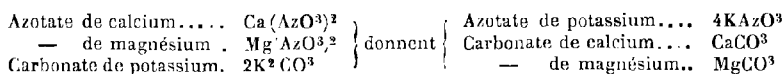


Fig. 76.

substances animales. Pour transformer les azotates de calcium et de magnésium, qui se trouvent dans la lessive brute, en azotate de potassium on sature ce liquide, c'est-à-dire qu'on le mélange avec une dissolution de 1 partie de carbonate de potassium dans 2 parties d'eau :



En même temps les chlorures de calcium et de magnésium sont décomposés et transformés en chlorure de potassium et en carbonate de calcium et de magnésium. On ajoute la dissolution de carbonate de potassium tant que le liquide donne naissance à un précipité. Afin d'être renseigné sur la quantité de solution de carbonate de potassium que l'on doit ajouter, on fait un essai préliminaire avec environ 1/2 litre de la lessive, quantité que l'on mélange avec de la solution de carbonate de potassium, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité.

On se sert aussi quelquefois, à la place du carbonate de potassium, pour la saturation de lessive brute du sulfate de potassium. L'emploi de ce sel exige que l'on décompose d'abord les sels de magnésie de la lessive brute en y ajoutant un lait de chaux, opération que l'on fait suivre d'une évaporation; par l'addition du sulfate de potassium il se dépose immédiatement du sulfate de calcium  $[\text{Ca}(\text{AzO}^3)^2 + \text{K}^2\text{SO}^4 = 2\text{K}\text{AzO}^3 + \text{Ca}\text{SO}^4]$ . Lorsqu'on se sert du chlorure de potassium pour la saturation, on commence également par éliminer les sels de magnésium au moyen d'un lait de chaux. Ensuite on ajoute au liquide décanté un mélange de chlorure de potassium et de sulfate de sodium à équivalents égaux. La chaux est alors précipitée sous forme de sulfate; l'azotate de sodium qui a pris naissance se transforme avec le chlorure de potassium en azotate de potassium et chlorure de sodium.

*c. Évaporation de la lessive brute.* La lessive brute séparée par décantation du dépôt constitué par des carbonates terreux, forme une disso-

lution qui renferme de l'azotate de potassium, des chlorures de potassium et de sodium, du carbonate d'ammonium et le carbonate de potassium ajouté en excès ; on y trouve en outre des matières colorantes qui cependant sont maintenant en moins grande proportion. L'évaporation de la lessive brute s'effectue dans une chaudière en cuivre (fig. 77), qui est disposée de telle sorte que les gaz du foyer passent à travers les carneaux *cc*, qui entourent la chaudière, puis au-dessous de la chaudière à dessiccation, et de là se rendent dans la cheminée *g*. Dans quelques fabriques, on se sert de la chaleur qui se dégage pour la dessiccation du salpêtre. A mesure que l'eau s'évapore sous l'influence de l'ébullition, on fait arriver dans la chaudière au moyen d'un robinet une nouvelle

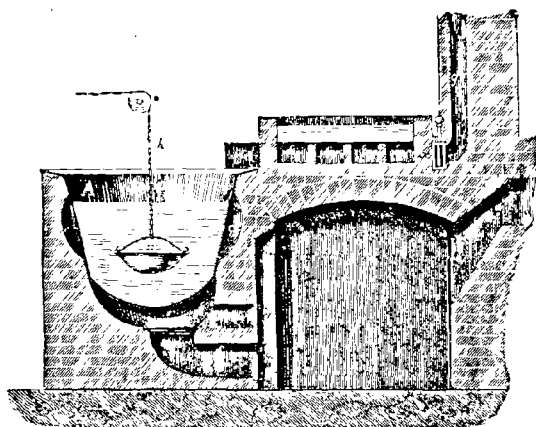


Fig. 77.

quantité de lessive brute. Vers le troisième jour, les chlorures métalliques (chlorure de sodium, chlorure de potassium) commencent à se déposer ; l'ouvrier doit alors faire en sorte qu'ils ne prennent pas au fond de la chaudière, ce qui donnerait lieu à des explosions ou au moins troublerait la marche de l'opération ; dans ce but, on se sert de ti-

ges de bois dont l'extrémité est taillée en forme de coin et à l'aide desquelles on brasse les parties solides déjà déposées. Après chaque brassage, on retire avec un tamis les parties désagrégées. Comme, malgré cela, il se dépose des incrustations sur les parois de la chaudière, on emploie maintenant assez généralement un petit chaudron *m*, qu'à l'aide d'une chaîne *h*, on descend au milieu de la lessive à une distance d'environ 6 centimètres du fond de la chaudière. On leste le petit chaudron avec des briques. Les particules solides séparées ne se déposent pas immédiatement sous forme de concrétions, mais elles restent quelque temps suspendues dans le liquide ; en effet, elles subissent un mouvement ascendant le long des parois de la chaudière et redescendent ensuite au fond du vase en passant par le milieu du liquide. La chute au fond de la chaudière des particules solides est, par conséquent, rendue impossible par la présence du petit chaudron, où elles se ressemblent peu à peu. Comme dans le petit chaudron l'ébullition ne peut pas avoir lieu, les particules qui y sont une fois tombées n'en peuvent plus sortir. De temps en temps, on retire ce vase et on le vide dans une boîte munie de trous qui se trouve au-dessus de

la chaudière, et de laquelle la lessive encore adhérente aux particules solides retombe dans le liquide en ébullition. La substance qui se sépare dans la chaudière est en grande partie formée de carbonates terreux et de sulfate de calcium.

Après qu'une partie des impuretés a été enlevée à l'aide du petit chaudron, la lessive contient encore fréquemment du chlorure de sodium. Comme ce sel, à l'inverse du salpêtre, n'est pas notablement plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, il se dépose en cristaux pendant l'évaporation. On retire alors le petit chaudron de la lessive ; le chlorure de sodium se sépare à la surface du liquide et au fond de la chaudière, et on l'enlève avec une écumoire. Aussitôt que le chlorure de sodium a formé des cristaux abondants, la lessive a atteint la concentration nécessaire pour cristalliser. Si la lessive est réellement assez concentrée, une goutte projetée sur un métal froid se prend immédiatement en une masse solide. On peut aussi puiser dans une cuiller de fer un peu de la lessive à essayer et voir si après le refroidissement le salpêtre se prend en aiguilles cristallines. La lessive concentrée est décantée dans des bassins particuliers, où on l'abandonne pendant 5 à 6 heures ; pendant ce temps il se dépose encore beaucoup d'impuretés, la lessive se clarifie et se refroidit en partie. Lorsque le refroidissement est arrivé à environ 60°, on verse la lessive dans des cristallisoirs de cuivre. Au bout de 48 heures la cristallisation est terminée ; on sépare maintenant les cristaux de l'eau mère, que l'on mélange avec une nouvelle lessive brute.

*d. Raffinage du salpêtre brut.* — Le *salpêtre brut* (salpêtre de première cuite), est coloré en jaune et il contient en moyenne 20 0/0 de chlorures métalliques déliquescents, de sels terreux et d'eau. L'opération qui a pour but d'éliminer les impuretés porte le nom de *raffinage du salpêtre*. Une grande partie du salpêtre est maintenant préparée simplement par raffinage du *salpêtre indien* (1). La méthode primitive d'extraction du salpêtre par lixiviation de la terre nitreuse n'est usitée en Europe que dans un petit nombre de localités.

Le raffinage est basé sur ce fait, que le salpêtre se dissout dans l'eau bouillante beaucoup plus facilement que les chlorures de sodium et de potassium. On introduit dans une chaudière 600 litres d'eau, et l'on y dissout à une douce chaleur 1,200 kilogr. de salpêtre brut ; ensuite on chauffe la dissolution jusqu'à l'ébullition et l'on y ajoute encore 1,800 kilogr. de salpêtre brut. Si le salpêtre brut contenait 20 0/0 de chlorures alcalins, le salpêtre est dissous à la température de l'ébullition par la quantité d'eau employée, il reste au contraire non dissous une partie des chlorures alcalins.

<sup>1</sup> On a importé des Indes (Bombay, Madras, Pégu) en Angleterre les quantités suivantes de salpêtre :

1860.....	16,460,300 kilogr.	1865.....	27,244,360 kilogr.
1861.....	15,690,150 —	1866.....	29,322,400 —
1862.....	22,162,400 —	1867.....	29,420,600 —
1863.....	20,238,250 —	1868.....	33,062,000 —
1864.....	22,259,840 —		

lins, que l'on retire de la chaudière à l'aide d'un rable. L'écume qui se produit à la surface du liquide est enlevée avec une grande écumoire. On cherche ensuite à précipiter avec de la colle les substances organiques non encore séparées. On emploie ordinairement par 50 kilogr. de salpêtre brut 20 à 50 gram. de colle forte, qui doit être dissoute dans environ 2 litres d'eau. Afin de s'opposer à la cristallisation du salpêtre, on ajoute autant d'eau qu'il est nécessaire pour que la quantité totale du liquide s'élève à 1,000 litres. La colle entraîne à la surface tous les corps qui flottent dans le liquide, ce qui produit une grande quantité d'écume que l'on enlève immédiatement. Lorsqu'on a écumé le liquide, on le

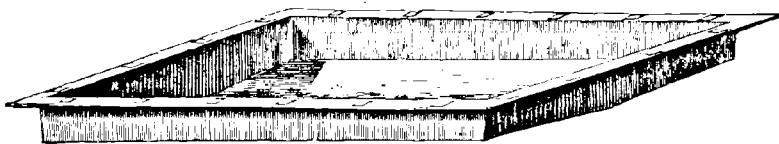


Fig. 78.

maintient pendant environ 12 heures à la température de 88°, et alors on le décante avec précaution dans les cristallisoirs, dont le fond consiste en deux plans inclinés formant une rigole au milieu, et dont une extrémité est plus élevée que l'autre (fig. 78 et 79). Dans ces cristallisoirs



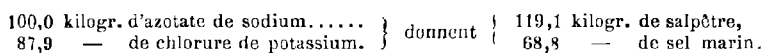
Fig. 79.

la lessive se refroidit, et de gros cristaux de salpêtre se formeraient, si on ne s'y opposait pas en agitant la liqueur avec un rable, et sous l'influence de cette agitation le salpêtre se dépose sous forme de très-petits cristaux (*farine de salpêtre*). Des cristallisoirs, le salpêtre passe ensuite dans des auges, où il doit être lavé; ces auges ont 10 pieds de long sur 4 pieds de large, et elles sont disposées comme les cuves à lixiviation, mais avec cette différence qu'elles sont munies de deux fonds, dont l'intérieur est percé de trous. Le salpêtre y est arrosé avec 3,000 litres d'une dissolution saturée de salpêtre pur, et les robinets étant fermés, on le laisse en contact avec le liquide pendant 2 à 3 heures; on ouvre alors les robinets, on laisse égoutter et l'on répète cette opération deux fois, d'abord avec 3,000 et ensuite avec 1,200 litres de solution de salpêtre, en ayant soin après chaque addition de solution de salpêtre de laver avec une égale quantité d'eau; les premières eaux de lavage, qui contiennent les chlorures alcalins, sont employées pour le raffinage du salpêtre brut, les autres eaux, qui sont des dissolutions de salpêtre presque

pures, servent pour le premier lavage d'une autre quantité de salpêtre. Après avoir laissé pendant quelque temps le salpêtre lavé dans les auges, on le dessèche dans une chaudière à une douce température, on le tamise et on l'emballe. Dans quelques fabriques prussiennes, on porte le salpêtre au sortir des auges dans des caisses particulières, et ensuite sur des tables à sécher, qui sont recouvertes d'une toile.

**Préparation du salpêtre avec l'azotate de sodium.** — On prépare depuis vingt ans environ de très-grandes quantités de salpêtre avec l'azotate de sodium du Chili (*salpêtre du Chili*). Pour distinguer ce salpêtre du salpêtre indien et du salpêtre des nitrrières, on lui donne le nom de *salpêtre de conversion*. Quatre méthodes peuvent être suivies :

1° On décompose l'azotate de sodium par le chlorure de potassium. La réaction est la suivante :



*Longchamp*, et après lui, *Anthon* et *Kuhlmann* ont recommandé ce procédé, et maintenant il est effectivement fréquemment employé en grand, parce que la décomposition des deux sels est rapide et complète; le sel marin formé peut être facilement débarrassé de tout le salpêtre qui y adhère, et l'élimination du sel marin qui altère la pureté du salpêtre, est simple et complète. (Dans quelques pays le sel marin obtenu dans cette méthode de préparation est frappé d'un impôt.) Le chlorure de potassium nécessaire pour cette opération est produit par la décomposition de la carnallite, ou bien on se sert de celui qui provient du traitement du kelp ou du charbon de vinasse et de la sylvine de Kalucz.

Dans une chaudière de fonte d'environ 4000 litres de capacité, on dissout des quantités équivalentes de salpêtre du Chili et de chlorure de potassium, quantités calculées exactement d'après la richesse centésimale actuelle de chacune des deux substances. En général, la teneur du salpêtre du Chili en azotate de sodium ne s'éloigne pas beaucoup de 90 p. 100, mais celle du chlorure potassique, en sel pur, varie de 60 à 90 p. 100; on prend ordinairement 350 kilogrammes du premier sel et une quantité équivalente du second. On dissout d'abord le chlorure de potassium seul, en chauffant jusqu'à ce que la dissolution (chaude) marque 1,200 à 1,210; ensuite on ajoute le salpêtre du Chili et l'on chauffe, jusqu'à ce que le liquide ait une densité de 1,500; le chlorure de sodium qui se sépare pendant ce temps est enlevé avec un rable à mesure qu'il se forme et on le laisse égoutter sur un plan incliné, de manière à ce que l'eau mère s'écoule dans la chaudière. On le lave encore jusqu'à ce qu'il contienne tout au plus 1/2 0,0 de salpêtre, et l'on fait aussi tomber les eaux de lavage dans la chaudière. Lorsque la lessive contenue dans la chaudière a acquis la densité de 1,500, on l'abandonne au repos pendant quelques instants: pendant ce temps le sel qui se précipite a entraîné avec lui toutes les impuretés, et l'on fait alors écouler la lessive claire dans les

crystallisoirs. Dans la description du procédé breveté, on indique une densité de 1,550; mais l'expérience a montré que cette densité n'est pas convenable, parce que la lessive ainsi concentrée forme des cristaux abondants soit pendant qu'on la laisse reposer, soit pendant qu'on la décante et bouche les conduits par lesquels on la fait couler. Les cristallisoirs sont tout à fait plats, de telle sorte qu'au bout de 24 heures seulement la cristallisation est complète; lorsque par hasard on vient à agiter, les cristaux se précipitent aussi fins que le sulfate de magnésium. On décante l'eau mère et on laisse égoutter successivement les cristaux, ensuite on arrose ceux-ci avec une quantité d'eau assez grande pour les couvrir, et l'on abandonne le tout pendant sept à huit heures; on décante de nouveau et on laisse les cristaux égoutter pendant la nuit; le lendemain on répète la même opération encore une fois. Naturellement, on peut, si c'est nécessaire, faire un plus grand nombre de lavages; mais généralement on arrive à un degré suffisant de pureté après le deuxième lavage. La première eau mère, ainsi que toutes les eaux de lavage, retournent dans la chaudière où la dissolution a été faite.

2° Au moyen du chlorure de baryum on transforme l'azotate de sodium en azotate de baryum, et celui-ci en salpêtre à l'aide du sulfate ou du carbonate de potassium.

- a. 85 kilogr. d'azotate de sodium.. }  
 122 — de chlorure de baryum } donnent { 130,5 kilogr. d'azotate de baryum,  
 58,5 — de sel marin.
- b. 130,5 kilogr. d'azotate de baryum exigent { 87,2 kilogr. de sulfate de potassium,  
 pour leur transformation en salpêtre.. } ou 69,2 — de carbonate de potassium.

En employant le sulfate de potassium, on obtient comme produit secondaire du *blanc de baryte* (sulfate de baryum), qui peut être parfaitement utilisé, et dans l'autre cas du carbonate de baryum, qui peut être de nouveau converti en chlorure de baryum au moyen de l'acide chlorhydrique. Si l'on se demande si les inconvénients qui peuvent résulter de l'emploi des combinaisons de baryte dans ce procédé peuvent être contrebalancés par les avantages, il faut surtout tenir compte des considérations suivantes : a. s'il vaut la peine de préparer le blanc de baryte comme produit principal en transformant le carbonate de baryum naturel en chlorure de baryum (que l'on pourrait obtenir en saturant par le carbonate de baryum les vapeurs d'acide chlorhydrique qui se dégagent dans la fabrication de la soude), et en précipitant celui-ci par l'acide sulfurique étendu, il faut admettre qu'un produit accessoire ayant de la valeur sera un dédommagement certain pour le surcroît de travail; b. le surcroît de travail nécessité par ce moyen indirect est largement compensé par la quantité et la pureté plus grandes du produit obtenu.

3° Au moyen du carbonate de potassium on transforme l'azotate de sodium en salpêtre, et l'on obtient comme produit secondaire du *carbonate de sodium pur* :

- 85,0 kilogr. d'azotate de sodium.. }  
 59,2 — de carb. de potassium } donnent { 101,2 kilogr. de salpêtre,  
 53,0 — de carb. de sodium (calciné).

Cette méthode de fabrication du salpêtre a été adoptée en Allemagne depuis la guerre de Crimée (1854-1855), et *Wöllener*, de Cologne, doit être regardé comme le chimiste qui le premier a préparé en grand le salpêtre de conversion à l'aide du carbonate de potassium. A cause des relations politiques et géographiques de l'Allemagne, la Prusse fut à cette époque considérée comme l'État où cette fabrication dut être établie en premier lieu; ce fut la ville de Stettin qui, à cause de sa situation favorable (en communication par mer avec la Russie), fut la plus privilégiée sous ce point de vue, et c'est là que fut immédiatement fondée la première grande usine pour cette branche d'industrie; cependant, malgré son grand développement, cette usine ne put pas satisfaire aux demandes de jour en jour croissantes du gouvernement russe; peu à peu d'autres fabriques prirent naissance, les petites usines se développèrent, de telle sorte qu'après la fin de la guerre, cette méthode de fabrication du salpêtre était exploitée sur une grande échelle dans cinq localités de l'Allemagne.

En 1862, environ 3,750,000 kilogr. de salpêtre furent préparés d'après ce principe dans huit fabriques allemandes. Cette concurrence énergique avait eu pour résultat immédiat d'abaisser le prix du salpêtre, mais elle excita les producteurs de salpêtre à perfectionner continuellement leur fabrication, ainsi qu'à rechercher pour celle-ci des matières premières moins chères. Tandis qu'autrefois on employait presque exclusivement pour la fabrication du salpêtre le chlorure de potassium extrait du kelp, pendant la guerre de Crimée on se servit des potasses russes. Cependant cette matière première devint bientôt d'un prix trop élevé, et alors on se tourna vers le charbon de vinasse obtenu comme produit secondaire du traitement des mélasses de betteraves. Les nouvelles fabriques associées s'occupèrent exclusivement du traitement de cette matière première. Il est vrai que l'emploi de matières premières aussi impures augmentèrent les difficultés de la fabrication, car il s'agissait d'extraire de ces matières non-seulement un salpêtre pur, mais encore un *carbonate de sodium d'un titre élevé*. On est maintenant arrivé à ce résultat, et dans quelques fabriques de salpêtre on prépare de la soude qui ne le cède en rien à celle obtenue par le procédé de *Leblanc*.

4° On décompose l'azotate de sodium par la potasse caustique, et les deux substances se transforment complètement en salpêtre et en soude caustique.

Ce procédé, recommandé d'abord par *Landmann* et *Gentele*, modifié plus tard par *Schnitzer* et introduit dans la pratique par *C. Nöllner*, est dans une fabrique de salpêtre du Lancashire (d'après la description de *Lunge*) exécuté de la manière suivante. A une lessive de potasse du poids spécifique de 1,5 on ajoute une quantité équivalente d'azotate de sodium et après un contact de quelques instants on évapore à cristallisation. On sépare de l'eau mère le salpêtre qui se précipite; on évapore l'eau mère, qui maintenant a une densité beaucoup inférieure à 1,50, jusqu'à ce

qu'elle offre cette densité, et on la laisse de nouveau refroidir. On obtient une nouvelle cristallisation de salpêtre; l'eau mère est maintenant presque complètement dépourvue de ce sel et elle ne renferme que de la soude caustique et des sels impurs; quelquefois cependant elle est encore assez riche en salpêtre pour que l'on puisse la faire cristalliser une troisième fois. Ce qui se dépose pendant l'évaporation est le plus souvent du carbonate de sodium provenant du chlorure de sodium renfermé dans le chlorure de potassium du commerce, qui naturellement se retrouve également à l'état de carbonate. Les petites quantités de chlorure de potassium, de chlorure de sodium et de sulfate de calcium non décomposés restent presque entièrement dans la lessive (l'eau mère) de soude caustique. On évapore celle-ci à sec, puis on la chauffe au rouge, et d'une manière générale on procède avec elle tout à fait comme à l'ordinaire. Cependant on n'obtient jamais avec cette lessive une soude caustique d'un aussi beau blanc que celle qui maintenant se rencontre fréquemment dans le commerce, mais elle conserve toujours une coloration bleuâtre faible. Le salpêtre obtenu dans les deux cristallisations est lavé dans des vases de fonte avec de l'eau froide (les eaux de lavage d'une opération précédente), jusqu'à ce qu'il ne contienne plus que 0,1 0/0 de chlorure de sodium; les eaux de lavage sont successivement employées dans les opérations suivantes. On dissout à chaud le salpêtre lavé dans des chaudières de fonte et on le laisse refroidir dans d'autres chaudières également en fonte, où on le brasse fréquemment. Les petits cristaux séparés sont lavés de nouveau, jusqu'à ce qu'ils aient le degré désiré de pureté. Malgré l'emploi exclusif de vases de fonte on ne trouve pas cependant de fer dans le salpêtre; naturellement les vases sont tenus toujours parfaitement propres. Pour la dessiccation du salpêtre on se sert d'une chambre en briques, et construite absolument comme celles que l'on emploie fréquemment pour la fabrication du chlorure de chaux: elle offre la forme d'une tente constituée par une voûte ogivale partant du fond et haute de 2 mètres au sommet, de telle sorte qu'un homme peut y travailler. La largeur est d'environ 2 mètres et la longueur de 5. Le salpêtre y est étendu sur des étagères en bois et au moyen de tubes de fer, qui sont disposés tout autour et qui amènent l'air chaud d'un appareil de chauffage, la température est maintenue à 70° cent.; par ce moyen la dessiccation est très-rapide.

**Essai du salpêtre** <sup>1</sup>. — Le salpêtre pur, après avoir été fondu avec précaution, se solidifie en donnant une masse blanche à cassure grossièrement rayonnée. Une proportion de 1/80 de chlorure de sodium suffit pour rendre la cassure un peu granuleuse; avec 1/40 du même sel le centre n'est plus rayonné et il a perdu de sa transparence, enfin avec 1/30 de chlorure de sodium les rayons ne sont plus visibles que sur les angles. La même chose a lieu, lorsque la pureté du salpêtre est altérée

<sup>1</sup> Voyez pour la description détaillée des différentes méthodes proposées pour l'essai du salpêtre: *P. Bolley*, Manuel d'essais et de recherches chimiques (page 163), traduit de l'allemand par le Dr *L. Gautier*. Paris, 1869.



par de l'azotate de sodium. Cette méthode (imaginée par *G. Schwartz*) est employée par l'autorité en Suède, où chaque propriétaire doit fournir à l'État une certaine quantité de salpêtre. — D'autres méthodes, comme celles de *Riffault*, de *Huss* et de *Gay-Lussac*, sont soit trop longues, soit d'une application difficile dans la pratique. La méthode de *Riffault* est basée sur la propriété que possède une dissolution saturée de salpêtre de pouvoir, à la température à laquelle elle est saturée, dissoudre encore du chlorure de sodium. La méthode du colonel *Huss* repose sur ce fait, qu'une quantité d'eau déterminée ne peut tenir en dissolution à une certaine température qu'une quantité de salpêtre déterminée. Par conséquent on a seulement besoin de déterminer jusqu'à quelle température des solutions de salpêtre de concentration différente doivent être refroidies pour que le salpêtre commence à se séparer; à l'aide de cette température on peut calculer la teneur en salpêtre pur. La meilleure méthode pour rechercher les chlorures (sel marin) dans le salpêtre raffiné, qui doit être employé pour la fabrication de la poudre à tirer, consiste à mélanger une dissolution de ce sel avec une solution d'azotate d'argent. Il ne doit se produire aucun trouble ou seulement un trouble très-faible et pas de précipité. *G. Werther* se sert, pour déterminer la quantité du chlore ainsi que celle de l'acide sulfurique, de solutions titrées d'azotate d'argent et d'azotate de baryum. Les liqueurs sont titrées de telle sorte que chaque division de la solution d'argent représente 0 gr. 004 de chlore et que chaque division de la solution barytique corresponde à 0 gr. 002 d'acide sulfurique. On peut maintenant déterminer dans la même dissolution d'abord le chlore et immédiatement après l'acide sulfurique, ou bien doser dans deux échantillons différents contenus dans des vases particuliers le chlore et l'acide sulfurique. D'après *Reich*, si l'on chauffe jusqu'au rouge sombre 0 gr. 5 de salpêtre sec et pulvérisé mélangé avec une quantité de poudre de quartz 4-6 fois plus grande, tout l'acide azotique est expulsé et la perte de poids donne la richesse du salpêtre en acide azotique. Les sulfates et les combinaisons chlorées ne sont pas décomposés à cette température. Si l'on représente par *d* la perte de poids, on a :

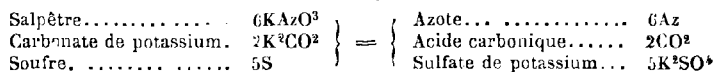
$$d \times 1,874 = \text{azotate de potassium,}$$

$$\text{ou } d \times 1,574 = \text{azotate de sodium.}$$

*Al. Müller* recommande pour la détermination de l'acide azotique une méthode qui est basée sur ce fait, que pour le potassium et le sodium  $\text{AzO}^3 = \text{Cl}$  et que par la décomposition du premier par le second chaque atome devient plus léger d'environ  $32 - 35,5 = 26,50$ . Le salpêtre pesé est desséché à plusieurs reprises avec de l'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce que tout l'acide azotique soit éliminé; le résidu est chauffé au rouge et pesé. Le salpêtre chimiquement pur ne doit pas donner de précipité avec le carbonate de potassium, le chlorure de baryum, l'azotate d'argent et le métantimoniate de potassium. Si le salpêtre attire l'humidité de l'air, cela indique que lors de sa fusion (s'il a subi cette opération)

il a été trop fortement chauffé et en partie décomposé. D'après *R. Böttger* presque tout le salpêtre du commerce renferme une quantité variable d'azotite de potassium.

**Usages du salpêtre.** — Le salpêtre est employé aux usages les plus variés; ses principales applications sont les suivantes : 1° fabrication de la poudre à tirer; 2° préparation de l'acide sulfurique anglais et de l'acide azotique; 3° affinage du verre; 4° il sert aussi comme oxydant et comme fondant dans différentes opérations métallurgiques; comme fondant on emploie fréquemment un mélange de salpêtre et de bitartrate de potassium, mélange qui quelquefois est préalablement calciné. Si l'on chauffe un mélange de 1 partie de salpêtre et de 2 parties de bitartrate de potassium, on obtient le *flux noir*, c'est-à-dire un mélange de carbonate de potassium et de charbon finement divisé. Si l'on chauffe parties égales de salpêtre et de bitartrate de potassium, on obtient le *flux blanc*, c'est-à-dire un mélange de carbonate de potassium et de salpêtre non décomposé. Ces deux fondants sont fréquemment employés dans l'industrie; mais comme dans la première méthode de préparation le salpêtre perd tout son oxygène et dans la seconde une partie de cet élément, il est évident qu'il est plus convenable de préparer le flux noir, en mélangeant du carbonate de potassium avec du noir de fumée, et le flux blanc en mélangeant du carbonate de potassium avec un peu de salpêtre. Le flux noir est employé lorsque des métaux doivent seulement être fondus, le flux blanc au contraire lorsqu'une partie des métaux doit être oxydée; 5° on l'emploie encore pour conserver la viande avec le sel marin et quelquefois aussi avec du sucre; 6° pour préparer le fondant de Baumé et la poudre détonante. Le *fondant de Baumé* est un mélange de 3 parties de salpêtre, de 1 partie de fleurs de soufre et de 1 partie de sciure de bois (la plus convenable est celle qui provient d'un bois riche en résine); si l'on introduit dans ce mélange une monnaie d'argent ou de cuivre, elle entre en fusion, parce qu'il se forme des sulfures métalliques facilement fusibles (sulfure d'argent et sulfure de cuivre). La *poudre détonante* est un mélange de 3 parties de salpêtre, de 2 parties de carbonate de potassium et de 1 partie de soufre, qui, chauffé dans une petite capsule au-dessus d'une lampe, détone avec violence, parce que la masse tout entière se décompose d'un seul coup, en donnant naissance à de grandes quantités de gaz :



7° comme engrais; 8° pour la préparation d'un grand nombre de produits chimiques et pharmaceutiques; 9° pour l'affinage du fer (affinage au salpêtre) d'après le procédé de *Heaton* (voyez page 40).

**Azotate de sodium, nitrate de sodium, nitre cubique, salpêtre du Chili**  $\text{NaAzO}^3$  (contenant 0/0 36,47 de soude et 63,53 d'acide azotique). — Ce sel se rencontre dans les districts d'Atacama et de Tarapaca, non loin

de la baie d'Yquique au Pérou (à trois jours de marche de la Conception), sous forme de dépôts (appelés *caliche* ou *terra salitrosa*) d'épaisseur variable (de 0 m. 3 à 1 mètre) et d'une étendue de plus de 30 milles (allant jusque dans le voisinage de Copiapo au nord du Chili). Ces dépôts, recouverts d'argile, sont presque entièrement constitués par un sel pur, dur et sec, et ils se trouvent presque immédiatement au-dessous de la surface du sol. Dans d'autres lieux du Pérou le salpêtre de soude (qui de Valparaiso, le principal entrepôt du salpêtre extrait au Pérou, est expédié en Europe sous le nom de *salpêtre du Chili*) forme l'élément principal d'un mélange sablonneux, qui dans certains endroits affleure à la surface du sol et qui dans d'autres se trouve à une profondeur de 8 pieds au plus. Le salpêtre du Chili non purifié se présente sous forme d'une masse un peu humide, le plus souvent colorée en brunâtre ou en jaunâtre et constituée par des fragments cristallins; cependant ce sel se rencontre ordinairement dans le commerce entièrement ou à demi purifié, et cette purification s'effectue sur le lieu même du gisement par dissolution dans l'eau, et évaporation de la solution à sec. Un échantillon contenait :

Azotate de sodium.....	94,03
Azotite de sodium.....	0,31
Chlorure de sodium.....	1,52
— de potassium.....	0,80
Sulfate de sodium.....	0,92
Iodate de sodium.....	0,29
Chlorure de magnésium.....	0,96
Acide borique.....	traces.
Eau.....	1,96
	100,00

Il ne peut être employé que dans certaines conditions pour la fabrication de la poudre à canon, parce qu'il attire l'humidité atmosphérique, mais on peut s'en servir pour la poudre de mine; il est employé pour la préparation de l'acide azotique, de l'acide sulfurique anglais, pour la purification de la soude caustique, pour la préparation du chlore dans les fabriques de chlorure de chaux, pour la fabrication de l'arséniate de sodium, pour la conservation de la viande, pour la fabrication du verre, pour la préparation de l'oxychlorure de plomb (comme succédané de blanc de plomb), et pour la régénération du peroxyde de manganèse dans la préparation du minium; on en emploie aussi en très-grandes quantités pour la transformation de la fonte en acier d'après le procédé de *Hargreaves* (1868) et de *Heaton* (1869) et surtout pour la fabrication du salpêtre de potasse, depuis que le chlorure de potassium (provenant de la décomposition de la carnallite et de la purification de la sylvine, du traitement de kelp et du charbon de vinasse) se trouve à un si bas prix dans le commerce. A cause de son action favorable sur la végétation des céréales, il est employé comme engrais depuis environ trente ans.

Le salpêtre du Chili contient toujours un peu d'azotite de sodium, ainsi que de petites quantités d'iode, qui se rassemble dans les eaux mères lors

de la purification de ce sel par cristallisation. A Tarapaca on prépare chaque jour 40 kilogr. d'iode. D'après *L. Krafft*, 1 kilogr. de salpêtre brut contient 0 gr. 59 d'iode. D'après *Nöllner* (1868), les plantes azotées qui accumulent de l'iode dans leur organisme, c'est-à-dire les algues marines, joueraient un rôle important dans la formation des dépôts de salpêtre de l'Amérique du Sud. Par conséquent l'iode contenu dans le salpêtre du Chili aurait la même provenance que celui des fabriques écossaises et françaises. Le tableau suivant indique les quantités de salpêtre du Chili qui ont été importées de l'Amérique méridionale :

1830.....	935,000 kilogr.	1862.....	111,267,500 kilogr.
1835.....	7,019,950 —	1863.....	103,150,000 —
1840.....	11,368,100 —	1864.....	126,150,000 —
1845.....	18,811,950 —	1865.....	149,600,000 —
1850.....	25,592,250 —	1866.....	152,000,000 —
1853.....	43,312,050 —	1867.....	175,100,000 —
1858.....	61,012,000 —	1868.....	192,250,000 —
1860.....	80,608,000 —	1869.....	148,250,000 —
1861.....	91,258,500 —		

#### ACIDE AZOTIQUE.

**Préparation de l'acide azotique.** — L'acide azotique ( $\text{AzHO}^3$ ) s'obtient presque généralement en décomposant l'azotate de sodium (plus rarement l'azotate de potassium) à l'aide de l'acide sulfurique et en condensant les vapeurs qui se dégagent. On prépare en grand l'acide azotique de la manière suivante : dans une chaudière en fonte A (fig. 80) on

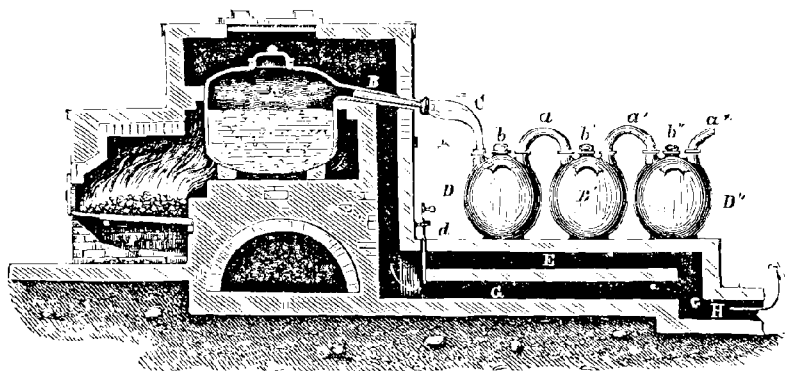


Fig. 80.

introduit l'azotate (de sodium ou de potassium) par l'ouverture supérieure et à l'aide d'un entonnoir on verse de l'acide sulfurique sur le sel, on ferme la chaudière et au moyen d'un tube de fer B revêtu avec de l'argile on l'unit à l'allonge de verre C, qui débouche dans le vase de grès D servant de récipient. Le vase D communique par des tubes avec un deuxième vase semblable D', celui-ci avec un troisième et ainsi de suite; ces derniers vases servent à recueillir les vapeurs non condensées

dans le premier. La chaudière est chauffée par un foyer placé latéralement, et les gaz de la combustion se dégagent par le conduit GH. Au commencement de l'opération le tiroir *d* est abaissé, de manière à ce qu'il ferme le canal inférieur G; la fumée passe alors par H et chauffe les récipients D, D' et D'', ce qui est nécessaire pour éviter qu'ils ne soient cassés par l'acide chaud qui distille. Dès que la distillation est commencée, on dispose le tiroir de telle sorte que E soit fermé et que les gaz de la combustion ne puissent passer que par le canal inférieur G.

L'acide azotique contenu dans le premier vase servant de récipient est suffisamment concentré pour la vente, tandis que les autres vases, dans lesquels de l'eau avait été versée par les ouvertures *b' b''* pour faciliter la condensation des vapeurs, renferment un acide plus faible, l'eau-forte ordinaire.

On emploie fréquemment pour la préparation de l'acide azotique des fourneaux appelés *galères*, et l'acide est distillé dans des cornues de verre placées dans ces fourneaux. Si l'on veut préparer de l'acide azotique chimiquement pur, on met de côté la portion qui passe d'abord à la distillation parce qu'elle renferme de l'acide chlorhydrique.

Les quantités de matières à employer sont les suivantes :

30 kilogr.	d'azotate de potassium	et 29,0 kilogr.	d'acide sulfurique anglais,
17 —	— de sodium	et 14,6 —	— — —

Le bisulfate de sodium qui reste lorsqu'on se sert du salpêtre de soude est employé pour préparer de l'acide sulfurique fumant, ou bien on le chauffe au rouge avec du sel marin pour fabriquer du sulfate de sodium et de l'acide chlorhydrique.

L'acide azotique ( $\text{AzHO}^3$ ) ainsi obtenu se présente sous forme d'un liquide incolore, transparent, d'un poids spécifique de 1,53 et qui bout à 80° cent. Il fume en présence de l'air, parce qu'il s'empare de l'humidité de celui-ci. Mis en contact avec de l'eau, l'acide azotique s'échauffe et son point d'ébullition s'élève. Un acide composé de 100 parties d'acide azotique ( $\text{AzHO}^3$ ) et de 50 parties d'eau ne bout qu'à 129°; lorsqu'on étend encore plus, le point d'ébullition s'abaisse, de telle sorte que, lorsqu'on chauffe un acide azotique étendu au-dessus de 100°, l'eau distille d'abord avec un peu d'acide azotique, jusqu'à ce qu'enfin le point d'ébullition se soit de nouveau élevé à 130°, température à laquelle distille l'eau forte double (d'un poids spécifique de 1,33 à 1,45). L'eau-forte simple ordinaire a un poids spécifique de 1,19 à 1,23.

**Blanchiment de l'acide azotique.** — L'acide azotique concentré est ordinairement coloré en jaune ou en rouge par de l'acide hypoazotique; lorsqu'il s'agit de préparer un acide incolore complètement dépourvu d'acide hypoazotique, on le soumet au *blanchiment*. Dans ce but on chauffe l'acide coloré dans des ballons de verre placés dans un bain-marie à 80 ou 90° (fig. 81), et l'on prolonge le chauffage tant qu'il se dégage des vapeurs rouges, que l'on dirige dans une chambre à acide sul-

furique où on les utilise immédiatement, ou bien que l'on amène à l'air libre au moyen d'un tube. Par cette opération l'acide chlorhydrique pré-

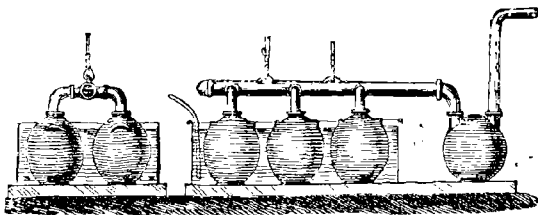


Fig. 81.

sent est aussi volatilisé sous forme de chlore. En distillant l'acide azotique sur de l'azotate de baryum, on peut aussi le débarrasser de l'acide sulfurique qu'il peut contenir et par distillation sur de l'azotate d'argent lui enlever les dernières traces d'acide chlorhydrique.

**Condensation de l'acide azotique.** — Dans ces derniers temps on a apporté dans la fabrication de l'acide azotique des perfectionnements, dont les uns ont pour but d'éviter le blanchiment, et dont les autres sont relatifs aux appareils condensateurs. En ce qui concerne le premier point nous devons citer la disposition en usage dans la fabrique de *Chevé*, à Paris. Les praticiens savent que les vapeurs rouges qui prennent naissance dans la fabrication de l'acide azotique ne se produisent qu'au commencement et vers la fin de la distillation. Il suffira, par conséquent, d'opérer par distillation fractionnée pour obtenir d'un côté l'acide rouge et d'un autre côté l'acide blanc, qui sans avoir besoin d'être blanchi peut être livré immédiatement au commerce. Dans ce but on se sert d'un robinet de grès (de la forme représentée par la figure 82), dont on fait com-



Fig. 82.

muniquer le tube A avec l'appareil distillatoire, tandis que les tubes B et B' communiquent chacun avec une rangée différente de ballons destinés à recueillir l'acide. Le robinet est percé de telle sorte que l'on peut à volonté établir la communication entre A et B', pendant que B est fermé, ou bien entre A et B. Par conséquent, en plaçant le robinet dans une position convenable, on peut séparer complètement et sans frais l'acide rouge de l'acide incolore.

Le deuxième perfectionnement, dû à *Plisson* et *Devers*, s'adresse à l'appareil de condensation. Dans ce procédé celle-ci s'opère au moyen d'une série de 10 bouteilles étagées, dont 6 sont ouvertes par le bas et terminées en entonnoir, de manière à pouvoir s'adapter dans la tubulure d'une

bouteille ordinaire ; une d'elles est représentée isolément en G (fig. 83). D'un cylindre caché derrière le massif en briques M sort un tube de grès, dans lequel s'emmanche un tube de verre G deux fois recourbé, qui vient s'adapter à l'une des trois tubulures de la première bouteille A. C'est dans celle-ci que s'arrêtent les premières portions de l'acide, ce qui peut être entraîné par ce dernier et en général toutes les impuretés. La bouteille A est munie intérieurement d'un petit tube T (fig. 84), qui forme fermeture hydraulique, de telle sorte qu'aussitôt que le liquide a atteint quelques centimètres de hauteur, le surplus s'en écoule au moyen du tube T dans

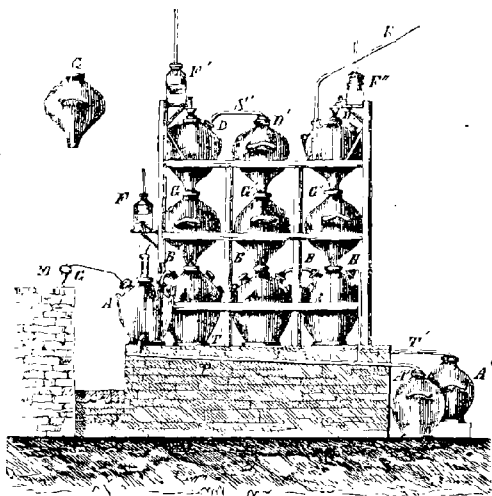


Fig. 83.

une bouteille A' hermétiquement fermée. La bouteille A porte à sa seconde tubulure un entonnoir par lequel l'eau du flacon F s'écoule et vient aider à la condensation. Au moyen d'un tube de verre S, les vapeurs acides passent dans la bouteille B ; celle-ci, comme les deux autres bouteilles B' et B'', laisse écouler par le tube T', dans le ballon A'' les produits qui s'y sont condensés. De B les vapeurs non condensées passent en C, puis en D ; dans ces deux bouteilles une partie de l'acide se condense, puis retombe en B pour s'écouler en A'' ; le reste passe par le tube de verre S' en D', puis en C', puis en B', où s'arrêtent les parties condensées. De là les vapeurs passent à travers les bouteilles B'' C'' D'' et de cette dernière bouteille la portion non condensée se dirige dans la cheminée par le tube K. Des flacons de *Mariotte* F' et F'' s'écoule de l'eau, qui, jointe à celle du flacon F, complète la quantité de liquide nécessaire pour abaisser l'acide produit à 36° Baumé (= un poids spécifique de 1,31 = 42,20/0, Az<sup>2</sup>O<sup>5</sup>). Pour éviter la pression dans les bouteilles A' et A'', un tube H et un semblable H' (négligé dans la figure) partent de T et T' pour conduire les

vapeurs non condensées dans la bouteille B'', où elles rejoignent celles du reste de l'appareil. En somme, dans cet appareil qui, au premier abord, paraît compliqué, mais dont le maniement est facile, les vapeurs acides, dans leur parcours, se condensent d'abord dans la bouteille A, qui les conduit dans un récipient particulier A', puis dans les bouteilles B, B', B'', d'où le produit s'écoule dans un récipient commun A''.

Ce nouveau mode de condensation est extrêmement avantageux. Les appareils une fois montés n'ont besoin d'être remaniés que fort rarement, la main-d'œuvre qu'exige chaque jour la vidange de l'appareil ordinaire, la consommation de lut qui en est la conséquence se trouvent ainsi évitées; en outre, dans leur longue course, les vapeurs rencontrent de grandes surfaces qui activent la condensation comme le montre le rendement de 132 à 134 kilogrammes d'acide à 36° Baumé pour 100 kilogrammes d'azotate obtenu avec cet appareil, au lieu des 125 à 128 pour 100 fournis par les appareils ordinaires. Il nous reste à décrire les dispositions intérieures des bouteilles et de l'entonnoir-siphon formant fermeture hydraulique. Chacune des *bouteilles* de la rangée inférieure est munie d'un tube recourbé en grès T (fig. 84), adhérent au fond de la bouteille et

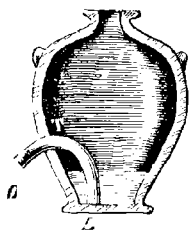


Fig. 84.

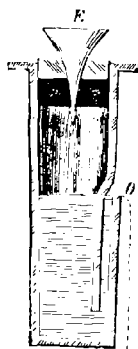


Fig. 85.

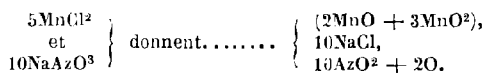
dont l'ouverture O est libre; une fente latérale L établit la communication entre l'intérieur de ce tube et le liquide de la bouteille, et s'élève naturellement à une hauteur moindre que l'ouverture O. On comprend aisément comment ce petit tube forme une fermeture hydraulique à la bouteille. L'*entonnoir-siphon* est un tube en grès de 3 centimètres de diamètre environ, dont la paroi latérale est percée longitudinalement de manière à donner une cloison intérieure (fig. 85); le liquide tombant dans l'intérieur de ce tube s'y maintient tant que son niveau n'arrive pas à celui de l'ouverture O, mais aussitôt qu'il y est parvenu, l'écoulement se produit par celle-ci proportionnellement à la chute du liquide par l'entonnoir E.

**Autres méthodes de préparation de l'acide azotique.** — La méthode qui consiste à faire agir l'acide sulfurique sur le nitrate de



potassium ou de sodium, n'est pas la seule qui puisse être employée pour la préparation de l'acide azotique ; cet acide peut être encore extrait des nitrates par d'autres procédés nombreux parmi lesquels nous citerons quelques-uns des meilleurs.

1° Action du protochlorure de manganèse (résidus de la préparation du chlore) sur l'azotate de sodium. Si l'on chauffe un mélange de ces deux sels jusqu'à environ 230°, il se dégage des vapeurs nitreuses ( $\text{AzO}^2 + \text{O}$ ) et il reste un oxyde de manganèse qui peut de nouveau servir pour la préparation du chlore :



Si l'on fait arriver avec de l'eau dans l'appareil condensateur le mélange d'acide hypoazotique et d'oxygène, il se transforme en acide azotique ; l'excès d'acide hypoazotique se dédouble en acide azotique et en bioxyde d'azote. Si l'air contenu dans les appareils est suffisant pour faire passer tout le bioxyde d'azote à l'état d'acide azotique, cette réaction se reproduit ; si au contraire la quantité de l'air est insuffisante, le bioxyde d'azote se dissout dans l'acide azotique et ce qui est en excès se dégage dans l'air. De nombreuses expériences exécutées par *Kuhlmann* en opérant dans des cornues d'argile ont montré que dans ce procédé 100 parties d'azotate de sodium donnent en moyenne 125 à 126 parties d'acide azotique à 35°. C'est presque le même rendement qu'avec le procédé ordinaire (127 à 128 0/0). On a aussi fait des expériences avec d'autres chlorures, notamment avec le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium et le chlorure de zinc : or il s'est produit une réaction analogue, de l'acide azotique, du chlorure de sodium et de la chaux, de la magnésie ou de l'oxyde de zinc se sont formés.

2° Action de certains sulfates sur des azotates alcalins. De nombreuses expériences ont montré à *Kuhlmann* que les sulfates, même ceux qui sont très-stables et qui ne jouent en aucune façon le rôle d'un acide, peuvent provoquer la décomposition des azotates alcalins. Le sulfate de manganèse décompose l'azotate de sodium, en donnant naissance à des produits analogues à ceux qui se forment avec le chlorure de manganèse. Des réactions analogues ont lieu avec le sulfate de zinc, le sulfate de magnésium et même le sulfate de calcium.

3° Action du charbon sur l'azotate de sodium ; dans ce procédé l'acide azotique prend naissance en même temps que du carbonate de sodium.

4° Action de l'acide silicique (ou de l'alumine) sur l'azotate de sodium. Dans ce cas on obtient en même temps que l'acide azotique du silicate de sodium que l'on transforme en carbonate.

5° Action de l'acide sulfurique sur le nitrate de baryum (sans distillation). L'acide azotique (à 10 ou 11° Baumé) séparé du blanc de baryte par décantation peut être concentré par ébullition jusqu'à 25° Baumé.

**Densités de l'acide azotique.** — D'après *J. Kolb*, le poids spéci-

fique d'un acide azotique et sa richesse en acide concentré offrent les relations suivantes :

400 PARTIES CONTIENNENT		DENSITÉ.		400 PARTIES CONTIENNENT		DENSITÉ.	
AzHO <sup>3</sup>	Az <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	A 0°.	A 15° C.	AzHO <sup>3</sup>	Az <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	A 0°.	A 15° C.
100,00	85,71	1,559	1,530	50,99	43,70	1,341	1,323
97,00	83,14	1,548	1,520	45,00	38,57	1,300	1,284
94,00	80,57	1,537	1,509	40,00	34,28	1,267	1,251
92,00	78,85	1,529	1,503	34,86	29,02	1,226	1,211
91,00	78,00	1,526	1,499	30,00	25,71	1,200	1,185
90,00	77,15	1,522	1,495	25,71	22,04	1,171	1,157
85,00	72,86	1,503	1,478	23,00	19,71	1,153	1,138
80,00	68,57	1,484	1,460	20,00	17,14	1,132	1,120
75,00	64,28	1,465	1,442	15,00	12,85	1,099	1,089
69,96	60,00	1,444	1,423	11,41	9,77	1,075	1,067
65,07	55,77	1,420	1,400	4,00	3,42	1,026	1,022
60,00	51,43	1,393	1,374	2,00	1,71	1,013	1,010
55,00	47,14	1,365	1,346				

Le tableau suivant indique les relations qui existent entre les densités et les degrés Baumé :

DEGRÉS D'APRÈS BAUMÉ.	DENSITÉ.	400 PARTIES CONTIENNENT A 0°		400 PARTIES CONTIENNENT A 15° C.	
		AzHO <sup>3</sup> .	Az <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .	AzHO <sup>3</sup> .	Az <sup>2</sup> O <sup>5</sup> .
6	1,044	6,7	5,7	7,6	6,5
7	1,052	8,0	6,9	9,0	7,7
9	1,067	10,2	8,7	11,4	9,8
10	1,075	11,4	9,8	12,7	10,9
15	1,116	17,6	15,1	19,4	16,6
20	1,161	24,2	20,7	26,3	22,5
25	1,210	31,4	26,9	33,8	28,9
30	1,261	39,1	33,5	41,5	35,6
35	1,321	48,0	41,1	50,7	43,5
40	1,384	58,4	50,0	61,7	52,9
45	1,454	72,2	61,9	78,4	72,2
46	1,470	76,1	65,2	83,0	71,1
47	1,485	80,2	68,7	87,1	74,7

47° Baumé correspondent à.....	96° Twaddle.
46° — — à.....	92° —
45° — — à.....	88° —
43° — — à.....	84° —
42° — — à.....	80° —
38° — — à.....	70° —
34° — — à.....	60° —
29° — — à.....	50° —
25° — — à.....	40° —
20° — — à.....	30° —
14° — — à.....	20° —
7° — — à.....	20° —

L'acide azotique d'une densité de	1,52	bout à	86°
—	—	1,50 — à	99°
—	—	1,45 — à	113°
—	—	1,42 — à	123°
—	—	1,40 — à	119°
—	—	1,35 — à	117°
—	—	1,30 — à	113°
—	—	1,20 — à	108°
—	—	1,15 — à	104°

**Acide azotique fumant.** — Si dans la préparation de l'acide azotique on emploie 1 molécule d'acide sulfurique pour 1 molécule de nitrate de potassium, on obtient comme produit de la distillation un liquide jaune-rouge, consistant en un mélange d'acide azotique et d'acide hypoazotique. Ce liquide porte le nom d'*acide azotique rouge fumant*. Lorsqu'on prend des poids égaux de nitrate de potassium et d'acide sulfurique, la moitié seulement de l'acide azotique est expulsée, mais l'autre moitié se décompose en acide hypoazotique et en oxygène, qui s'unit à l'acide azotique non décomposé pour former de l'acide azotique fumant. Si au contraire on emploie pour la décomposition du nitrate de potassium ou du nitrate de sodium 2 molécules d'acide sulfurique, on obtient tout l'acide azotique non décomposé et il reste dans la cornue du bisulfate de potassium ou de sodium. Cependant lorsqu'on se sert du nitrate de sodium, l'expérience a appris qu'il ne faut pas prendre 2 molécules d'acide sulfurique, parce que ce sel est décomposé par l'acide sulfurique beaucoup plus facilement que la combinaison correspondante de potasse. Il suffit de 1 molécule  $\frac{1}{4}$  ou 1 molécule  $\frac{1}{2}$ . 400 parties de salpêtre du Chili donnent 120 à 130 parties d'acide azotique à 36° Baumé.

Pour obtenir de l'acide azotique fumant, on se sert depuis quelque temps de la méthode employée pour l'acide azotique ordinaire, en ayant soin d'ajouter au mélange un corps qui exerce une action décomposante. Dans ce but on employait autrefois le soufre, maintenant on se sert de l'amidon. D'après l'indication de *C. Brunner*, on arrose avec 400 parties d'acide sulfurique anglais, d'une densité de 1,85, un mélange de 400 parties de salpêtre et 3 parties  $\frac{1}{2}$  d'amidon. Ordinairement la distillation commence sans que l'on soit obligé de chauffer, et on la termine en chauffant légèrement. 400 parties de nitrate de potassium fournissent de cette façon environ 60 parties d'acide azotique fortement coloré en rouge. On fera bien de ne remplir la cornue que jusqu'au tiers.

**Usages de l'acide azotique.** — Les *applications* industrielles de l'acide azotique sont basées sur la propriété que possède ce corps de se décomposer en bioxyde d'azote, acide hypoazotique et ozone, lorsqu'on le met en contact avec certaines substances; l'ozone forme un oxyde avec ces dernières ou bien il les oxyde en donnant naissance à des combinaisons particulières, tandis que l'acide hypoazotique, lorsqu'il se trouve en présence de corps organiques, se combine avec eux et forme des composés nitrés (nitrobenzol ou essence d'amandes amères artificielle, nitronaphta-

line, nitroglycérine, nitromannite, coton-poudre, jaune de Martius, acide picrique). Un grand nombre de métaux se dissolvent dans l'acide azotique, lorsque celui-ci n'est pas trop concentré; l'acide azotique très-concentré peut être mis en contact avec le plomb et le fer, sans qu'il se décompose. Les matières albuminoïdes (peau, laine, soie, corne, plumes) sont colorées en jaune d'une manière durable par l'acide azotique concentré (probablement par suite de formation d'acide picrique), d'où son emploi pour colorer en jaune la soie, etc.; l'action longtemps continuée de l'acide azotique sur les substances précédentes produit leur décomposition complète et leur transformation partielle en acide picrique. Beaucoup de substances organiques, comme la cellulose, l'amidon, le sucre, etc., sont décomposées par l'action de l'acide azotique avec formation d'acide oxalique. L'amidon sur lequel on fait agir pendant peu de temps de l'acide azotique très-étendu se transforme en dextrine, tandis qu'il est changé en xyloïdine explosive par l'acide azotique concentré. La propriété que possède l'acide azotique de décomposer certaines matières colorantes est appliquée dans l'impression des indiennes pour produire des dessins jaunes sur fond bleu, ainsi que dans le tissage des draps pour mordancer en jaune les lisières. Dans la fabrication des chapeaux on emploie une dissolution de mercure dans l'acide azotique afin de rendre les poils lisses propres au feutrage. L'acide azotique trouve une application importante dans la fabrication de l'acide sulfurique; il est en outre très-employé dans le travail des métaux, ainsi, par exemple, pour graver l'acier et le cuivre, pour décaper le laiton et le bronze, pour teindre l'or, pour préparer le mordant de fer usité dans la teinture en noir de la soie et désigné sous le nom de *rouille* (à Lyon seulement on emploie chaque jour 12,500 kilogr. environ de ce mordant), pour préparer l'acide picrique avec l'acide carbolique, le jaune de Martius avec la naphthaline, le nitrobenzol et le nitrotoluol des fabriques d'anilines, l'acide phtalique (avec la naphthaline) destiné à la fabrication artificielle de l'acide benzoïque, l'antraquinon destiné à la fabrication de l'alizarine avec l'anthracène, pour la préparation du nitrate d'argent (application importante de l'acide azotique à cause de l'énorme diffusion de la photographie), de l'acide arsénique (pour la préparation de la fuchsine), du fulminate de mercure, de la nitroglycérine (et des deux préparations la dynamite et la dualine), etc.

### PRÉPARATIONS EXPLOSIVES.

#### a. POUDRE A TIRER ET PRINCIPES CHIMIQUES DE LA PYROTECHNIE.

##### *Poudre à tirer.*

La *poudre à tirer* est un mélange granulé contenant des proportions déterminées de salpêtre, de soufre et de charbon. A une température d'environ 300° et au contact de corps chauffés au rouge ou en combustion, ou

enfin sous l'influence d'un frottement ou d'un choc, elle s'enflamme, brûle avec une certaine rapidité et donne comme produits de combustion de l'azote, de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone, et comme résidu un mélange de sulfate et de carbonate de potassium : si l'inflammation a lieu dans un vase fermé, les parois sous l'influence de la grande quantité des gaz chauds qui se dégagent éprouvent une pression telle qu'elles seraient infailliblement brisées, si le vase n'était pas disposé de manière à ce que, comme dans une arme à feu, une partie des parois cède sous la pression gazeuse. C'est de cette manière qu'une balle peut être lancée dans une certaine direction. Mais il ne faut pas oublier que c'est seulement cette portion de gaz, qui se forme jusqu'à ce que la balle soit chassée du canon de l'arme, qui fait sentir son action sur celle-là ; par conséquent plus une poudre brûle lentement, plus est faible son action sur le projectile.

**Fabrication de la poudre.** — Les matériaux employés pour la fa-

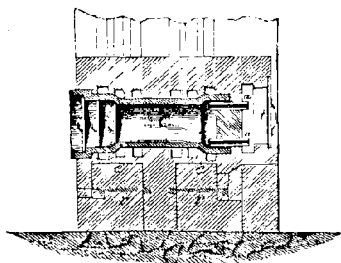


Fig. 86.

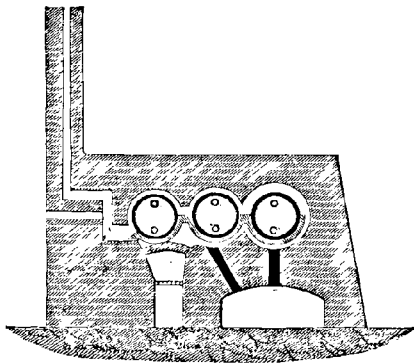


Fig. 87.

brication de la poudre doivent être de la plus grande pureté : il ne doit pas y avoir de chlorures métalliques dans le salpêtre, d'acide sulfureux dans le soufre, aussi n'emploie-t-on jamais la fleur de soufre, mais toujours le soufre en canons. Le *charbon* doit être choisi avec la plus grande attention. Pour la préparation du charbon on emploie des plantes dont les fibres du liber sont bien développées, comme le lin et le chanvre. Dans les arbres on choisit des branches de plusieurs années d'un diamètre d'environ 5 à 9 centimètres. Dans la plus grande partie de l'Allemagne, en France et en Belgique, on carbonise surtout le bois de bourdaine (*Prunus padus*), ainsi que le bois de peuplier, de tilleul, d'aune, de saule et de marronnier d'Inde, en Angleterre le cornouiller noir et l'aune, en Italie le chanvre seulement, en Espagne le chanvre, le lin, la vigne, le saule, le laurier-rose et l'if, en Autriche le cornouiller sanguin, le noisetier ou l'aune ; le charbon de ces végétaux convient parfaitement pour la fabrication de la poudre à cause de sa grande facilité à

être réduit en poudre. Toutes les substances que l'on vient de nommer donnent environ 35 à 40 0/0 de charbon lorsqu'on les soumet à la carbonisation, opération que l'on pratique dans des cylindres semblables à ceux des usines à gaz (fig. 86 et 87), dans des fosses ou dans des chaudières avec de la vapeur d'eau surchauffée (fig. 88) <sup>1</sup>. Lorsque la carbo-

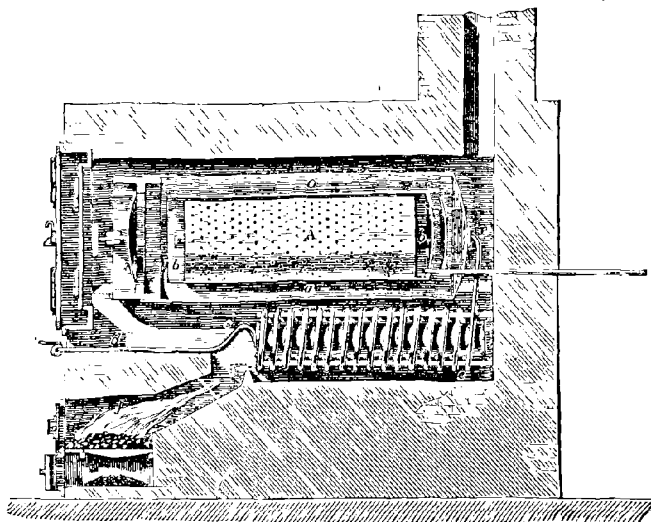


Fig. 88.

nisation du bois a été effectuée à une température aussi basse que possible, on obtient un charbon brun rougeâtre, lisse et muni de nombreuses fentes transversales (*charbon roux*). Le charbon préparé dans des cylindres est désigné assez improprement sous le nom de *charbon distillé*,

<sup>1</sup> Ce procédé est en usage aux poudreries d'Esquerdes, près de Saint-Omer, de Saint-Chamas, près de Marseille et à celle de Welteren, en Belgique. L'appareil employé à Esquerdes se compose de trois cylindres concentriques en tôle (fig. 88) dont l'intérieur A, percé de trous sur toute sa périphérie, reçoit la charge de bois; le second bb sert d'enveloppe au premier et le troisième aa entoure les deux autres. Au-dessous, se trouve un serpentín en fer cc, dont l'une des extrémités d communique avec une chaudière à vapeur, et l'autre e avec le fond du cylindre enveloppe aa. Un foyer f, alimenté par du bois ou du coke, chauffe le serpentín au degré convenable. Un disque obturateur en fer forgé clôt le cylindre aa, et deux portes de même métal ferment l'appareil en empêchant tout refroidissement extérieur. Un tube de cuivre g, fixé dans le fond du cylindre A, laisse échapper la vapeur. Le foyer étant allumé et le serpentín chauffé à 300°, on ouvre le robinet d'entrée de la vapeur r; celle-ci s'élance, circule dans le serpentín, s'y chauffe et pénètre dans le grand cylindre aa. Là elle chemine entre les deux cylindres, entre dans le cylindre A par sa partie antérieure ouverte, immerge le bois, le pénètre peu à peu, s'insinue dans ses pores, y dépose la chaleur dont elle est chargée, élève ainsi la température de manière à déterminer la carbonisation et s'échappe par g. Le charbon obtenu est d'une très-belle qualité. (L. G.)

pour le distinguer de celui que l'on obtient par carbonisation du bois dans des fosses.

La préparation mécanique de la poudre à tirer comprend les opérations suivantes :

1° Pulvérisation des matériaux ; 2° mélange de ceux-ci ; 3° humectation de la composition ; 4° compression de celle-ci ; 5° granulation et égalisation de la poudre ; 6° lissage de celle-ci ; 7° dessiccation et 8° époussetage de la poudre.

*Pulvérisation des matériaux.* — La pulvérisation des matériaux peut être effectuée de trois manières différentes :

- a. Par le procédé des tonnes ;
  - b. Par le procédé des meules ;
  - c. Par le procédé des pilons.
- a. La pulvérisation par le procédé des tonnes a été employée pour la pre-

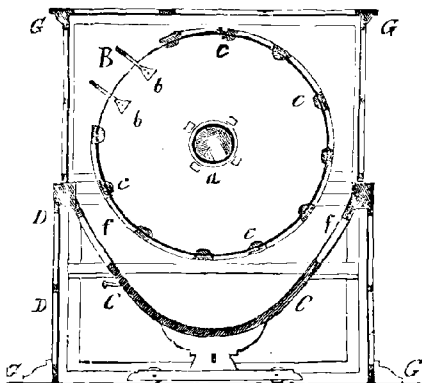


Fig. 89.

mière fois pendant la révolution française à la fin du siècle dernier à cause de la grande quantité de poudre dont on avait besoin. Ce procédé (procédé révolutionnaire) convient très-bien pour la pulvérisation des ingrédients de la poudre, parce qu'il est commode, rapide et qu'il ne produit pas de poussière. Les tonnes dont on se sert sont formées de deux disques de bois fort reliés entre eux par des planches de manière à constituer un cylindre creux (fig. 89). A l'intérieur se trouvent des liteaux saillants *c, c*, qui arrêtent les balles dans leur chute. La paroi interne des tonnes est garnie avec du cuir. Dans les tonnes, qui reposent sur un axe autour duquel elles peuvent être mises en mouvement, on introduit la substance à pulvériser avec un certain nombre de balles de bronze (*gobilles*) ayant environ 0 m. 008 de diamètre.

On ne pulvérise que le charbon et le soufre (chacun séparément), parce que le salpêtre obtenu à l'état de petits cristaux possède déjà la finesse nécessaire.

*b.* La pulvérisation au moyen de lourdes *meules* qui se meuvent sur un massif en maçonnerie est maintenant très-usitée (fig. 90).

*c.* La pulvérisation par le procédé des *pilons* ne s'effectue actuellement

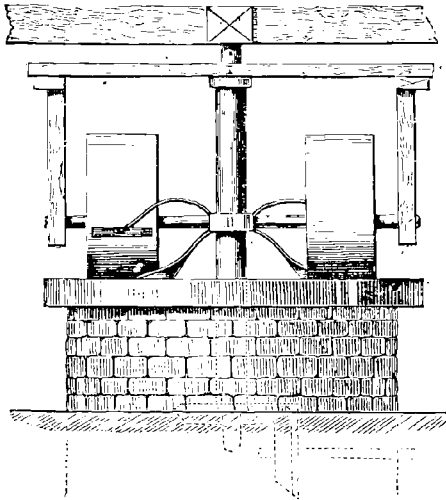


Fig. 90.

que dans les petites fabriques. Les pilons *d* (fig. 91), disposés par séries de 10 ou 12, sont soulevés alternativement par un arbre à cames; ils sont en bois (d'érable ou de charme), et ils portent une garniture de bronze;

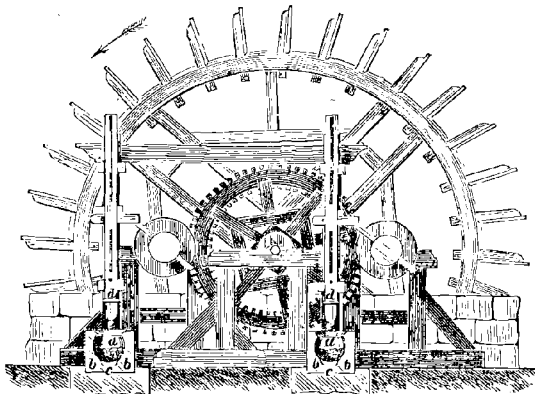


Fig. 91.

leur longueur est égale à 2 m. 40, leur poids d'environ 50 kilogr., et ils frappent 40 à 60 coups à la minute. Les mortiers *a* en forme de poire sont creusés dans une pièce de bois de chêne. Dans chaque mortier on pulvé-



rise en une seule fois 8 à 10 kilogr. de substance. En Suisse on se sert de *mardeaux* au lieu de pilons.

*Mélange et humectation des matériaux.* — Le mélange des matériaux pulvérisés s'effectue dans des tonnes, qui se distinguent des tonnes à pulvériser parce qu'elles sont en cuir. Avec 100 kilogr. de composition et 150 kilogr. de balles de bronze, l'opération dure environ 3 heures, l'appareil faisant 10 tours à la minute. Dans les fabriques où l'on emploie le procédé des meules ou celui des pilons le mélange se fait en même temps que la pulvérisation. La composition est alors humectée (*humectation*) avec 1 ou 2 0/0 d'eau, que l'on fait ordinairement arriver au moyen d'un appareil adapté à l'axe des meules et muni d'une soupape. Lorsque la composition a acquis la consistance et l'homogénéité d'un onguent, le mélange est terminé. Quelquefois on effectue la pulvérisation du charbon et du soufre dans des tonnes, et le mélange de la composition au moyen des meules.

Dans le procédé des pilons le soufre et le charbon, qui ont été préalablement pulvérisés séparément au moyen de 1000 coups, sont mélangés avec le salpêtre et travaillés pendant un certain temps. Après 2000 coups et ensuite après 4000 on change le contenu des mortiers, on donne de nouveau 4000 coups et ainsi de suite, jusqu'à ce que, au bout de 11 heures, on en ait donné 40,000. On change le contenu des mortiers (*re-change*) 6 ou 8 fois. Dans les endroits où l'on se sert de tonnes pour mélanger les ingrédients, l'opération du mélange est suivie de l'*humectation*. Dans ce but on fait arriver la composition sèche de la tonne dans une boîte de bois, au-dessus de laquelle se trouve un tube percé de trous comme un tamis; ce tube amène de l'eau destinée à humecter la composition, que l'on agite continuellement avec une spatule de bois, jusqu'à ce qu'elle renferme 8 à 10 0/0 d'eau.

*Compression de la composition.* — Si, comme on l'a dit, la compression se fait dans le procédé des pilons en même temps que le mélange, une opération particulière, la *compression de la composition*, est nécessaire lorsqu'on emploie le procédé des tonnes ou celui des meules. Dans les fabriques de poudre françaises et prussiennes la compression s'effectue en pressant la composition entre deux rouleaux de 60 centimètres de diamètre, dont l'inférieur est en bois et le supérieur en bronze. Entre les deux rouleaux se met un drap sans fin sur l'un des côtés duquel est placée la composition humectée. Sur l'autre côté arrive celle-ci sous forme d'un tourteau ayant une épaisseur de 0 m. 008 à 0 m. 015 et possédant l'aspect et presque la dureté d'un schiste argileux.

La compression exerce une grande influence sur les propriétés de la poudre. Plus la pression employée est forte, plus il se trouve (jusqu'à une certaine limite) d'éléments actifs dans un volume déterminé et plus est grande la quantité des gaz dégagés lors de la décomposition. Plus la compression est grande, plus est lente la décomposition de la poudre, plus est basse la température des gaz, et plus est faible, par conséquent, l'expansion.

sion de ceux-ci. Si la poudre n'a été exposée qu'à une pression très-faible, elle se décompose subitement dans toute sa masse et elle fait explosion.

*Granulation et égalisation.* — La *granulation* du tourteau de poudre peut être effectuée de trois manières :

- 1° A l'aide de cribles ;
- 2° Au moyen de rouleaux (méthode de *Congrève*) et
- 3° Par la méthode de *Champy*.

La *granulation à l'aide de cribles* se pratique de la manière suivante : les cribles consistent en des châssis de bois ronds sur lesquels est tendue une feuille de parchemin percée de trous (fig. 92). Les trous sont de différentes dimensions. On distingue les cribles d'après la grandeur de leurs trous et l'usage auquel ils sont destinés : le *guillaume* sert pour égruger le tourteau de poudre comprimé ; dans ce crible on place un disque *t* (en forme de lentille) de bois dur (bois de gaïac, de cormier, de chêne) et on soumet le tout à un mouvement de va-et-vient ; à l'aide de

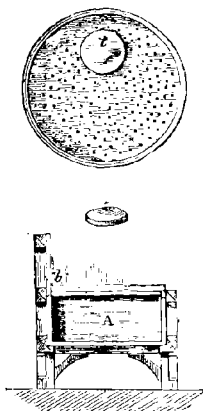


Fig. 92.

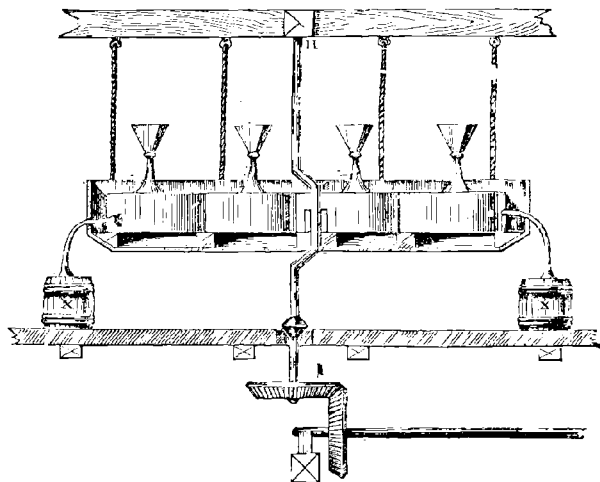


Fig. 93.

la deuxième espèce de tamis, le *grenoir*, on donne aux grains de la poudre égrugée la grosseur nécessaire ; enfin, au moyen de la troisième espèce, l'*égalisoir*, on sépare les grains de même grosseur d'avec les autres et la poussière d'avec la poudre granulée. Dans les fabriques allemandes et françaises, on emploie fréquemment la *machine à gréner de Lefebvre*, qui se compose de huit cribles disposés dans un châssis en bois octogonal (fig. 93).

La *machine à gréner de Congrève* se compose de trois paires de rouleaux en laiton de 60 centimètres de long sur 18 de diamètre qui sont munis de pyramides quadrangulaires hautes de 2 millimètres. Les dents des rouleaux supérieurs sont plus grosses que celles des autres. Le tour-

teau de poudre égrugée est amené à la paire supérieure des rouleaux au moyen d'un drap sans fin. Celui-ci est chargé de la manière suivante : le fond de la boîte quadrangulaire dans laquelle se trouve le tourteau de poudre, peut s'abaisser et s'élever à la manière d'un piston ; lorsque cette boîte a été remplie avec le tourteau de poudre comprimé, le fond mis en mouvement par la machine s'élève lentement et laisse tomber par une ouverture latérale la masse de poudre, qu'il répand uniformément sur le drap. La poudre égrugée arrive entre les rouleaux, et, après avoir été granulée par ceux-ci, elle tombe sur un deuxième système de cribles en toile métallique, auxquels la machine imprime des secousses non interrompues. Au-dessous des paires de rouleaux se trouve un long crible incliné dont les mailles ont des dimensions telles qu'elles ne peuvent pas laisser passer la poudre à canon, mais seulement la poudre à mousquet et la poussière. Au-dessous de ce crible est disposé dans une direction parallèle un autre crible plus fort, qui ne se laisse pas traverser par la poudre à mousquet, mais seulement par la poussière. Enfin, au-dessous du second tamis, se trouve le fond également incliné de l'appareil dans lequel la poussière se rassemble. Avec la machine à gréner de *Congrève* la quantité de la poussière est relativement faible, parce que cet appareil ne fait qu'égruger le tourteau de poudre sans l'écraser.

*Procédé de Champy.* Pendant la première révolution française, on sentit la nécessité de posséder un procédé plus rapide pour la préparation de la poudre et surtout pour l'opération du grenage. A l'aide du procédé de *Champy*, on parvint à opérer la granulation d'une manière plus prompte et en même temps à obtenir une poudre ronde. L'appareil employé dans cette méthode consiste en une tonne de bois au milieu de laquelle débouche un tube de cuivre muni de trous fins et qui se trouve dans l'axe creux de la tonne. De l'eau sous forme d'une pluie fine arrive sur la composition par la pomme du tube. La tonne est mise en mouvement autour de son axe. Chaque gouttelette d'eau forme le noyau d'un grain de poudre, qui, animé d'un mouvement rotatoire incessant au milieu de la composition, s'arrondit et s'accroît par couches concentriques absolument comme une boule de neige. La rotation de la tonne est interrompue aussitôt que les grains ont atteint la grosseur nécessaire. Les grains sont presque complètement sphériques, mais non d'égale grosseur. Par le criblage, on les *égalise*, et on les sépare de la poussière. Les grains trop gros sont de nouveau pulvérisés. On emploie pour l'opération suivante les grains trop fins, qui, en servant de noyaux, donnent très-facilement des grains plus gros.

D'après le *procédé bernois*, on prépare de la poudre *ronde* en soumettant à un mouvement de rotation la poudre granulée anguleuse contenue dans des sacs de futaine : les grains anguleux s'arrondissent et en même temps se lissent. Par cette méthode une grande partie de la poudre est transformée en poussière.

*Lissage de la poudre.* — Le *lissage* de la poudre granulée a pour but

non seulement de débarrasser les grains de toute la poussière, mais encore de polir leur surface. Dans ce but, on introduit environ 200 kilogr. de poudre granulée dans un tambour ressemblant aux tonnes employées pour la pulvérisation des ingrédients et pour le mélange de la composition; on fait ensuite tourner lentement le tambour (qui naturellement ne renferme ni balles ni liteaux) autour de son axe pendant quelques heures.

Dans d'autres pays, en France notamment, on se sert pour le lissage

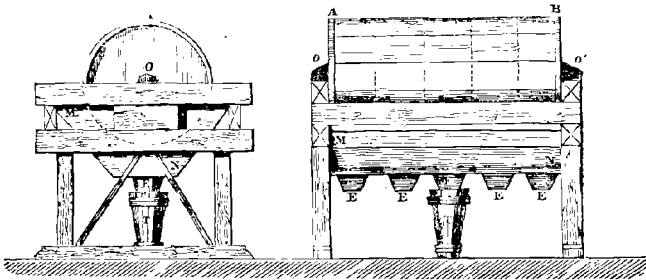


Fig. 94.

de la poudre d'une tonne allongée, qui peut être mise en rotation au moyen d'une manivelle (fig. 94). On augmente le frottement des grains de poudre en disposant dans la tonne suivant la direction de l'axe des baguettes quadrangulaires. L'addition de graphite que l'on fait en Hollande pour le lissage est nuisible, parce que l'éclat se trouve augmenté aux dépens de l'inflammabilité.

*Dessiccation de la poudre granulée.* — Dans les petites fabriques on *desseche* à l'air ou à la chaleur solaire la poudre étendue en couche mince; on se sert aussi dans ces mêmes fabriques d'un fourneau placé au milieu du séchoir et qui est entretenu dans la chambre même, tandis que la poudre est étendue sur des claies le long des parois. Dans les grandes fabriques on emploie les méthodes artificielles de dessiccation.

Il est important pour les qualités de la poudre que la dessiccation n'ait lieu que lentement; une dessiccation trop rapide occasionne en outre les inconvénients suivants : *a.* lorsque surtout la poudre est très-humide et qu'elle n'est pas lisse, du salpêtre est entraîné à la surface avec l'eau qui se dégage et les grains se prennent fortement en masse; *b.* la vapeur aqueuse, en se dégageant, produit dans les grains des canalicules qui diminuent la densité de ceux-là, leur donnent une surface plus grande et les rend par conséquent plus hygrométriques; *c.* une poudre desséchée rapidement donne plus de déchet lors de l'époussetage. C'est pour ces raisons que même dans les fabriques, où l'on emploie les méthodes artificielles de dessiccation, la poudre est préalablement soumise à une courte dessiccation spontanée dans un espace aéré et chaud.

*Époussetage de la poudre desséchée.* — Dans quelques fabriques la poudre,

une fois la dessiccation terminée, est encore lissée pendant quelque temps dans le tambour indiqué plus haut. Dans d'autres fabriques, qui sont les plus nombreuses, on néglige le deuxième lissage, et l'on termine la fabrication de la poudre par l'*époussetage*. Cette opération s'exécute dans des sacs de coutil maintenus obliquement et qui au moyen d'une disposition simple sont animés d'un mouvement de va-et-vient, qui fait passer la poussière à travers les petits trous du coutil, tandis que la poudre tombe dans une boîte. Le déchet produit par l'*époussetage* s'élève à environ 0,143 0/0 du poids de la poudre employée; il est plus riche en charbon que la poudre, et il ne doit pas être ajouté à une nouvelle composition.

**Propriétés de la poudre.** — Une bonne poudre doit, indépendamment de sa composition convenable, avoir certaines propriétés physiques, qui permettent de juger de sa qualité. Ces propriétés sont les suivantes : 1° elle doit être de couleur d'ardoise (noir-gris-bleu); une couleur seulement noir bleuâtre indique une trop grande proportion de charbon, une couleur trop noire qu'elle est humide. Si, pour la fabrication de la poudre, on avait employé du charbon roux à la place du charbon noir, le produit obtenu a une couleur noir bleuâtre; 2° elle ne doit pas être lissée de manière à être brillante : lorsqu'on trouve, à sa surface, quelques points brillants, cela indique que du salpêtre s'est séparé par cristallisation; 3° les grains doivent être presque de même grosseur, lorsque toutefois la poudre n'est pas un mélange fait avec intention de deux espèces différentes; 4° les grains doivent faire entendre une sorte de craquement léger lorsqu'on les presse dans la main; ils doivent être assez résistants pour ne pas se laisser écraser facilement avec les doigts dans la paume de la main; 5° les grains doivent, après avoir été écrasés, former une poussière impalpable; des particules aiguës, dont on constate la présence par le toucher, indiquent que le soufre n'a pas été assez finement pulvérisé; 6° la poudre ne doit pas laisser de traces lorsqu'on la fait rouler sur le dos de la main ou sur du papier, sans cela elle renferme du poussier ou trop d'humidité; 7° un petit tas de poudre enflammé sur du papier blanc doit brûler rapidement, sans laisser de résidu et sans enflammer le papier; des taches noires indiquent qu'il y a trop de charbon ou que celui-ci est mal mélangé; si après la combustion de la poudre on voit des raies jaunes sur le papier, cela tient à la présence d'une trop grande quantité de soufre ou à ce que cet élément n'est pas bien mélangé; s'il reste de petits grains, le mélange n'a pas été bien effectué; si ces grains ne peuvent pas être enflammés, la poudre renferme du salpêtre impur, ce qui maintenant n'a lieu que très-rarement; si enfin la poudre fait des trous au papier, elle est humide ou bien d'une qualité très-inférieure.

La table suivante montre que différentes espèces de poudre, ayant le même poids cube, n'ont pas la même densité :

	1 PIED CUBE (de Prusse) <sup>1</sup> en kilogrammes.	DENSITÉ
Poudre à canon de Neisse (ordinaire).....	30	1,77
— — (nouvelle fabrique).....	30	1,67
— de Berlin (nouvelle fabrique).....	30	1,63
— de Russie (ordinaire).....	30 5/32	1,56
— de Berne (n° 6).....	29 11/16	1,67
Poudre à mousquet de Berlin (nouvelle fabrique)....	30	1,63
— de Berne (n° 4).....	30 5/16	1,67
— de Hounslow.....	29 1/2	1,72
Poudre de chasse de Berlin (ancienne fabrique).....	31	1,77
— du Bouchet.....	29 5/8	1,87
Poudre à très-gros grains, des Pays-Bas (ordinaire)...	30 3/32	1,87
— — d'Autriche.....	32 3/16	1,72

La poudre peut absorber au contact de l'air plus de 14 0/0 d'humidité. Lorsqu'elle n'en a pas absorbé plus de 3 0/0, elle reprend par la dessiccation son activité première; mais lorsqu'elle renferme plus d'humidité, elle perd la propriété de brûler rapidement, et, lorsqu'on la dessèche, chaque grain se recouvre d'une couche de salpêtre, ce qui altère l'uniformité du mélange des ingrédients, et par suite l'activité de la poudre. De la poudre de bonne qualité paraissant bien sèche contient encore 2 0/0 au moins d'humidité. La poudre peut être enflammée par le choc ou par une élévation de température. En ce qui concerne l'inflammabilité de la poudre à tirer sous l'influence d'un choc, on a fait les observations suivantes : l'inflammation a lieu le plus facilement par le choc du fer sur le fer, du fer sur le laiton, du laiton sur le laiton, moins facilement par le choc du plomb sur le plomb, du plomb sur le bois, et le moins facilement par le choc du cuivre sur le cuivre, ou du cuivre sur le bronze. Lorsque la poudre sèche est élevée rapidement à la température de 300° cent., elle détone. Le même effet est exactement produit lorsque l'élévation de température nécessaire n'est communiquée qu'à une petite partie d'une certaine quantité de poudre, comme cela a lieu au contact d'une mèche ou des étincelles d'un briquet, ou enfin de la flamme du mercure fulminant. On doit maintenant regarder comme certain que le charbon est celui des éléments de la poudre qui commence le feu et qu'ensuite l'inflammation se communique aux autres éléments. *Harder* a observé que la poudre ne s'enflammait pas sous le récipient de la machine pneumatique au contact d'un fil de platine chauffé au rouge, mais *Schrötter* a trouvé que de la poudre à tirer placée dans le vide de la machine pneumatique fait toujours explosion, lorsqu'on la chauffe rapidement avec la flamme de l'esprit-de-vin. *F. A. Abel* de Woolwich est arrivé aux mêmes résultats.

**Composition de la poudre à tirer.** — La poudre à tirer se compose assez exactement de 2 molécules d'azotate de potassium, de 1 molécule de soufre et de 3 molécules de charbon; elle contient par conséquent pour 100 parties :

<sup>1</sup> Un pied cube de Prusse = 30 décimètres cubes ou 30 litres.

Salpêtre.....	74,84
Soufre.....	11,84
Charbon (n° I).....	13,32

Les poudres de chasse et à mousquet les meilleures offrent cette composition. Les poudres ordinaires ou poudres de mine contiennent pour des équivalents égaux de salpêtre et de soufre 6 équiv. de charbon, et par conséquent dans 100 parties :

Salpêtre.....	66,03
Soufre.....	10,45
Charbon (n° II).....	23,52

**Produits de la combustion.** — *Bunsen et Schischkoff* ont trouvé une poudre de chasse et une poudre de bulle composées de la manière suivante :

Salpêtre .....	78,99	
Soufre.....	9,84	
Charbon.....	{ Carbone..... 7,69 Hydrogène..... 0,41 Oxygène..... 3,07 Cendre..... traces.	
	100,00	

Le résidu renfermait les substances suivantes :

Sulfate de potassium.....	56,62
Carbonate de potassium.....	27,02
Hyposulfite de potassium.....	7,57
Sulfure de potassium.....	1,06
Hydrate de potasse.....	1,26
Sulfocyanure de potassium.....	0,86
Salpêtre.....	5,19
Charbon.....	0,97
Carbonate d'ammonium.....	} traces.
Soufre.....	
	100,55

Cette analyse montre que le résidu de la poudre se compose essentiellement de sulfate et de carbonate de potassium et non de sulfure de potassium, comme on l'admettait autrefois généralement. La composition suivante a été trouvée pour la *fumée de la poudre* :

Sulfate de potassium.....	65,29
Carbonate de potassium.....	23,48
Hyposulfite de potassium.....	4,90
Sulfure de potassium.....	—
Hydrate de potasse.....	1,33
Sulfocyanure de potassium.....	0,55
Salpêtre.....	3,48
Charbon.....	1,86
Sesquicarbonate d'ammonium.....	0,11
Soufre.....	—
	100,00

De ce qui précède on peut conclure que la fumée de la poudre possède essentiellement la même composition que le résidu, que le soufre et le

264 MATIÈRES BRUTES ET PRODUITS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE.

salpêtre de la poudre sont transformés un peu plus complètement en sulfate de potassium, et que du carbonate d'ammonium se montre à la place du sulfure de potassium manquant.

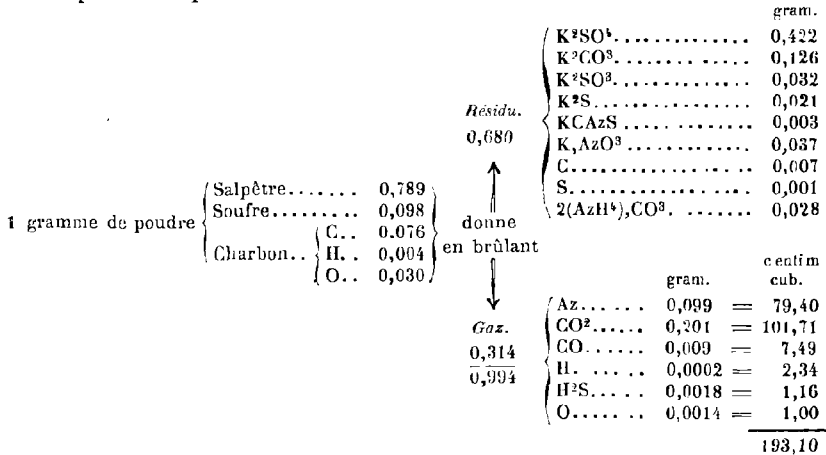
Les produits gazeux de la combustion offrent la composition suivante pour 100 volumes :

Acide carbonique.....	52,67
Azote.....	41,12
Oxyde de carbone.....	3,88
Hydrogène.....	1,21
— sulfuré.....	0,60
Oxygène.....	0,52
Protoxyde d'azote.....	—
	<hr/>
	100,00

Le produit solide de la combustion (résidu et fumée), qui s'est formé en même temps que les gaz précédents, se composait des substances suivantes :

Sulfate de potassium.....	62,10
Carbonate de potassium.....	18,58
Hyposulfite de potassium.....	4,80
Sulfure de potassium.....	3,13
Sulfocyanure de potassium.....	0,45
Azotate de potassium.....	5,47
Charbon.....	1,07
Soufre.....	0,20
Sesquicarbonate d'ammonium.....	4,20
	<hr/>
	100,00

La transformation qu'éprouve la poudre à tirer lorsqu'elle brûle peut être représentée par le schéma suivant :



Cependant, sous des pressions différentes il se forme des produits de combustion différents, comme l'ont montré d'une manière irréfutable les expériences de *Craig* et celles toutes récentes de *N. Fedorow* (1869).

La poudre à tirer ne peut être remplacée par aucune autre substance



connue, parce que d'autres matières analogues, comme le mercure fulminant, le chlorate de potassium, etc., font explosion trop rapidement et font infailliblement éclater les armes à feu ; d'autres substances, comme le coton-poudre, donnent parmi leurs produits de décomposition de l'eau et de l'acide azoteux, qui exercent une grande influence sur les parois de l'arme et sur son jeu ultérieur.

**Nouvelles poudres de mine.**— Sous le nom de *pyronone* on a proposé il y a peu de temps une nouvelle poudre de mine qui se compose de 52,5 parties d'azotate de sodium, de 20 parties de soufre et de 27,5 parties de tan. Elle coûte beaucoup moins cher que la poudre de mine ordinaire, mais il est douteux qu'elle soit plus active. La poudre de mine imaginée par *Wynands* sous le nom de *saxifragine* est plus convenable ; elle se compose de 76 parties d'azotate de baryum, de 22 parties de charbon de bois et de 2 parties de salpêtre. La nouvelle poudre à tirer découverte en 1864 par le capitaine *E. Schultze* est formée de granules de bois qui ont été traités par l'acide azotique et l'acide sulfurique, puis imbibés avec une solution de salpêtre (ou d'azotate de baryum) et ensuite desséchés. Elle est préparée à Edgeworthlodge dans le Hampshire. *Bändisch* a trouvé un procédé pour transformer par compression la poudre de *Schultze* en un corps solide, qui sous un petit volume possède une force considérable et peut être transporté sans danger. La poudre de mine blanche employée en Belgique sous la dénomination de *lithofracteur*<sup>1</sup> est une substance explosive qui se place à côté de la pyroxyline. L'*haloxyline* de *Neumeyer* et *Fehleisen* est un mélange de charbon, de salpêtre et de prussiate de potasse. — La poudre de mine de *Callou* est un mélange de chlorate de potassium et d'orpiment. — La préparation explosive liquide qui se rencontre sous le nom d'*huile détonante* est de la nitroglycérine, avec laquelle on prépare les mélanges détonants, la *dynamite* et la *duatine*, qui seront décrits plus loin. Depuis quelques années on emploie en Angleterre et en France le picrate de potassium pour remplir les bombes destinées à détruire les plaques des vaisseaux de guerre cuirassés ; on s'en sert aussi pour préparer la *poudre au picrate*.

**Essai de la poudre.** — Pour mesurer la force de la poudre à tirer, force qui, les éléments étant les mêmes, dépend de la préparation mécanique, on se sert du *mortier-épreuve*, de l'*épreuve à crémaillère*, de l'*épreuve à levier*, du *pendule balistique* et du *chronoscope*. Le *mortier-épreuve* (fig. 93) est un mortier de bronze qui lance sous un angle de 45° un boulet de 29 kilog. 4 avec une charge de 92 gram. de poudre. La cavité de ce mortier a 191 millimètres de diamètre et 239 millimètres de profondeur. La poudre doit porter le boulet à 225 mètres. De très-bonne poudre le porte à 250 mètres et même à 260. L'*épreuve à crémaillère* consiste en un mortier vertical qui, étant chargé avec 22 à 25 gram. de poudre soulève un poids de 4 kilogr., lequel se meut entre des tiges dentées.

<sup>1</sup> Voyez *C. Luckow*, Ueber Sprengpulver und Sprengpulversurrogate, namentlich über verbesserten Lithofracteur. Deutz, 1869.

D'après la hauteur à laquelle le poids est soulevé on peut se prononcer sur la qualité de la poudre. Dans l'essai au moyen de l'*épreuve à levier* la grandeur du mouvement de réaction donne la mesure de la force de la poudre à expérimenter. Cet appareil consiste en un levier coudé dont les bras sont perpendiculaires l'un sur l'autre; sur l'extrémité du bras qui est horizontal, lorsqu'on se sert du levier, se trouve une petite fusée qui est

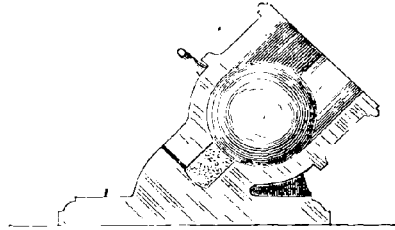


Fig. 95.

chargée avec 30 grammes de poudre et qui est ensuite allumée au moyen d'un fil d'étoupe. La fusée avec le bras qui la porte est abaissée par la force de réaction du gaz qui se dégage, tandis que l'autre bras avec le contre-poids qui s'y trouve est élevé, et d'autant plus que la poudre est plus forte. Un petit régulateur fixé à l'extrémité la plus reculée du premier bras de levier glisse pendant son mouvement par en bas sur les dents d'un arc disposé verticalement et empêche le retour du levier à sa position première. La moyenne de quatre tirs est regardée comme la mesure de la force que doit avoir la poudre. Dans l'essai par l'*épreuve à levier*

La poudre de mine doit marquer.....	22°
— à canon.....	60°
— de butte.....	130°
— à mousquet.....	89°

Dans l'*épreuve à main de Régnier*, qui est employée surtout en France pour l'essai de la poudre de chasse, l'action de la poudre, celle qui se fait sentir en avant comme celle qui se manifeste en arrière, s'exerce sur l'élasticité d'un ressort d'acier. A un ressort d'acier à deux branches suspendu librement un petit canon est fixé de telle sorte que par sa bouche il s'appuie sur l'extrémité de l'une des branches, tandis que son bouton de culasse repose sur une pièce de fer en forme de crochet solidement fixée à l'autre branche. Par conséquent, la force totale de la poudre qui se décompose est capable de rapprocher l'une de l'autre les deux branches, parce que l'une est mise en mouvement par la force agissant en avant et l'autre par la force de réaction. Le degré de ce rapprochement est lu sur un cercle gradué muni d'un curseur. La poudre de chasse ordinaire marque à cet instrument 12° et la plus fine 14°. Le *pendule balistique*, ou *épreuve-pendule*, offre deux dispositions différentes : ou bien on mesure en degrés sur un arc la grandeur du mouvement de réaction

que présente, lorsqu'on le fait partir, un canon de fusil suspendu à la manière d'un pendule, ou bien on observe aussi l'action de la balle sur une pièce destinée à recevoir celle-ci et également suspendue comme un pendule. Dans l'*essai hydrostatique de la poudre* un petit canon est fixé perpendiculairement sur un flotteur. Par suite du mouvement de réaction ce dernier est enfoncé dans l'eau jusqu'à une certaine profondeur. On exprime la profondeur en degrés. On a aussi employé, pour déterminer la vitesse des projectiles, le *chronoscope* électromagnétique (notamment le chronographe électroballistique de *Le Boulangé*). Au moyen de cet appareil on mesure le temps qu'emploie une balle pour parcourir un trajet déterminé (et par conséquent la vitesse du projectile) : dans ce but, la balle, au moment où elle abandonne le canon de l'arme, brise le fil qui ferme le courant d'une pile électromagnétique, ce qui met l'aiguille d'une montre en mouvement, tandis que le choc de la balle sur le but ferme le courant et arrête ainsi la montre. Par le trajet que l'aiguille a parcouru dans cet intervalle on arrive à connaître le temps. Le principal élément nécessaire pour l'*essai calorimétrique* proposé récemment par *Melsens* (de Bruxelles) est un appareil, qui consiste en un vase de bois rempli de mercure dans lequel on introduit le mortier-épreuve. Pour mesurer la température du mercure qui entoure le mortier avant et après le tir on se sert de deux thermomètres. A l'aide de la différence des deux températures on arrive à connaître la quantité de chaleur devenue libre lors de l'essai d'une espèce de poudre déterminée.

**Poudre blanche.** — En 1849, *Augendre* a composé une nouvelle espèce de poudre à tirer sous le nom de *poudre blanche*, qui est aussi employée sous la dénomination de *poudre blanche allemande* ou de *poudre américaine*. Elle se compose de prussiate jaune de potasse, de chlorate de potassium et de sucre de canne, elle s'enflamme aussi bien sous forme de poussière fine qu'à l'état granulé, au contact de corps incandescents ou enflammés. Elle ne s'enflamme pas par le frottement entre des corps polis, ainsi que par le choc du bois sur le bois ou du bois sur un métal. Elle a sur la poudre ordinaire les avantages suivants : elle est formée de substances dont la composition est invariable, et on peut, par conséquent, en pesant les éléments toujours l'obtenir avec les mêmes qualités. Ses éléments sont inaltérables à l'air. Sa fabrication exige peu de temps. Sa force est beaucoup plus grande ; on peut avec un même volume tirer plus de coups. Enfin elle offre encore cet avantage que la poussière a la même action que la poudre granulée ; on peut, par conséquent, se dispenser de la granuler. Cette nouvelle poudre présente cependant quelques inconvénients : elle oxyde fortement les canons de fer, ce qui fait qu'on ne peut l'employer qu'avec des canons de bronze et pour le remplissage des projectiles creux. Elle est beaucoup plus facilement inflammable que la poudre ordinaire, mais pas aussi facilement que d'autres mélanges avec chlorate de potassium. Toutefois son prix élevé serait avant tout un obstacle à ses applications. *J.-J. Pohl* a analysé (1861) la nou-

velle poudre et il a découvert que les meilleures proportions étaient les suivantes :

28 parties de prussiate de potasse,
23 — de sucre de canne,
49 — de chlorate de potassium,

ce mélange donne une poudre brûlant très-bien, et correspond à peu près aux proportions suivantes :

1 molécule de prussiate de potasse,
1 — de sucre de canne,
3 — de chlorate de potassium ;

ce qui donne pour 100 parties 28,17 parties de prussiate de potasse, 22,78 parties de sucre de canne et 49,05 parties de chlorate de potassium. En ce qui concerne les produits de la combustion de cette poudre on ne peut rien dire de certain sans analyse exacte, d'autant plus que le mode de décomposition varie suivant que la combustion a lieu à l'air libre ou dans un espace clos ainsi que lorsqu'elle est rapide ou qu'elle est ralentie avec intention. En admettant le mode de décomposition le plus probable, celle-ci pourrait avoir lieu d'après le schéma suivant :

100 parties de poudre donnent :

Azote.....	1,865 parties.
Oxyde de carbone.....	11,192 —
Acide carbonique.....	17,587 —
Eau.....	16,788 —
Somme des produits gazeux..	47,442 parties.

Plus :

Cyanure de potassium.....	17,385 parties.
Chlorure de potassium.....	29,840 —
Carbure de fer (FeC <sub>2</sub> ).....	5,333 —
Somme des parties non volatiles..	52,558 parties.

100 grammes donneraient en volume à 0° cent., et sous une pression barométrique de 760 millimètres :

Azote.....	1927,0 centim. cubes.
Oxyde de carbone.....	8942,0 —
Acide carbonique.....	8942,9 —
Vapeur d'eau.....	20867,9 —
	40680,4 centim. cubes.

On évalue la température de combustion à 2604°,5, la quantité des gaz fournis s'élève, par conséquent, à 431162 centimètres cubes.

#### *Principes chimiques de la pyrotechnie.*

Sous le nom de *compositions d'artifices* ou de *mélanges pyrotechniques*, on désigne, dans l'art de l'artillerie et des feux d'artifice, certains mélanges de corps combustibles, comme le charbon, le soufre, etc., avec des substances qui fournissent de l'oxygène, c'est-à-dire qui sont susceptibles d'entretenir la combustion, et parmi lesquelles le salpêtre et le chlorate de

potassium sont le plus souvent employés. Ces mélanges, suivant le but qu'ils ont à remplir, doivent en produisant un dégagement plus ou moins considérable de gaz, de lumière et de chaleur, brûler plus ou moins rapidement; suivant leur destination, on les nomme compositions incendiaires, compositions fulminantes, etc.

Le principe que l'on doit suivre pour préparer d'une manière rationnelle les compositions d'artifice, est le suivant : il ne faut employer en excès ni le corps combustible ni le corps comburant, et relativement aux substances ne contribuant en rien à la combustion, mais dont on ne peut éviter l'emploi, comme, par exemple, celles qui servent à lier ensemble les compositions pulvérulentes, il ne faut ajouter que la quantité absolument indispensable. Il est très-facile de déterminer théoriquement dans quelles proportions les corps combustibles et les corps comburants doivent être mélangés ensemble. Ainsi, par exemple, pour un mélange de soufre et de salpêtre destiné à la préparation d'une composition d'artifice, il ne serait pas convenable de prendre pour 2 équivalents de salpêtre 1 équivalent de soufre (1), ou pour 2 équivalents de salpêtre 3 équivalents de soufre (2); dans le dernier cas on aurait trop employé du corps combustible, et dans le premier cas trop du corps comburant :

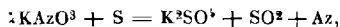
- (1) S peut prendre à  $2\text{KAzO}^2$  tout au plus 30, par conséquent 30 restent non employés.  
 (2)  $3\text{S}$  et  $2\text{KAzO}^3$  donnent soit  $\text{K}^2\text{S}$  et  $2\text{SO}^3$ , soit un mélange de  $\text{K}^2\text{SO}^4$ ,  $\text{K}^2\text{S}$  et  $\text{SO}^2$ ; dans les deux cas, il reste du soufre non employé.

Mais dans beaucoup de cas nous ne sommes pas en état de déterminer théoriquement le mode de décomposition des mélanges pyrotechniques, parce que la force d'affinité des corps qui sont en présence s'éloigne des lois connues, lorsque des circonstances accessoires, qui ne sont pas encore déterminées théoriquement, viennent à exercer leur influence sur la décomposition de ces corps. Jusqu'à présent les proportions les plus convenables ne peuvent être déterminées que par l'expérience. Lorsqu'on aura reconnu que les produits de décomposition des mélanges pyrotechniques sont constamment les mêmes, et qu'on aura répondu à certaines questions relatives à la chaleur spécifique, et au dégagement de chaleur produit par la combustion des corps combustibles qui se trouvent dans les mélanges à différents degrés d'oxydation, c'est seulement alors que l'on sera en état de se baser sur des principes chimiques pour juger de la valeur et de l'efficacité d'un mélange. L'examen des proportions suivant lesquelles étaient mélangées les matières des compositions d'artifice livrées traditionnellement par l'antiquité, a montré que la composition de beaucoup de mélanges, composition en parfait accord avec la théorie, avait autrefois été déjà déterminée exactement par l'expérience. Mais la plupart ont subi des changements nécessités par les principes scientifiques. Cependant on conserve aussi quelquefois d'anciens mélanges, que la science ne peut pas justifier, mais qui sont reconnus comme étant d'un bon usage.

**Mélanges pyrotechniques les plus usités.** — Les mélanges les plus fréquemment employés se composent de salpêtre, de soufre et de charbon, et dans les mêmes proportions que dans la poudre à tirer, ou avec un excès de soufre et de charbon. Certains mélanges contiennent, à la place du salpêtre ou à côté de celui-ci, du chlorate de potassium et certains sels, qui ne sont pas essentiels à la combustion, mais qui font brûler le mélange avec une lumière vive ou une coloration déterminée. A ces mélanges appartiennent les *compositions pour signaux* et les *compositions pour feux colorés*.

*Poudre à tirer.* Les mélanges pyrotechniques qui, en brûlant rapidement, doivent dégager de grandes quantités de gaz et développer une force considérable renferment surtout de la poudre à tirer. Si l'on veut obtenir une combustion relativement lente, on emploie la poudre non pas à l'état granulé, mais sous forme de *poussier*, et plus ou moins fortement comprimée, comme, par exemple, dans les fusées. Si l'on veut, au contraire, une combustion subite de la poudre, comme, par exemple, dans les fusées de bombe, on emploie de la poudre granulée.

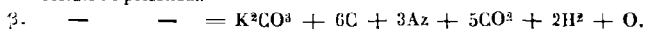
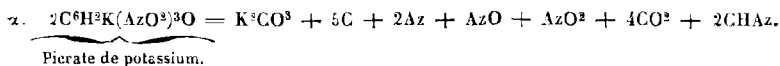
*Composition de salpêtre et de soufre.* La *composition de salpêtre et de soufre* est un mélange de 2 molécules de salpêtre (75 parties en poids) et de 1 molécule de soufre (25 parties en poids), qui est employée comme élément principal pour des compositions qui doivent brûler lentement et en même temps dégager une lumière intense. Seule la composition de salpêtre et de soufre ne peut servir à aucun usage, parce qu'elle ne dégage pas la chaleur nécessaire pour continuer à brûler, en outre, elle ne peut pas être employée comme force motrice, parce que dans les circonstances les plus favorables elle ne peut fournir qu'une molécule d'acide sulfureux.



c'est-à-dire pour 1 volume du mélange, 7,28 volumes seulement de gaz. Pour ces raisons on mélange la composition de salpêtre et de soufre soit avec du charbon, soit avec du poussier de poudre. Ce mélange éprouvé par la pratique et désigné sous le nom de *composition grise*, se compose de 93,46 0/0 de composition de salpêtre et de soufre, et de 6,54 de poussier de poudre. Il est employé comme élément fondamental d'autres compositions, qui doivent brûler lentement, et, en outre, dégager une lumière intense. Relativement au dégagement de la lumière, la composition grise est un mélange excellent, parce que, lorsqu'elle brûle, il se forme un sel non volatil et infusible, du sulfate de potassium, qui est porté au rouge dans la flamme du mélange en combustion. Tous les mélanges qui lors de leur combustion doivent produire une lumière *colorée*, doivent être préparés d'après ce principe, et il est surtout indispensable que le sel, qui est destiné à produire la coloration, soit fixe à la température de la combustion du mélange.

*Mélanges de chlorate de potassium.* Le chlorate de potassium  $\text{KClO}_3$ , mé-

langé avec des corps combustibles, abandonne complètement son oxygène plus facilement et avec une rapidité plus grande que le salpêtre. C'est pour cela qu'on se sert de ce sel pour préparer des compositions, qui doivent s'enflammer et brûler rapidement. Un mélange de chlorate de potassium (80 parties en poids) et de soufre (70 parties en poids) était autrefois employé pour former les parties rapidement combustibles de compositions qui étaient formées de sels plus lentement combustibles. Un mélange de soufre, de charbon et de chlorate de potassium constitue une poudre fulminante très-active. Un mélange, à poids égaux, de sulfure d'antimoine et de chlorate de potassium, est exclusivement employé pour *allumer*; il s'enflamme par le frottement et le choc, et on l'emploie pour allumer la poudre dans les grosses pièces de canon au moyen des étouppilles. Le mélange d'*Armstrong*, qui se compose de phosphore rouge et de chlorate de potassium, agit encore plus sûrement. La composition usitée pour les *fusils à aiguille*, consiste soit en un mélange de chlorate de potassium et de sulfure d'antimoine, soit en une composition de fulminate de mercure. La formule suivante fournit une bonne préparation : 16 parties de chlorate de potassium, 18 parties de sulfure d'antimoine, 4 parties de fleurs de soufre et une partie de poudre de charbon que l'on humecte avec un peu d'eau de gomme ou d'eau sucrée, et que l'on additionne ensuite de 5 gouttes d'acide azotique. Une petite quantité (la pastille fulminante) de ce mélange est placée sur la cartouche. Le frottement d'une aiguille d'acier poussée rapidement en avant au moment de la détente, produit l'inflammation du mélange. En Angleterre on se sert, au lieu de la composition précédente, d'un mélange de phosphore amorphe et de chlorate de potassium. Les *corps explosifs* et leurs applications à la pyrotechnie militaire, abstraction faite du fulminate de mercure, ne sont pas encore bien étudiés. La *nitromannite* (mannite fulminante), les *picrates alcalins*, et avant tout la nitroglycérine mentionnée plus loin, sont dignes d'attention. *Dessignolles*, qui dans la préparation de la poudre veut remplacer le salpêtre par le picrate de potassium, a vu dans l'explosion du picrate de potassium se former des produits différents suivant que l'inflammation a lieu à l'air libre ( $\alpha$ ), ou dans l'air comprimé ( $\beta$ ). Il se forme dans les deux cas les produits suivants :



L'*aniline fulminante* (chromate de diazobenzol, obtenu en faisant agir l'acide azoteux sur l'aniline et en précipitant le produit avec une solution chlorhydrique de bichromate de potassium) est aussi, d'après *Caro* et *Griess*, un corps qui pourrait remplacer le fulminate de mercure.

*Compositions incendiaires.* Les *compositions incendiaires* consistent essentiellement en un mélange de poussier de poudre et de composition grise,

auquel on ajoute certaines substances organiques, telles que la poix, la résine, le goudron, qui s'enflamment facilement et sont facilement combustibles, mais dont la combustion complète exige un temps beaucoup plus long que les mélanges pyrotechniques les plus facilement combustibles. La température qui résulte de la combustion des mélanges pyrotechniques est beaucoup plus élevée que celle qui est nécessaire pour l'inflammation du bois, mais elle ne dure pas assez longtemps pour donner lieu au dégagement des gaz combustibles du bois, dégagement qui est indispensable pour que celui-ci continue à brûler. Ces substances organiques ne produisent une élévation de température d'une plus longue durée que parce qu'elles dégagent des hydrogènes carbonés qui, enflammés par le mélange pyrotechnique, produisent l'inflammation du bois ou de substances combustibles analogues.

*Feux colorés.* Parmi les sels qui sont employés pour la confection des feux colorés, on doit mentionner les azotates de baryum, de strontium et de sodium, ainsi que le sulfate de cuivre ammoniacal. Le mélange fait avec de la composition grise, du poussier de poudre et du sulfure d'antimoine broyés ensemble dans de l'eau-de-vie, est employé pour produire des feux blancs. Les proportions, calculées pour 400 parties, d'après lesquelles sont composés les mélanges usités dans la pyrotechnie militaire, sont les suivantes :

	Vert.	Rouge.	Jaune.	Bleu.	Blanc.
Chlorate de potassium.....	32,7	29,7	—	54,5	—
Soufre.....	9,8	17,2	23,6	—	20
Charbon de bois.....	5,2	1,7	3,8	18,1	—
Nitrate de baryum.....	52,3	—	—	—	—
— de strontium.....	—	45,7	—	—	—
— de sodium.....	—	—	9,8	—	—
Sulfate de cuivre ammoniacal.....	—	—	—	27,4	—
Salpêtre.....	—	—	62,8	—	60
Sulfure d'antimoine.....	—	5,7	—	—	5
Poussier de poudre.....	—	—	—	—	15 <sup>1</sup>

D'après *Udden*, avec 20 parties de salpêtre, 5 parties de soufre, 4 parties de sulfure de cadmium et 1 partie de charbon, on obtient une belle flamme *blanche* entourée d'une bordure d'un bleu magnifique. Le chlorure de thallium introduit dans un mélange approprié donne une belle flamme verte. La *lumière de magnésium* a été également recommandée dans ces derniers temps pour la pyrotechnie.

Parmi les sels ayant la propriété de colorer les flammes il est évident que les meilleurs sont ceux dont l'acide, en abandonnant de l'oxygène, est en état d'entretenir la combustion. Sous ce rapport les chlorates des bases jouissant de la propriété de colorer la flamme seraient les plus avantageux, parce que l'acide chlorique cède son oxygène plus facilement et

<sup>1</sup> Il n'est peut-être pas inutile de rappeler que des explosions très-dangereuses peuvent se produire si l'on pulvérise les substances ensemble. Celles-ci doivent être finement pulvérisées *isolément* et mélangées ensemble simplement avec la main.



plus complètement que l'acide azotique. Mais l'emploi de ces sels présente plusieurs inconvénients : les uns absorbent facilement l'humidité de l'air, les autres se décomposent avec une extrême facilité, même spontanément et avec explosion, enfin on ne peut pas encore se les procurer dans le commerce. — A la place des azotates de baryum et de strontium on emploie fréquemment les carbonates. D'après *Dessignolle* et *Casthelaz* on peut obtenir de très belles flammes colorées avec le picrate d'ammonium ; ils indiquent les mélanges suivants :

<i>Jaune</i> ....	{	Picrate d'ammonium.....	50
		— de protoxyde de fer..	50
<i>Vert</i> ....	{	Picrate d'ammonium.....	48
		Azotate de baryum.....	52
<i>Rouge</i> ....	{	Picrate d'ammonium.....	54
		Azotate de strontium.....	46

b. NITROGLYCÉRINE.

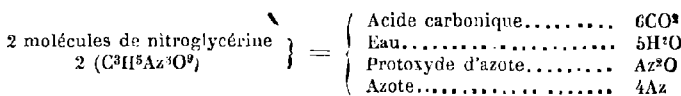
La *nitroglycérine* (huile fulminante, nitroleum, trinitrine, nitrate de glycéryle, glonoïne) a été découverte à Paris en 1847 dans le laboratoire du professeur *Pelouze* par *Sobrero*, mais c'est seulement en 1862 qu'elle a été préparée en grand et introduite dans l'industrie comme matière explosible par le Suédois *Alfred Nobel*. Elle a pour formule  $C^3H^5Az^3O^9$  ou  $C^3H^5 \left. \vphantom{C^3H^5} \right\} O^3$ , c'est par conséquent de la glycérine  $C^3H^5 \left. \vphantom{C^3H^5} \right\} O^3$  dans laquelle 3 atomes de H sont remplacés par 3 atomes de  $AzO^2$ . Lorsqu'elle brûle, elle donne pour 100 parties :

Eau.....	20,0 parties.
Acide carbonique.....	58,0 —
Oxygène.....	3,5 —
Azote.....	18,5 —
	100,0 parties.

Comme le poids spécifique de la nitroglycérine est égal à 1,6, 1 volume donne en brûlant :

Vapeur d'eau.....	554 volumes.
Acide carbonique.....	469 —
Oxygène.....	39 —
Azote.....	236 —
	1298 volumes.

D'après des expériences exécutées en Belgique, il se forme dans la combustion de la nitroglycérine de grandes quantités de protoxyde d'azote et pas d'oxygène libre ; les changements qui s'opèrent pendant l'explosion peuvent être par conséquent représentés par l'équation suivante :



D'après *Nobel*, dans l'inflammation de la nitroglycérine ces gaz se dilatent de huit fois leur volume. Par conséquent 1 volume de nitroglycérine donnerait 10,384 volumes de gaz, tandis que 1 volume de poudre ne donne que 800 volumes. La force de la nitroglycérine est à celle de la poudre

comme 13 : 1 (en volume),  
— 8 : 1 (en poids).

**Préparation de la nitroglycérine.** — Pour préparer la nitroglycérine, on mélange de l'acide azotique fumant à 49 ou 50° Baumé avec le double de son poids d'acide sulfurique concentré. On introduit 3300 gram. du mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique bien refroidi dans un ballon de verre (à la place duquel on peut aussi employer un vase de grès ou une capsule de porcelaine) placé dans une cuve pleine d'eau froide, et l'on y fait couler lentement et en agitant continuellement 500 gram. de glycérine à 30 ou 31° Baumé. D'après *E. Kopp* (1868), on emploie pour la nitrification de la glycérine un mélange acide préparé d'avance avec 3 parties d'acide sulfurique fumant à 66° Baumé et 1 partie d'acide azotique fumant à 49 ou 50° Baumé. Pour 350 gram. de glycérine on prend 2800 gram. du mélange acide. Il est de la plus grande importance d'éviter que le mélange s'échauffe sensiblement, parce que sans cela l'oxydation serait tumultueuse et il se formerait de l'acide oxalique. Pour cette raison le vase, dans lequel s'effectue la transformation de la glycérine en nitroglycérine, doit être continuellement refroidi extérieurement avec de l'eau froide. Lorsque le tout est intimement mélangé, on abandonne le liquide au repos pendant 5 ou 10 minutes et on le verse ensuite dans 5 ou 6 fois son volume d'eau froide, à laquelle on a préalablement imprimé un mouvement de rotation. La nitroglycérine qui prend naissance se précipite rapidement au fond de l'eau sous forme d'une huile lourde; on la rassemble par décantation dans un vase plus haut que large, on la lave une fois dans ce vase avec de l'eau, on décante celle-ci et l'on verse la nitroglycérine dans des bouteilles. La nitroglycérine est maintenant prête à employer, bien que dans cet état elle contienne encore un peu d'acide et d'eau, ce qui est sans inconvénient, car, lorsqu'on s'en sert peu de temps après qu'elle a été préparée, ces matières étrangères ne l'empêchent aucunement de détoner. On doit toujours conseiller de ne *jamais* transporter la nitroglycérine, mais de préparer sur le lieu même où elle doit être employée la quantité nécessaire pour un jour.

**Propriétés et conservation de la nitroglycérine.** — La nitroglycérine est un liquide oléagineux, de couleur jaune ou brune et plus lourd que l'eau. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, l'éther, etc. Exposée à un froid même peu intense, mais longtemps continué, elle cristallise en longues aiguilles. Le meilleur moyen pour faire détoner la nitroglycérine est une secousse très-forte et un choc; du reste

elle peut être maniée facilement et sans grand danger. Étendue en couche mince, elle ne peut être enflammée qu'avec peine par un corps en combustion et elle ne brûle que difficilement ; on peut lancer contre une pierre de manière à la briser une petite bouteille contenant de la nitroglycérine, sans que la préparation fasse explosion. En la chauffant avec précaution, on peut la volatiliser sans décomposition ; mais lorsqu'elle commence à bouillir vivement, la détonation se produit. Si on laisse tomber une goutte de nitroglycérine sur une plaque de fonte modérément chaude, elle se volatilise sans bruit ; si la plaque est rouge, la goutte s'enflamme immédiatement et brûle sans bruit comme un grain de poudre. Lorsque au contraire la plaque n'est pas rouge, mais cependant assez chaude pour que la nitroglycérine entre aussitôt en ébullition, la goutte se décompose subitement en produisant une vive détonation. Du reste la nitroglycérine, notamment lorsqu'elle est impure et acide, peut après un temps déterminé éprouver une décomposition spontanée, qui est accompagnée d'un dégagement gazeux et de la formation d'une certaine quantité d'acide oxalique. Cette décomposition tient probablement à une cause analogue à celle des explosions spontanées de nitroglycérine, dont les journaux ont fait connaître les effets déplorables. Comme la nitroglycérine était contenue dans des vases très-bien fermés, les gaz provenant de sa décomposition spontanée ne pouvaient pas se dégager, ils exerçaient par suite une forte pression sur la nitroglycérine et dans ces conditions le moindre choc et la secousse la plus faible étaient suffisants pour produire l'explosion. On doit par conséquent (d'après *K. List*) faire en sorte que les gaz puissent se dégager sans obstacle, ce à quoi l'on peut arriver au moyen d'une fermeture incomplète lorsque les vases sont au repos ou à l'aide d'une soupape de sûreté lorsqu'il s'agit de les transporter. Il paraît qu'en s'opposant à l'échauffement, on peut empêcher la décomposition de la nitroglycérine. Afin de rendre celle-ci *inexplosible*, *A. Nobel* la dissout dans de l'esprit de bois pur (alcool méthylique). La nitroglycérine peut au moyen de l'eau être séparée de ce liquide avec toutes ses propriétés. *Ch. Seely* fait remarquer au sujet de ce procédé que sous plusieurs rapports il offre des inconvénients, 1° à cause du prix de l'esprit de bois et de la perte de nitroglycérine qui résulte du lavage ; 2° à cause de la volatilité de l'esprit de bois, qui se dégage en partie dans l'air, de telle sorte que la nitroglycérine peut ne plus être protégée par ce liquide ; 3° il est probable qu'une action chimique doit s'exercer entre les deux substances, et 4° l'esprit de bois et sa vapeur étant très-inflammables, cette dernière mêlée avec l'air peut donner un mélange explosif. En Amérique on a proposé encore d'autres procédés pour rendre la nitroglycérine inexplosible. Ainsi on a recommandé de la mélanger avec du sable ou un corps analogue (procédé semblable à celui que *Gale* a indiqué pour la poudre à tirer et qui consiste à mélanger celle-ci avec de la poudre de verre), mais le poids et le volume sont ainsi augmentés et il en résulte une perte par suite de l'adhésion de la nitroglycérine au sable. *H. Wurtz* propose un moyen qui mérite la plus

grande attention et qui consiste à transformer la nitroglycérine en une émulsion au moyen d'une solution de nitrate de zinc, de calcium ou de magnésium de même densité ; lorsqu'on veut employer la nitroglycérine, on mélange l'émulsion avec de l'eau, l'huile détonante se sépare et par décantation on peut l'isoler des matières étrangères. Enfin *Seely* propose, pour empêcher la décomposition de la nitroglycérine, d'y suspendre une petite quantité d'une substance capable de neutraliser toute trace d'acide qui peut s'y former (mais cependant sans donner naissance à un gaz).

La nitroglycérine a une saveur sucrée, mais en même temps brûlante et aromatique. Elle agit comme poison ; même à petites doses elle donne lieu à de violents maux de tête. Sa vapeur exerce une action analogue et cette circonstance pourrait peut-être être un obstacle à l'emploi de cette préparation dans les galeries où les vapeurs ne peuvent pas être enlevées aussi facilement que dans une carrière ou dans une mine exploitée à ciel ouvert. L'indication de *E. Kopp* de Zurich est plus rationnelle. D'après ce chimiste, les carriers, au lieu d'acheter la nitroglycérine, doivent se procurer le mélange bien préparé d'acide sulfurique et d'acide azotique, de la glycérine très-concentrée et bien pure, ainsi que quelques appareils pour mesurer, mélanger, etc., et préparer eux-mêmes la nitroglycérine. Entre les mains d'un ouvrier intelligent et instruit cette méthode sera toujours la moins dangereuse. Il n'est pas besoin d'un chimiste exercé pour exécuter ces expériences sur une petite échelle. On ne devra préparer à la fois que la quantité d'huile détonante destinée à être employée le jour même. Il est vrai que par ce moyen on n'a pas encore toute la sécurité désirable, parce que dans les carrières et dans les mines les moyens dont on dispose sont toujours un peu défectueux, les travaux sont assez souvent troublés, on trouve difficilement des lieux sûrs pour la conservation des matières, etc. Il est tout à fait certain que les effets de la nitroglycérine sont supérieurs à ceux de toutes les substances détonantes employées jusqu'à ce jour. Elle offre plusieurs avantages : elle permet une grande économie de travail et de temps dans le forage des trous de mine, la charge de ceux-ci est plus facile et elle a donné lieu à de nouvelles applications, on s'en sert, par exemple, pour opérer la rupture de blocs métalliques. Malgré tous les inconvénients signalés, les avantages que présente la nitroglycérine sont si grands que nous devons attendre des progrès de la science et de l'industrie, des perfectionnements et certains moyens pour se mettre à l'abri des nombreux dangers qu'elle offre encore maintenant, plutôt que de craindre de voir ses applications se réduire en présence des cas malheureux. Nous pensons devoir regarder provisoirement comme parfaitement autorisée l'interdiction de la nitroglycérine avec ses imperfections actuelles, comme cela a eu lieu, par exemple, dans plusieurs pays, après des expériences faites en Belgique, à Newcastle, dans le pays de Galles, à Stockholm et à Sydney.

D'après *Nobel*, on obtient un mélange très-convenable pour la prépara-

tion de la nitroglycérine en dissolvant une partie d'azotate de potassium dans 3 parties 1/2 d'acide sulfurique d'un poids spécifique de 1,83. En laissant refroidir la dissolution, il cristallise un sel qui se compose de 1 molécule de potasse, de 4 molécules d'acide sulfurique et de 6 molécules d'eau. En refroidissant à 0°, l'acide qui a pris naissance sépare presque tout le sel formé et peut être débarrassé de ce dernier par une décantation faite avec précaution. Si à un acide ainsi préparé on ajoute de la glycérine goutte à goutte, il se forme immédiatement de l'huile détonante qui, séparée avec de l'eau et lavée, constitue la trinitroglycérine.

**Dynamite.** — En 1867 *Nobel* a introduit dans le commerce sous le nom de *dynamite* une nouvelle matière détonante que l'on prépare en humectant avec de la nitroglycérine un corps poreux quelconque réduit en poudre, comme par exemple du charbon de bois ou de la farine fossile. Elle se compose ordinairement de 75 parties de nitroglycérine et de 25 parties de silice. Elle a sur la nitroglycérine pure (comme l'ont montré les expériences de *Bolley* et *Kundt*) l'avantage de ne pas faire explosion même sous l'influence du choc le plus fort. Par suite de cette propriété la poudre a besoin d'être enflammée artificiellement, et elle a une puissance explosible telle que même sans bourre elle fait éclater les blocs de fer les plus gros. Elle brûle sans explosion dans un espace ouvert ou dans l'emballage où elle est ordinairement transportée. Lors de sa combustion dans l'air il se dégage un peu de vapeurs azoteuses; lorsqu'elle fait explosion, il ne se produit que de l'acide carbonique, de l'azote et de la vapeur d'eau, par conséquent des gaz inoffensifs. En brûlant, elle ne dégage pas de fumée, mais elle laisse une cendre blanche. L'humidité ne lui fait subir aucune altération. Dans un espace fermé elle fait très-difficilement explosion au contact d'une étincelle; dans toutes les autres circonstances l'explosion n'a lieu que par inflammation artificielle. Les avantages qu'elle a sur la poudre de mine sont les suivants : une grande économie de travail, parce qu'on n'a besoin que d'un très-petit nombre de trous de mine d'un petit diamètre; une grande rapidité dans le travail, parce que les détonations se font avec une vitesse deux fois plus grande qu'avec la poudre à tirer; économie de la matière détonante; la dynamite coûte quatre fois plus que la poudre, mais elle fournit huit fois plus. En outre, la dynamite est presque sans danger : en faisant explosion, elle ne donne pas de fumée et les gaz qui se forment ne sont pas nuisibles. Comme on n'a besoin que d'un petit nombre de trous de mine, il y a économie d'outils. Pour se servir de la dynamite, on emploie des cartouches de papier collé, dans lesquelles la poudre est fortement comprimée. Pour l'allumer, on se sert d'un porte-feu muni à une de ses

<sup>1</sup> La fabrication de la dynamite n'est pas non plus exempte de dangers. Le 26 janvier 1870, il s'est produit dans la fabrique de dynamite de Dünwald, près Cologne, une explosion qui a coûté la vie à 15 hommes; des explosions non moins fatales ont eu lieu à Krümmel (duché de Lauenbourg) le 29 mai 1870, et à Waldenbourg (Silésie supérieure), le 2 avril de la même année.

extrémités d'une amorce brevetée fixée solidement à l'aide d'une pince. Ce porte-feu est enfoncé dans la poudre à 3 centimètres de profondeur, il y est fixé en tassant fortement la poudre et la cartouche est fermée avec un bouchon de papier. La bourre est faite avec du sable peu tassé. On prescrit de prendre les précautions suivantes : éviter de faire de la poussière avec la poudre, parce que celle-là est vénéneuse, et pour la même raison remplir la cartouche avec une cuiller. En outre, dans l'intérêt de l'économie, on doit conseiller de percer les trous de mine aussi étroits que possible, parce que vu la grande force de la dynamite ils sont suffisants. (*Nobel* vend la dynamite emballée dans des tonneaux de 2500 kilogr. à 4 fr. 50 le kilogr. Les amorces brevetées pour la dynamite coûtent 1 fr. 85 le cent.) Il n'y a aucun danger que la dynamite fasse explosion lorsqu'on la transporte.— La *dualine*, découverte par *Dittmar* est, un mélange de nitroglycérine et de sciure de bois ou de pâte de bois des fabriques de papier, qui a été préalablement traitée par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique.

#### c. COTON-POUDRE.

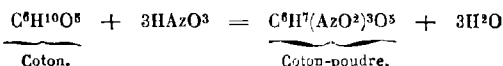
**Préparation du coton-poudre.** — Le *coton-poudre* (pyroxyline, fulmi-coton) a été découvert en même temps en 1846 par *Schönbein* à Bâle et par *R. Büttger* à Francfort-sur-le-Mein. D'après la méthode de préparation publiée par *W. Knop* (de Leipzig) en 1846, on prend des volumes égaux d'acide sulfurique d'un poids spécifique de 1,84 et d'acide azotique fumant (d'après *Lenk*, 3 parties en poids d'acide sulfurique et 1 partie d'acide azotique), on mêle les deux liquides dans une capsule de porcelaine et l'on plonge ensuite dans le mélange du coton cardé et débarrassé de toute sa matière grasse par ébullition dans une solution de carbonate de sodium ; la quantité de coton à traiter ainsi est égale à ce que peut admettre le liquide ; on couvre le vase avec une plaque de verre et l'on abandonne le tout pendant quelques minutes à la température ordinaire. On retire ensuite le coton, on le lave avec de l'eau froide, on le dessèche dans un endroit chaud et, lorsqu'il est sec, on le carde afin de désagréger les parties prises en masse. Le coton ne doit pas rester trop longtemps dans le mélange acide, parce que sans cela il serait dissous avec un vif dégagement de vapeurs rouges. Les expériences effectuées dans la fabrique de poudre de Paris dans le but de connaître les conditions les plus avantageuses pour la fabrication du coton-poudre ont conduit aux résultats suivants : 1° il faut prendre parties égales d'acide sulfurique et d'acide azotique et du coton bien propre ; 2° dix ou quinze minutes semblent être le temps le plus convenable pour l'imbibition ; 3° le mélange qui a servi une fois peut être employé de nouveau, mais alors il faut y laisser le coton pendant un temps plus long ; 4° la préparation doit être desséchée lentement, elle ne doit pas notamment être exposée à une température dépassant 100° tant qu'elle est humide ; 5° le coton

imprégné avec de l'acide azotique acquiert encore plus de force.

**Propriétés du coton-poudre.** — Le coton-poudre à l'aspect du coton ordinaire et même au microscope il n'est pas possible de les distinguer l'un de l'autre. Mais il est plus rude au toucher et il a perdu son élasticité; il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique, difficilement soluble dans l'éther pur, facilement soluble dans l'éther alcoolisé et dans l'éther acétique. Lorsqu'on le conserve longtemps, le coton-poudre éprouve une décomposition spontanée, qui peut même se terminer par l'inflammation de la substance; dans cette décomposition il se dégage de la vapeur d'eau, de l'acide azoteux, et le résidu contient de l'acide formique. Les indications relatives à la température à laquelle le coton-poudre s'enflamme ne sont pas concordantes. Fréquemment le coton-poudre peut être desséché à 90 ou 100° sans danger de le voir s'enflammer, tandis que l'inflammation peut se produire même à 43°. L'explosion qui a eu lieu au bois de Vincennes dans un petit magasin rempli de coton-poudre, qui un jour avait été fortement chauffé par le soleil, les explosions terribles du Bouchet et de Faversham où la température de l'étuve ne pouvait pas s'élever au-dessus de 40 à 50°, démontrent qu'il est nécessaire de prendre les plus grandes précautions pour la dessiccation et la conservation du coton-poudre. Il s'enflamme aussi sous l'influence d'une forte secousse et d'un choc et après sa combustion il ne laisse pas de trace de résidu. Lorsqu'on le fait brûler sur de la poudre à tirer, il n'enflamme pas celle-ci. Le coton-poudre est très-hygroscopique et il peut être conservé sous l'eau même pendant longtemps sans perdre ses propriétés explosibles. D'après les meilleures analyses, le coton-poudre a la formule de la trinitrocellulose,  $C^6H^7(AzO^2)^3O^5$ , il doit être par conséquent considéré comme du coton  $C^6H^{10}O^5$ , dans lequel 3 atomes d'hydrogène ont été remplacés par 3 atomes d'acide hypoazotique. Il se compose par 100 parties :

Carbone.....	24,34
Hydrogène.....	2,36
Oxygène.....	59,26
Azote.....	14,14
	<hr/>
	100,00

Si nous faisons abstraction de l'acide sulfurique, que l'on emploie dans la préparation du coton-poudre à cause de la propriété qu'il possède de former de l'eau, la transformation du coton en coton-poudre peut être représentée par l'équation suivante :



Si dans la préparation la cellulose se transforme entièrement en trinitrocellulose, 100 parties de coton donnent 185 parties de coton-poudre;

si elle se transforme en binitrocellulose, 100 parties de coton ne formeront que 155 parties de coton poudre. Les expériences ont donné un résultat moyen ; 100 parties de coton ont fourni :

<i>Pelouze</i> (10 expériences) (1849).....	168 à 170	part. de coton-poudre.
Schmidt et Hecker (1848).....	168	—
Vankercckhoff et Reuter (1849).....	176,2	—
W. Crum 1840.....	178	—
Redtenbacher, Schütler et Schneider (1864).	178	—
Von Lenk (1862).....	155	—
Blondeau (1865).....	165,25	—

Les produits de la décomposition du coton-poudre enflammé sont dans le vide de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène protocarboné et de l'azote, dans l'air les mêmes corps, plus de l'acide azoteux et du cyanogène. 1 gram. de coton-poudre donne, d'après *Emil Schmidt*, en brûlant dans le vide 588 centimètres cubes de gaz. D'après l'analyse de *Karolyi* les gaz se composent pour 100 volumes de

Oxyde de carbone.....	30
Acide carbonique.....	20
Hydrogène protocarboné.....	10
Oxyde d'azote.....	9
Azote.....	8
Vapeur d'eau.....	23
	100

1 partie en poids de coton-poudre a la même action que 4,5 à 5 parties de poudre à tirer.

**Applications du coton-poudre.** — En ce qui concerne les applications du coton-poudre, il semble au premier abord que rien ne s'oppose à ce qu'on puisse au point de vue pratique considérer ce corps comme succédané de la poudre à tirer. Bien qu'il y ait apparence que le coton-poudre, à cause de sa légèreté, de sa pureté, etc., doit être préféré à la poudre à tirer, son grand volume et les difficultés de transport qui en résultent sont cependant de graves inconvénients, auxquels il faut ajouter la production dans le canon de l'arme d'une grande quantité d'humidité (eau et acide azoteux), qui exerce sur le tir une action plus nuisible que le résidu solide de la poudre. Lorsqu'il est comprimé, le coton-poudre n'a aucune action ; il ne peut pas par conséquent être employé pour confectionner des amorces, des fusées, etc. Le fulmi-coton appliqué au tirage des mines a donné les résultats les plus favorables. *Pelouze* recommande le coton-poudre mélangé avec du chlorate de potassium pour garnir les capsules ; mais les capsules ainsi préparées n'ont pas une force suffisante et leur effet est incertain. Relativement à l'emploi de la pyroxyline comme succédané de la poudre à tirer, on doit regarder comme un progrès considérable les résultats obtenus dans ces dernières années par *Abel*, qui est parvenu à Versailles à la travailler *mécaniquement* de manière à la rendre au point de vue de son effet analogue à la poudre



à tirer. Ordinairement le coton-poudre est employé à l'état filamenteux ; dans ces derniers temps il a été lissé sous forme de mèches, transformé en fils, et à l'état de tresses ou de rubans (fig. 96) on s'en est servi pour

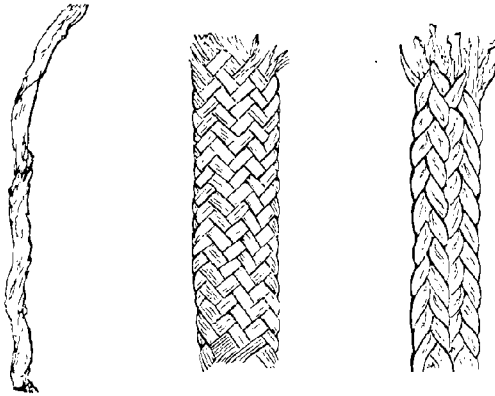


Fig. 96.

confectionner des cartouches. En faisant subir au coton-poudre ces transformations, on a pour but de le rendre aussi semblable que possible à la poudre à tirer ; en effet, on le change mécaniquement en une masse solide et cohérente et dans cet état il est transformé en grains ou amené à une autre forme quelconque, qui possède la surface et la densité nécessaires pour que la matière brûle avec une rapidité ou une intensité déterminée. Le procédé de traitement du coton-poudre qui est préféré dans la pratique est le suivant : le coton est d'abord transformé en coton-poudre suivant la manière connue, et dans ce but on l'emploie sous forme de mèches lâchement tissées. Après que la préparation a été purifiée par des lavages dans l'eau courante et dans une solution alcaline très-étendue, elle est convertie à l'aide d'une machine analogue au moulin à cylindre des fabriques de papier en une pâte, à laquelle, au moyen des procédés ordinairement suivis pour la pâte à papier, on donne la forme de feuilles, de disques, de cylindres ou d'autres corps creux ou massifs. On peut ajouter à la pâte une petite quantité de gomme ou d'une autre matière collante soluble dans l'eau. Pour donner à la masse le degré de densité et de solidité nécessaires, on la soumet, lorsqu'elle est encore humide, à l'action d'une presse hydraulique. Pour *granuler le coton-poudre*, les feuilles, les disques, etc., mentionnés plus haut, sont coupés en fragments de la grandeur voulue, ou bien la pâte contenant encore de l'eau et une faible quantité de matière collante est placée dans un vase auquel on communique un mouvement oscillatoire, sous l'influence duquel le coton-poudre est rapidement transformé en grains de grosseur différente, qui peuvent ensuite être triés, si c'est nécessaire. Dans cette opération mécanique on peut aussi, au lieu d'eau, employer d'autres

liquides, par exemple de l'esprit de bois, de l'esprit-de-vin, de l'éther ou un mélange de ces liquides, avec ou sans matière collante soluble dans ceux-ci. Au lieu de transformer toute la masse de coton-poudre en pâte, on peut aussi en laisser une partie dans son état primitif et la mêler avec la pâte dans des proportions telles, que le mélange, après avoir été comprimé, forme une masse solide et cohérente ayant la densité voulue. Ce coton-poudre solide, qu'il ait été obtenu avec la pâte seule ou avec un mélange de celle-ci et de pyroxyline filamenteuse, peut encore être recouvert ou imprégné avec du collodion, par conséquent avec du coton-poudre soluble à l'état liquide. La pyroxyline solide peut aussi être préparée avec un mélange de cotons-poudre de plusieurs sortes, ayant une composition différente et dont les propriétés sont connues, c'est-à-dire avec du coton-poudre qui est soluble dans un mélange d'alcool et d'éther et dans l'esprit de bois pur ou mêlé avec de l'alcool, et de pyroxyline insoluble dans ces liquides. Dans ce cas on peut transformer en pâte les deux espèces de cotons-poudre ou une seule et alors conserver l'autre à l'état filamenteux, ou bien encore les deux espèces peuvent être mélangées ensemble à l'état filamenteux. La transformation de ces mélanges en masses solides peut alors être effectuée par la compression seule — en supposant que l'une des variétés ou les deux soient sous forme de pâte — ou bien on emploie comme matière collante la variété de coton-poudre soluble dans les liquides nommés précédemment et agissant comme dissolvant, dans lequel cas les mélanges peuvent être convertis en masses solides avec ou sans compression. Récemment le coton-poudre a été recommandé pour la filtration des acides forts et des liquides analogues agissant énergiquement.

**Collodion.** — *Maynard* emploie la dissolution du coton-poudre dans l'éther comme matière collante et il la désigne sous le nom de *collodion*. Cette dissolution a une consistance sirupeuse. Si l'on en verse une couche mince sur la peau, il se forme par suite de l'évaporation de l'éther une pellicule solidement adhérente et imperméable. Il sert en chirurgie pour couvrir les coupures à la place du taffetas d'Angleterre, pour la production des images photographiques sur verre, comme enduit imperméable à la place du vernis à la résine, ainsi par exemple dans la fabrication des allumettes de salon, etc. Lorsqu'on l'expose à l'air, l'éther qu'il renferme s'évapore et il reste une pellicule mince, solide, qui est complètement insoluble dans l'eau et l'alcool et qui, frottée avec la main sèche, s'électrise négativement à un haut degré. Une plaque de collodion parfaitement cohérente et imperméable à l'air peut être préparée assez mince pour qu'elle montre les couleurs des anneaux de Newton. *Legray* prépare par le procédé suivant un coton-poudre qui se dissout complètement dans l'éther : on mélange 80 gram. d'azotate de potassium pulvérisé et sec avec 120 gram. d'acide sulfurique anglais; si le mélange, qui a la consistance d'une bouillie, s'était échauffé trop fortement, on le refroidit en plongeant le vase dans l'eau froide; on y plonge ensuite 4 grammes.

de coton desséché et on l'y agite pendant environ cinq minutes avec une spatule de porcelaine ou de verre. On porte maintenant le tout dans une capsule contenant de l'eau de pluie, et l'on cherche à séparer aussi complètement que possible l'acide du coton en tordant et en comprimant celui-ci. Lorsque tout l'acide a été enlevé par plusieurs lavages avec de l'eau renouvelée plusieurs fois, on dessèche le coton à une douce chaleur. D'après *Mann* (de Saint-Petersbourg) la richesse en eau de l'acide sulfurique, la température à laquelle on opère, le temps que dure l'opération et la présence d'une certaine quantité d'acide hypoazotique dans l'acide azotique doivent être surtout pris en considération dans la préparation du coton-poudre pour collodion. Un acide sulfurique d'une densité de 1,830 à 1,835 à 15° (contenant 94 0/0 d'acide monohydraté) est le plus convenable pour la décomposition du salpêtre. Dans une éprouvette on arrose 20 parties de salpêtre pulvérisé avec 31 parties d'acide sulfurique et l'on brasse les deux substances, jusqu'à ce que le salpêtre soit tout à fait dissous. Dans le mélange encore chaud, mais dont la température doit s'élever à 50° tout au plus, on introduit le coton-poudre et on l'y agite avec soin; on couvre ensuite l'éprouvette avec une plaque de verre et l'on abandonne le tout environ 24 heures à une température de 28 à 30°. On lave le mélange avec de l'eau froide, jusqu'à ce que le coton qui reste n'ait plus de réaction acide. Enfin, le coton encore humide est débarrassé par un traitement par l'eau bouillante des dernières traces de sulfate de potassium qui adhèrent opiniâtrément aux fibres du coton. Si on laisse séjourner le coton pendant 5 ou 6 jours dans le mélange à environ 30°, il ne gagne rien en qualité. Un traitement de 10 ou 20 minutes donne une bonne préparation. Le coton pour collodion peut aussi être obtenu avec l'azotate de sodium: on emploie 33 parties d'acide sulfurique d'une densité de 1,80, 17 parties d'azotate de sodium et 1/2 partie de coton. D'après *Béchamp*, on obtient du coton-poudre toujours soluble en plongeant le coton dans le mélange de salpêtre et d'acide sulfurique encore chaud et n'attendant pas que le mélange se soit refroidi; dans le cas contraire le produit est insoluble, mais on peut le rendre soluble en le plongeant une deuxième fois dans le mélange chaud d'acide et de salpêtre. L'éther acétique, l'acétate d'oxyde de méthyle, l'esprit de bois et l'acétone dissolvent également le coton pour collodion; l'éther exempt d'alcool ne paraît pas agir sur cette substance. On emploie ordinairement, pour dissoudre 1 partie de coton-poudre, un mélange de 18 parties d'éther et de 3 parties d'alcool.

**Appendice au coton-poudre.** — Par un traitement analogue avec le mélange acide mentionné précédemment on peut aussi rendre explosifs l'étope, les copeaux de bois, le papier (pyro-papier), la paille, le sucre, l'amidon et surtout, comme on le sait, la glycérine et la mannite.

## SEL MARIN.

**État naturel du sel marin.** — Le *sel marin* (sel, chlorure de sodium), se compose de

Chlore.....	Cl.....	35,5	60,41
Sodium.....	Na.....	23,0	39,59
		<u>58,5</u>	<u>100,00</u>

et il se trouve en très-grande quantité soit à l'état solide (sous forme de sel gemme), soit dissous dans l'eau de la mer ou dans les sources salées renfermées dans l'écorce du globe. A l'état de *sel gemme* il forme de grandes masses. Il se rencontre entre des couches d'argile et de gypse sous forme de gros blocs complètement purs constituant des dépôts d'une puissance considérable et qui le plus souvent ne se trouvent qu'à une profondeur de 100 mètres. Des dépôts puissants de sel gemme se rencontrent dans les formations tertiaires des Carpathes, au nord de ceux-ci on en trouve à Wieliczka, à Bochnia, à Laczko, à Stebnick, etc., et sur le versant méridional à Szlatina, Vizackna, etc.; on en rencontre également dans la formation crétacée à Cardona dans la Catalogne (Espagne); dans les Alpes bavaroises, dans le duché de Salzbourg, dans la Styrie et dans le Tyrol les dépôts de sel de Berchtesgaden, de Hall, de Hallein, de Aussee, de Hallstadt, de Ischl, etc., sont connus de tout le monde. Dans la formation triasique on rencontre d'importants dépôts de sel dans la forêt de Teutobourg, dans le Wurtemberg, dans la Saxe prussienne, à Sperenberg près de Berlin, dans le Brandebourg, enfin à Stassfurt et à Erfurt dont les dépôts doivent être mis au premier rang<sup>1</sup>. La présence simultanée du sel gemme et du pétrole mérite d'être signalée dans les Alpes, les Carpathes, dans la Russie asiatique, en Syrie, en Perse et sur les flancs de l'Himalaya; en Afrique, dans l'Algérie et dans l'Abysinie; en Amérique aussi bien que dans l'Union et au Canada, qu'au pied des Andes péruviennes et boliviennes, etc. Fréquemment le sel gemme se trouve mélangé avec de l'argile ou de la marne et il forme alors la *terre salée* et l'*argile salée*. Les gisements secondaires de sel gemme doivent être distingués des dépôts primitifs. Les eaux atmosphériques, qui pénètrent dans la profondeur du sol dissolvent des particules salines et les amènent ensuite à la surface. C'est de cette manière que se forment des sources salées, ainsi que des marais salés et des lacssalés des-

<sup>1</sup> Les dépôts de sel gemme de la Confédération de l'Allemagne du Nord ont été sondés aux profondeurs suivantes :

Heinrichshall, près Géra.....	91 mètr.
Stotternheim (Saxe-Weimar).....	334
Erfurt.....	345
Artern.....	286
Stassfurt.....	259
Schöningen (Brunswick).....	519
Schönebeck.....	555

quels le sel se sépare de nouveau par une évaporation lente ; la présence du sel marin sous forme d'efflorescences, qui sortent du sol des steppes salés, tient également à une cause semblable (*sel de steppes*, *sel de landes*, *sel de terre*). Les lacs salés les plus connus sont le lac salé d'Eisleben, le lac Elton dans le voisinage du Wolga, la mer Morte et *Salt-Lake* dont l'existence a été indiquée par les Mormons près d'Utah à l'est des montagnes Rocheuses dans l'Amérique du Nord. En ce qui concerne la formation des sources salées, il n'est pas douteux qu'elles se sont approprié le sel qu'elles renferment en passant sur du sel gemme. Le grand nombre des sources salées qui existent en Allemagne correspond à la grande diffusion dans ce pays des terrains secondaires, qui se distinguent surtout par la présence du sel gemme. Le sel se trouve en outre en dissolution dans l'eau de la mer où il constitue le *sel marin* proprement dit, ou bien on le rencontre dans le voisinage des pôles déposé sous forme de grains à la surface des glaces, et il porte alors le nom de *rassol*. Enfin, il ne faut pas omettre de mentionner que le chlorure de sodium est obtenu en grande quantité comme *produit chimique* dans certaines opérations chimiques, comme par exemple dans la fabrication du salpêtre à l'aide du nitrate de sodium et du chlorure de potassium.

**Extraction du sel marin de l'eau de la mer.** — L'eau de la mer des régions les plus différentes contient toujours les mêmes éléments. La différence dans la quantité de ceux-ci est extrêmement faible et elle est occasionnée par certaines circonstances locales, par le fond de la mer, par la dilution de l'eau de la mer produite par l'eau des fleuves sur les côtes et aux embouchures des fleuves, par les masses de glace dans les régions polaires, etc. Le poids spécifique de l'eau de la mer à + 17° varie de 1,0269 à 1,0289; celui de l'eau de la mer Rouge est beaucoup plus élevé, il est égal à 1,0306. 100 parties d'eau de mer contiennent :

	GRAND OCÉAN.	OCÉAN ATLANTIQUE.	MER DU NORD.	MER ROUGE.
Chlorure de sodium....	2,5877	2,7558	2,5513	3,030
Bromure de sodium... .	0,0101	0,0326	0,0473	0,064
Sulfate de potassium... .	0,13 9	0,1715	0,1529	0,295
Sulfate de calcium . . . .	0,1622	0,2046	0,1622	0,179
Sulfate de magnésium.. .	0,1104	0,0614	0,0706	0,274
Chlorure de magnésium	0,4345	0,3260	0,4641	0,401
Chlorure de potassium.	—	—	—	0,288
	3,4708	3,5519	3,4384	4,534

Le sel qui se trouve en dissolution dans les différentes mers a la composition suivante :

	MER CASPIENNE.	MER NOIRE.	MER BALTIQUE 1.	MER DU NORD. — Moyenne de 7 sal.	MER MÉDITERRANÉE. — Moyenne de 7 sal.	Océan ATLANTIQUE. — Moyenne de 3 sal.	MER MORTÈ. — Moyenne de 5 sal.
Masse saline solide..	0,63	1,77	1,77	3,31	3,37	3,63	22,30
Eau.....	99,37	98,23	98,23	96,69	96,63	96,37	77,70
LES ÉLÉMENTS SOLIDES EN DISSOLUTION contiennent pour 100 parties :	Chlorure de sodium.	58,25	79,39	84,70	78,04	77,07	36,55
	Chlorure de potassium.....	1,27	1,07	—	2,09	2,48	4,57
	Chlorure de calcium	—	—	—	0,20	—	11,38
	Chlorure de magnésium.....	10,00	7,38	9,73	8,81	8,76	45,20
	Bromure de sodium et bromure de magnésium.....	—	0,03	—	0,28	0,49	1,30
	Sulfate de calcium.	7,78	0,60	0,13	3,82	2,76	4,63
	Sulfate de magnésium.....	19,68	8,32	4,96	6,58	8,34	—
	Carbonate de calcium et carbonate de magnésium...	3,02	3,21	0,48	0,18	0,10	—
Substances azotées et bitumineuses.	—	—	—	—	—	—	1,00

Un mètre cube d'eau de mer contient par conséquent environ 30 kilogr. de chlorure de sodium et 1 à 7 kilogr. de chlorure de potassium.

On extrait le sel marin de l'eau de la mer :

- a. Par évaporation dans les marais-salants;
- b. Par congélation;
- c. Par évaporation à l'aide de combustibles.

*Marais salants.* — L'extraction du sel marin de l'eau de mer par le procédé des *marais salants* ne s'étend en Europe pour les pays situés sur le bord de l'océan Atlantique (France, Espagne, Portugal) que jusqu'au 48° de latitude nord. L'extraction du sel est en outre pratiquée sur les côtes de France et d'Espagne qui sont baignées par la Méditerranée, et c'est aussi ce qui a lieu en Italie sur les bords des mers Tyrrhénienne et Adriatique, et en Autriche, dans l'Istrie et dans la Dalmatie sur les côtes de cette dernière mer. Cette opération s'effectue de la manière suivante : on établit les marais salants sur un terrain à surface plane situé sur le bord de la mer et de manière à ce qu'ils soient protégés contre l'action des flots; l'eau de la mer arrive d'abord dans un grand réservoir, où elle

<sup>1</sup> Le baron Sass (1866) n'a trouvé que 0,666 p. 100 d'éléments solides dans de l'eau de la mer Baltique recueillie dans le grand Sund entre les îles d'Œsel et de Moon et dont le poids spécifique était égal à 1,00474.

occupe une hauteur de 2 mètres au plus ou d'au moins 30 centimètres. Dans ce réservoir se déposent toutes les substances qui se trouvaient en suspension dans l'eau de la mer. Au moyen d'un canal de bois l'eau coule dans un réservoir plus petit, duquel elle passe par des conduits souterrains dans les canaux qui entourent de toutes parts le marais salant, et dans celui-ci la plus grande partie du sel se sépare à la surface de l'eau. On rassemble le sel et on le met en petits tas que l'on dépose sur les chaussées. Avec le sel recueilli on forme des cônes ou des pyramides, que l'on préserve de la pluie en les recouvrant avec des varechs ou de la paille. En abandonnant ces tas à eux-mêmes pendant longtemps, les sels déliquescents — le chlorure de magnésium et le chlorure de calcium — s'écoulent à la partie inférieure et le sel marin reste assez pur. L'eau mère qui reste dans le marais salant est traitée pour chlorure de potassium (voyez page 208), sulfate de potassium et sels de magnésie par un procédé imaginé par *Hermann*, de Schönebeck, introduit en France par *Balard* et perfectionné par *Merle*.

*Extraction du sel par réfrigération.* — Le sel peut aussi être extrait de l'eau de la mer par *réfrigération*. La méthode employée est basée sur ce fait, qu'une solution de sel marin exposée à une température inférieure de quelques degrés à celle de la congélation de l'eau se partage en eau solide presque pure et en eau plus riche en sel, mais demeurant liquide. Si l'on enlève la glace et si l'on expose de nouveau le liquide au froid, une nouvelle portion de son eau peut encore être enlevée sous forme de glace et l'on obtient enfin une eau salée de laquelle du sel marin se sépare après une courte évaporation. Pour obtenir un produit plus pur, avant d'évaporer l'eau salée on la traite par la chaux, qui décompose les sels de magnésie.

*Extraction du sel par évaporation à chaud.* — L'extraction du sel (*sel ignifère*) par évaporation au moyen de combustibles est pratiquée en Normandie, principalement dans l'Avranchin. On opère dans les *laveries* de la manière suivante. On se sert du sable salé qui se trouve sur les côtes pour saturer l'eau de la mer avec le sel contenu dans ce sable. L'eau de mer riche en sel ainsi obtenue est ensuite évaporée. Fréquemment on fait sur le rivage un barrage de sable au-dessus duquel l'eau s'élève au moment de la haute mer. Dans l'intervalle des deux marées le sable s'est en partie desséché et il se couvre à sa surface d'une efflorescence de sel marin. On ne recueille que le sable complètement sec et dans un jour on en prend deux ou trois fois à la même place. Les jours chauds de l'été sont les plus favorables pour la récolte du sable. Pour lessiver celui-ci, on emploie des caisses de bois dont le fond est fait avec des planches minces que l'on recouvre avec une couche de paille. Les caisses sont remplies avec le sable salé, sur lequel on verse de l'eau de mer. L'eau en passant à travers le sable acquiert un poids spécifique de 1,14 à 1,17. La densité de cette eau salée est déterminée à l'aide de trois boules de cire, qui sont lestées avec du plomb. Les sauniers de l'Avranchin regardent comme gé-

néralement convenable pour l'évaporation l'eau qui a une densité de 1,16. L'eau est versée dans une chaudière de plomb quadrangulaire et à bords peu élevés. Pendant l'évaporation on écume avec soin et de temps en temps on ajoute de nouvelle eau salée, jusqu'à ce que le sel commence à se déposer en cristaux. Lorsque ce moment est arrivé, on ajoute encore une petite quantité d'eau salée afin de provoquer la formation d'une nouvelle écume, que l'on enlève comme précédemment. Ensuite on porte la masse à sec en agitant continuellement. La masse ainsi obtenue finement divisée, mais très impure, est suspendue dans une corbeille au-dessus de la chaudière. Par l'action de la vapeur d'eau les sels déliquescents — le chlorure de magnésium et le chlorure de calcium — sont éliminés. On transporte ensuite le sel dans un magasin dont le fond est formé de sable sec purifié par une lixiviation et fortement tassé. Là se termine l'élimination des sels déliquescents, ce qui fait perdre à la masse environ 20 à 28 0/0 de son poids. Le sel ainsi obtenu est blanc et très-pur. 700 à 800 litres d'eau salée donnent, suivant la richesse saline du sable employé, 150 à 225 kilogr. de sel.

A Ulverstone dans le Lancashire on emploie encore maintenant pour l'extraction du sel de l'eau de la mer un procédé qui ressemble beaucoup au procédé français. Une autre méthode est en usage à Lymington sur la côte du Hampshire, ainsi que dans l'île de Wight ; elle consiste à concentrer l'eau de la mer par évaporation naturelle jusqu'à environ 1/6 de son volume primitif et à évaporer dans des chaudières suivant le procédé ordinaire l'eau salée obtenue. La concentration s'effectue dans des marais salants qui sont analogues aux salines ordinaires et qui ne s'en distinguent que parce que l'eau de mer concentrée ne demeure pas dans les bassins jusqu'à ce que le sel se sépare. A Liverpool et dans les environs, on extrait le sel contenu dans l'eau de la mer en se servant de celle-ci pour dissoudre le sel gemme que l'on veut raffiner. L'avantage de ce procédé est évident, si l'on considère que l'on peut ainsi extraire de l'eau de la mer jusqu'à 2,3 0/0 au moins de sel. Sur la côte orientale de l'Angleterre le bas prix de la houille permet de traiter immédiatement l'eau de la mer par ébullition, sans la concentrer préalablement par évaporation spontanée. Dans les *lacs salés* (voyez page 284) il se sépare pendant la saison chaude des quantités de sel si grandes que celui-ci couvre le fond comme une croûte. Le lac Elton seul fournit de cette façon chaque année 20 millions de kilogr. de sel. En outre d'énormes quantités de ce produit sont extraites du *Salt-Lake* situé sur le territoire d'Utah habité par les Mormons de l'Amérique du Nord.

**Sel gemme.** — Le *sel gemme* est très-souvent accompagné d'anhydrite, d'argile et de marne. Fréquemment il se trouve renfermé dans des masses irrégulières qui se composent essentiellement d'argile; ou bien les masses salines sont enclavées dans des couches de marne et séparées des autres roches. Dans le sel gemme même on trouve quelquefois déposés d'autres minéraux, tels que par exemple la *brongniartine*



( $\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{CaSO}^4$ ), près de Villarubia en Espagne, et les remarquables *minéraux du dépôt de sel gemme de Stassfurt*. Le dépôt de sel gemme de Stassfurt est recouvert d'une couche de sels amers, diversement colorés et déliquescents que l'on désigne sous le nom de *sels de déblai* (et qui se composent de 55 0/0 de carnallite, de sylvine et de kainite, de 25 0/0 de sel marin, de 16 0/0 de kiésérite et de 4 0/0 de chlorure de magnésium hydraté); cette couche a une épaisseur d'environ 65 mètres, elle contient plus de 12 0/0 de potasse et à cause de cela elle constitue pour l'industrie une source nouvelle et très-importante de potasse.

Les analyses suivantes indiquent la composition du sel gemme :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Chlorure de sodium.....	100,00	99,85	99,92	99,43	98,14	99,63
— de potassium..	—	—	—	—	traces.	0,09
— de calcium....	—	traces.	—	0,25	—	0,28
— de magnésium.	traces.	0,15	0,07	0,12	—	—
Sulfate de calcium.....	—	—	—	0,20	1,86	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

I. Sel gemme blanc de Wieliczka, II. Sel gemme blanc de Berchtesgaden, III. Sel gemme jaune de Berchtesgaden, IV. Sel gemme de Hall dans le Tyrol, V. Sel décrépitant de Hallstadt, VI. Sel gemme de Schwäbischhall.

Le sel dit *décrépitant* qui se rencontre à Wieliczka en masses grenues cristallines a la propriété de produire un dégagement de gaz accompagné d'une petite détonation lorsqu'on le dissout dans l'eau. Les cavités microscopiques dans lesquelles le gaz se trouve enfermé subissent peu à peu, à mesure que le sel se dissout, un amincissement dans leurs parois, qui rend très-promptement le gaz capable de rompre celles-ci et de se dégager avec explosion. Le gaz qui se dégage est inflammable. Il se compose de carbures d'hydrogène comprimés dont une partie, lorsque le sel décrépitant est dissous par les eaux souterraines, parvient à s'échapper sous forme de gaz et dont l'autre condensée s'écoule à l'état de pétrole. Ainsi qu'on l'a dit plus haut, la présence simultanée du pétrole et du sel gemme dans beaucoup d'endroits mérite d'être signalée. Les minéraux qui se rencontrent dans le dépôt de sel gemme de Stassfurt sont les suivants, d'après F. *Bischof, Reichardt, Zincken*, etc. :

	FORMULE CHIMIQUE.	DANS 100 PARTIES EN POIDS SONT CONTENUS :	POIDS SPÉCIFIQUE de LA COMBINAISON.	100 PARTIES EN POIDS D'EAU dissolvent à 48°, 75 C.	SYNONYMES ET REMARQUES.
<i>Anhydrite</i> .....	$\text{CaSO}_4$	100 de sulfate de calcium.....	2,903	0,21	Kausténite.
<i>Boracite</i> .....	$\text{Bo}^{10}\text{O}^{20}\text{Cl}^{12}\text{Mg}^7$	26,82 de magnésie..... 62,57 d'acide borique..... 10,61 de chlorure de magnésium.	2,91	Presque insoluble	Stassfurtite.
<i>Carnallite</i> .....	$\text{KMgCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	26,76 de chlorure de potassium... 31,50 de chlorure de magnésium... 38,74 d'eau.....	1,618	64,5	Contient du brome. Fer oligiste. Eisenglanz. Fer oxyde rouge.
<i>Fer oligiste micacé</i> .....	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	100 de peroxyde de fer.....	3,35	Insoluble.	Martinsite.
<i>Kiesérite</i> .....	$\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}^1$	87,10 de sulfate de magnésium... 12,90 d'eau.....	2,517	40,9	» » »
<i>Polyphalite</i> .....	$2\text{CaSO}_4$ $\text{MgSO}_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4$ $2\text{H}_2\text{O}$	45,18 de sulfate de calcium..... 19,93 de sulfate de magnésium... 28,90 de sulfate de potassium... 5,99 d'eau.....	2,720	Se décompose lorsqu'on la dis- sout.	» » »
<i>Sel gemme</i> .....	$\text{NaCl}$	100 de chlorure de sodium.....	2,200	36,2	Scheerzélite. Itrevelite. Léopoldite.
<i>Sylbite</i> .....	$\text{KCl}$	100 de chlorure de potassium....	2,025	31,5	» »
<i>Tachyélite</i> .....	$\text{CaCl}_2$ $2\text{MgCl}_2$ $12\text{H}_2\text{O}$	21,50 de chlorure de calcium... 36,98 de chlorure de magnésium... 41,52 d'eau.....	1,671	160,3	» »
<i>Kainite</i> .....	$\text{K}_2\text{SO}_4$ $\text{MgSO}_4$ $\text{MgCl}_2$ $6\text{H}_2\text{O}$	36,34 de sulfate de potassium... 25,24 de sulfate de magnésium... 18,95 de chlorure de magnésium... 19,47 d'eau.....	»	»	Contient du brome.
<i>Schwanite ou Picromérite</i>	$\text{K}_2\text{SO}_4$ $\text{MgSO}_4$ $6\text{H}_2\text{O}$	43,18 de sulfate de potassium... 29,85 de sulfate de magnésium... 26,97 d'eau.....	»	»	»

<sup>1</sup> Les quantités d'eau très-différentes que l'on a trouvées en analysant la kiesérite donnent à penser, d'après *Hammzberg*, que ce minéral est primitivement *anhydre*.

La sylvine ne se rencontre pas seulement à Stassfurt, on la trouve aussi en très-grande quantité dans la salbande supérieure de la couche supérieure d'argile salée de Kalucz en Galicie.

**Extraction du sel gemme.** — Le *procédé d'extraction du sel gemme* est très-différent suivant que le sel est au jour ou bien qu'on est obligé de l'exploiter dans l'intérieur de la terre ou au-dessous d'une couche de roches en pratiquant des puits, des galeries ou des trous de sondage. Lorsque le sel gemme est au jour, on l'exploite *comme une carrière*, et cette méthode d'extraction est naturellement la plus simple et la moins coûteuse. Mais si l'on est obligé de se livrer à des travaux souterrains, l'extraction est d'autant plus dispendieuse que le gisement du sel est plus profond. Fréquemment le choix de la méthode d'extraction n'est pas seulement basé sur la profondeur du gisement au-dessous de la surface de la terre, mais on tient aussi compte des qualités du dépôt, ainsi que de l'usage auquel le sel est destiné. Souvent le sel gemme se compose d'un mélange de chlorure de sodium, d'argile salée, de gypse, de dolomite, etc.; le sel gemme dont la pureté est ainsi altérée ne pourrait pas être employé comme sel de cuisine, mais il devra être d'abord transformé en sel raffiné par dissolution et évaporation. Dans le dernier cas on cherche à diminuer les frais d'extraction et de dissolution en chargeant la nature du soin de la dissolution dans le gisement lui-même et en amenant au jour la dissolution saline saturée. Si la manière la plus convenable pour atteindre la mine de sel consiste à pratiquer des *puits* (cavités perpendiculaires) ou des *galeries* (travaux qui partent du jour et qui sont conduits horizontalement vers le dépôt de sel), on doit s'occuper non-seulement de la profondeur de la mine, mais encore de la nature de la roche à traverser et de la possibilité de détourner les eaux d'infiltration. L'eau ne s'infiltrant pas facilement dans la mine de sel, cette circonstance est extrêmement favorable à l'exploitation du sel gemme; la cause de cette particularité tient à ce que l'argile salée retient l'eau et à ce que le sel massif y forme au moyen de l'eau salée saturée un rempart protecteur naturel contre les eaux d'infiltration. L'exploitation du sel gemme est beaucoup facilitée non-seulement par le peu d'eau qui afflue dans les mines, mais encore par la grande quantité du sel qui, grâce à son état de cohésion, dispense d'employer pour les masses de sel gemme et d'argile salée dégagées aucun moyen de soutènements, dont l'établissement, pour la houille par exemple, rend si difficiles et si coûteux les travaux d'extraction. Si la roche qui couvre le sel gemme est exempte de fentes à travers lesquelles l'eau puisse passer, les masses de sel peuvent être exploitées en larges galeries, sans soutenir les couches qui se trouvent au-dessus. Cette méthode porte le nom d'*exploitation en cloche*; elle est usitée dans les pays situés au sud-est des Karpathes. L'*exploitation en chambres* est une autre méthode dans laquelle le sel gemme est enlevé dans des espaces (chambres) séparés les uns des autres par de gros piliers.

**Exploitation des eaux salées.** — Dans ces dix dernières années on est venu en aide à la nature en cherchant *au moyen de trous de sonde* à approcher des dépôts de sel, qui transformaient les sources d'eaux douces en sources salées, ou même à atteindre ces dépôts. Les trous de sonde sont par conséquent des sources salées artificielles dont la richesse est telle que l'exploitation des sources salées naturelles peu chargées finira par être abandonnée. On comprend que la richesse en sel d'une eau fournie par un trou de sonde est aussi grande que possible si le dépôt a été atteint; dans certains cas le trou de sonde a pour résultat d'augmenter la richesse d'une source peu chargée en sel. Pour exploiter les sources salées naturelles, on les réunit dans un puits qui peut en même temps servir de réservoir pour de grandes quantités d'eau salée. Comme la plupart des eaux salées naturelles sont trop pauvres en sel pour pouvoir être évaporées immédiatement, mais qu'elles doivent d'abord perdre une partie de leur eau par l'opération de la graduation, ce qu'il y a de plus avantageux c'est d'élever l'eau sur le bâtiment de graduation à mesure qu'on la retire du puits. La préparation des eaux salées saturées sur la couche de sel dans les *chambres de lessivage* est plus ancienne que l'extraction des lessives salines saturées à l'aide de trous de sonde profonds. Le procédé le plus anciennement suivi pour le lessivage de l'argile contenant du sel gemme (argile salée) consistait à creuser dans l'argile salée une fosse ou citerne et à remplir celle-ci avec de l'eau. Lorsque l'eau avait dissous tout le sel, on la puisait et on l'évaporait dans des chaudières. La roche saline lessivée se nomme *Heidengebirge*. L'eau salée, après avoir été extraite des chambres de lessivage, est amenée dans des réservoirs où on l'abandonne à elle-même pendant quelques jours pour qu'elle se clarifie avant qu'on la soumette à l'évaporation. L'exploitation des eaux salées saturées au moyen de *trous de sonde* se distingue de la préparation des eaux salées saturées dans les chambres de lessivage. Les premières proviennent d'une source salée courante ou d'un réservoir d'eau salée creusé dans la roche saline, ou enfin elles sont formées par de l'eau de mine qui a dissous du sel gemme dans la mine ou bien encore par de l'eau venant de l'intérieur et dirigée sur le gisement salin. Il est évident que chaque trou de sonde qui représente la branche perpendiculaire d'un tube communiquant dont l'autre branche est formée par les sources inclinées vers l'horizon, constitue un véritable puits artésien; ces sources sont mises en communication au moyen d'un trou de sonde avec la surface de la terre avant la terminaison de leur trajet naturel. La force *nécessaire* pour faire monter l'eau salée dépend de la hauteur à laquelle la source s'élève dans le trou de sonde. Si la force d'ascension est assez grande pour que l'eau puisse non-seulement monter jusqu'à l'orifice du trou de sonde, mais encore s'élever au moyen d'un ajutage au-dessus de la surface de la terre, l'emploi d'une pompe élévatrice devient inutile. L'eau qui sort des trous de sonde est généralement troublée par des particules d'argile salée et de gypse qui s'y trouvent

suspendues. C'est pourquoi on doit la laisser se clarifier quelque temps dans des réservoirs avant de l'évaporer. Pour conduire l'eau salée, on emploie des tubes de bois ou de fonte; autrefois on se servait aussi de tubes de plomb<sup>1</sup>.

Suivant la nature des impuretés qu'ont les eaux salées on les divise en deux classes : les *eaux salées de première classe* renferment des sulfates (du sulfate de magnésium, quelquefois aussi du sulfate de sodium), les *eaux salées de la deuxième classe* contiennent, indépendamment du chlorure de sodium, du chlorure de calcium et du chlorure de magnésium. Les eaux salées, principalement celles qui coulent à travers des tourbières ou des dépôts de houille ou qui viennent au jour en traversant l'un ou l'autre de ces terrains, renferment des *substances organiques* colorantes (acide humique, acide apocrénique).

**Extraction du sel des eaux salées.** — L'extraction du sel des eaux salées comprend deux opérations :

- a. L'enrichissement des eaux salées,
  - α. par augmentation de la teneur en sels,
  - β. par diminution de la teneur en eau;
- b. L'évaporation de l'eau salée enrichie.

a. *Enrichissement des eaux salées.* — Les eaux des sources salées naturelles contiennent rarement assez de sel pour qu'elles puissent être soumises immédiatement à l'évaporation. De là résulte la nécessité d'augmenter leur richesse saline (d'enrichir l'eau salée), ce qui peut avoir lieu (α) en y dissolvant du sel (sel gemme), qui souvent ne peut pas être employé à l'état naturel et doit par conséquent être soumis à l'opération du raffinage, ou bien (β) en diminuant la teneur en eau sans emploi de combustible. L'enrichissement de l'eau salée peut avoir lieu soit avec du sel gemme, soit avec du sel marin, soit avec de l'eau salée saturée artificielle; en outre le dissolvant peut être de l'eau de source salée faible, de l'eau de mer, ou bien de l'eau salée non saturée provenant de trous de sonde ou de chambres de lessivage. Si pour l'enrichissement de l'eau salée naturelle on emploie en même temps du sel gemme et la graduation, ce qu'il y a de plus convenable c'est de placer le sel gemme qui doit servir pour l'enrichissement au-dessous du mur de fagots de la dernière section.

L'enrichissement d'une eau salée par diminution de sa teneur en eau se nomme *graduation de l'eau salée*. Cet enrichissement peut avoir lieu par réfrigération (graduation par le froid) ou par évaporation de l'eau (gra-

<sup>1</sup> A Berchtesgaden, l'eau salée des chambres de lessivage qui est en excès est amenée à Reichenhall, puis mélangée avec les eaux des sources salées de cet endroit et transformée en sel dans les trois salines de Reichenhall, de Traunstein et de Rosenheim. La longueur du tuyau de conduite qui va de Berchtesgaden à Reichenhall et à Rosenheim s'élève à 12,5 milles allemands, à quoi il faut ajouter une longueur de près de 1,5 mille pour un tube partant du point de bifurcation près de Hammer et se dirigeant vers Traunstein, de telle sorte qu'une conduite d'eau longue de près de 14 milles est devenue nécessaire pour établir la communication entre toutes les salines de la Bavière méridionale.

duction proprement dite). La *graduation proprement dite* par évaporation d'une partie de l'eau comprend *a. la graduation par le soleil; b. la graduation par écoulement; c. la graduation sur couvertures; d. la graduation sur les épines.*

La *graduation par le soleil* est employée pour l'extraction du sel marin dans les marais salants et elle a lieu aussi dans les lacs de la Russie, desquels le sel est séparé simplement par évaporation de l'eau à l'aide de la chaleur solaire. Si l'on continue la graduation par le soleil jusqu'à la séparation du sel, on nomme *sel solaire* le sel ainsi obtenu. La *graduation par écoulement*, méthode d'évaporation essayée à Reichenhall, consiste à faire passer lentement l'eau salée à graduer dans des séries de boîtes disposées les unes au-dessous des autres, en forme d'escalier. L'eau salée est par conséquent élevée dans la série supérieure des boîtes, de cette série elle s'écoule dans une deuxième, puis dans une troisième, dans une quatrième, etc., jusqu'à ce qu'enfin elle arrive dans la série inférieure, d'où elle tombe dans un bassin pour être soumise à l'évaporation par ébullition ou à une nouvelle concentration par écoulement. L'avantage de la graduation par écoulement sur la graduation par le soleil consiste en ce que dans la première l'évaporation est plus rapide. La *graduation sur couvertures* n'est pas une méthode particulière de graduation; c'est une opération accessoire, qui consiste à faire écouler lentement l'eau salée qui doit être amenée dans le réservoir sur la surface inclinée qui forme la couverture de celui-ci. Dans les jours pendant lesquels le soleil nuit l'enrichissement de l'eau salée ainsi obtenu peut être très-considérable. On a en outre proposé la *graduation sur cordes* dans laquelle on fait couler l'eau salée sur des cordes. Si à la place des cordes on emploie des bandes de toile, la graduation se nomme *graduation sur coulisses.*

La graduation sans emploi du feu la plus importante est la *graduation sur les épines.* Les *bâtiments de graduation* (fig. 97) se composent d'un échafaudage de poutres dont les intervalles sont garnis avec des fagots d'épines (épines noires, *Prunus spinosa*). Chaque mur d'épines, dont la longueur est en rapport avec l'importance de la saline, se trouve au-dessus d'un réservoir étanche (le *bassin*) construit avec des planches épaisses et destiné à recevoir l'eau salée graduée qui a traversé les épines. La partie supérieure des bâtiments de graduation est quelquefois munie d'un toit. Une caisse étanche (le *réservoir de graduation*), dans laquelle arrive l'eau destinée à être graduée, occupe le sommet du bâtiment de graduation dans toute sa longueur. Le réservoir de graduation est muni de robinets (les *robinets du réservoir*), desquels l'eau salée s'écoule dans des rigoles percées de trous; par ces trous l'eau salée arrive sur les épines. A l'aide des positions différentes que l'on peut donner aux robinets on peut graduer la vitesse de l'écoulement de l'eau salée du réservoir de graduation. Une disposition particulière permet lors du changement de direction du vent de conduire l'eau salée sur le côté opposé du

mur de fagots. On emploie dans les salines comme force motrice pour monter l'eau salée sur les bâtiments de graduation ainsi que pour emmener l'eau salée après sa chute des roues hydrauliques, des machines d'extraction, des machines à vapeur et des moulins à vent. On fait passer

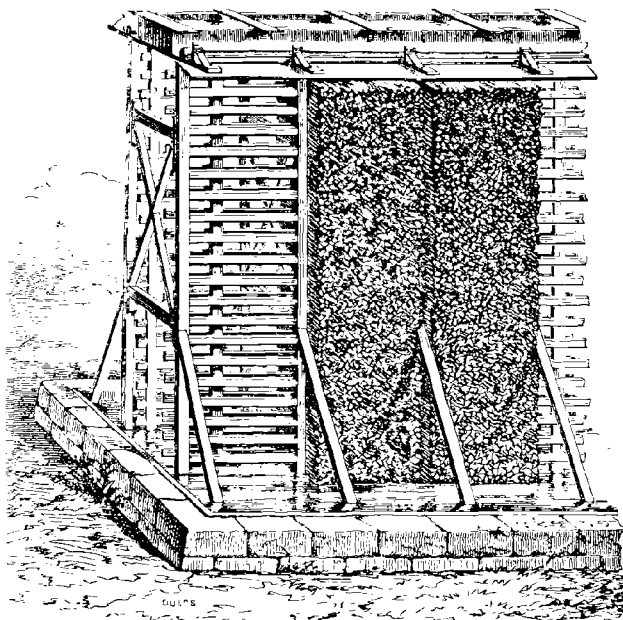


Fig. 97.

plusieurs fois l'eau salée à travers les bâtiments de graduation. La teneur en sel de l'eau salée peut au moyen de la graduation être portée jusqu'à 26 0/0, bien qu'on n'atteigne ce point que dans un petit nombre de salines.

La graduation dans les bâtiments n'est pas seulement un procédé d'enrichissement, elle constitue aussi une *méthode de purification*, parce que une partie du sel brut de l'eau salée, qui n'est pas du sel marin, reste sur les épines sous forme d'un dépôt. Les propriétés de ce dépôt dépendent de la composition de l'eau salée, composition qui est cependant assez constante. Le plus souvent le dépôt n'est formé que par du sulfate de calcium et dans les parties supérieures du mur d'épines il renferme en outre du carbonate de calcium si l'eau salée contenait une grande quantité de ce sel en dissolution. Si au bout de quelques années le dépôt est trop épais, on doit enlever les épines et en mettre d'autres à leur place. Séché et pulvérisé, ce dépôt est employé comme engrais. Dans les bassins qui reçoivent l'eau salée graduée il se dépose un limon qui se compose de sulfate et de carbonate de calcium et d'hydrate d'oxyde de fer. La graduation par les bâtiments a dans ces derniers temps beaucoup perdu

de son importance depuis que les trous de sonde fournissent des eaux salées presque toujours propres à être soumises à l'évaporation.

*b. Évaporation de l'eau.* — En procédant à l'évaporation, on se propose de préparer la plus grande quantité possible de sel pur et sec avec le moins de combustible possible. Les plus anciens appareils évaporatoires consistaient en vases analogues à des chaudières. Maintenant on emploie des *chaudières évaporatoires* (appelées *poêles*) faites avec des plaques de tôle forgées et rivées, dont la longueur est égale à 10 mètres et la profondeur 60 centimètres. Elles reposent soit sur des piliers en maçonneries, soit sur les murs qui forment le fourneau. Les chaudières sont munies d'une cheminée, qui débouche à la partie supérieure du toit et conduit la vapeur d'eau dans l'air. L'eau salée que l'on introduit dans la chaudière contient 18 à 26 0/0 de sel, suivant que c'est de l'eau salée naturelle graduée ou de l'eau de trou de sonde; les chaudières sont remplies avec le liquide jusqu'à une hauteur de 30 centimètres.

Dans beaucoup de salines l'évaporation comprend deux opérations :

α. Évaporation de l'eau à la température de l'ébullition jusqu'à la saturation de l'eau salée;

β. Évaporation de l'eau salée saturée bouillante, afin que le sel se sépare en cristaux.

L'évaporation est continuée sans interruption pendant plusieurs semaines. Il se sépare du sulfate de calcium et du sulfate de sodium, soit sous forme d'écume, que l'on enlève, soit sous forme de dépôt, que l'on retire avec un rable. Lorsqu'il se produit à la surface de l'eau salée en ébullition une pellicule saline, le liquide est saturé et l'on procède à la deuxième opération. Pendant celle-ci la température de l'eau salée est maintenue à 50°. La pellicule saline qui a pris naissance à la surface du liquide, tombe au fond sous forme de petits cristaux, il se forme une nouvelle pellicule et ainsi de suite, jusqu'à ce que enfin il ne se produise plus de pellicule ou seulement une très-mince. A ce moment le sel cristallisé est enlevé avec des pelles et porté dans des paniers coniques en osier (*porte-sel*), qu'on laisse égoutter sur une charpente supportée par la cheminée, jusqu'à ce qu'il ne s'écoule plus rien; ensuite on dessèche le sel dans les *étuves*, qui se trouvent au-dessous de la saline, et enfin on l'introduit dans des tonneaux.

La quantité d'eau mère qui reste après une période d'évaporation de deux, trois ou plusieurs semaines, est très-petite par rapport à la quantité de l'eau salée évaporée. Autrefois cette eau mère était généralement rejetée ou employée en bains. Maintenant on s'en sert pour préparer du chlorure de potassium, du sulfate de sodium, du sulfate de magnésium, de l'eau de Sedlitz artificielle et même du brome, comme cela a lieu dans quelques salines (Schönebeck et Kreuznach). On comprend facilement qu'on ne puisse pas extraire d'une eau salée tout le sel qu'elle renferme réellement, parce que pendant l'évaporation des matières étrangères se séparent sous forme d'*incrustations*, et qu'en outre, une certaine quantité



du sel reste dans l'eau mère. La perte ainsi occasionnée et celle qui se produit par dispersion lorsqu'on retire des chaudières le sel cristallisé et qu'on le transporte dans les étuves et dans les magasins, constituent ce que l'on désigne sous le nom de *perte d'évaporation*. Cette perte s'élève :

Dans les salines de Reichenhall, à.....	8 0/0
— de Traunstein, à.....	8
— de Rosenheim, à.....	8
— de Schönebeck, à.....	9,75

Pour l'eau salée des trous de sonde la perte est, il est vrai, plus faible, mais elle s'élève encore à 4 ou 6 0/0.

**Dénaturation du sel.** — Depuis la suppression du monopole auquel étaient soumises, en Allemagne (jusqu'en 1867), l'extraction et la vente du sel, l'administration dénature cette substance, afin de la rendre impropre à l'usage intérieur, et qu'elle ne puisse être employée que dans l'industrie, ou comme aliment pour le bétail, ou enfin comme engrais. D'après les instructions données par le Conseil de l'Union des douanes allemandes le 8 mai 1868 sur la *dénaturation du sel*, les matières suivantes ont été désignées pour être mélangées au sel, dans tous les États du Zollverein : pour le sel destiné à l'alimentation du bétail et pour celui qui doit être employé comme engrais, on ajoute 1/4 0/0 de peroxyde de fer ou de craie rouge, plus 1 0/0 de poudre d'absinthe, si c'est du sel obtenu par évaporation, et 1/2 0/0 de la même poudre, si c'est du sel qui doit servir à préparer du sel pour l'alimentation du bétail. La poudre d'absinthe peut aussi être en partie remplacée par une quantité double de déchets de foin dans un état de division très-grande ; cette substitution doit être faite de telle sorte qu'au sel obtenu par évaporation on doive encore ajouter 1/4 0/0 au moins de poudre d'absinthe, et au sel gemme, au moins 1/8 0/0 de cette même poudre. Pour le sel gemme, on peut ajouter, au lieu de 1/2 0/0 de poudre d'absinthe, 1/4 0/0 de charbon de bois. Mais la dénaturation du sel destiné à l'industrie doit avoir lieu en ajoutant 5 0/0 de sulfate de sodium calciné, ou 11 0/0 du même sel cristallisé, ou enfin 5 0/0 de kiesérite et 1/2 0/0 de charbon de bois moulu ou de cendres. En outre, les fabriques de produits chimiques, les fabriques de savon, les tanneries, etc., peuvent, avec autorisation, employer, pour dénaturer le sel, des substances autres que celles dont il vient d'être question et qui conviennent particulièrement à ces industries. (Dans le grand-duché de Hesse, on emploie depuis 1870, pour dénaturer le sel destiné à l'affinage du fer, 10 0/0 de peroxyde de manganèse, ou 3 0/0 d'acide sulfurique concentré étendu avec 4 parties d'eau ; pour la fabrication des limes, on ajoute au sel 5 0/0 de poudre de corne ou 2 1/2 0/0 de poudre de corne avec 2 1/2 0/0 de photogène, ou 33 1/2 0/0 de poudre de cuir.)

**Propriétés du sel marin.** — Le sel marin cristallise en cubes incolores ou en cristaux dont la forme peut être rapportée au système cubique.

Suivant la grosseur des cubes on distingue le sel à gros grains, le sel à grains moyens, et le sel à grains fins, et l'on distingue, en outre, le sel à grains doux et le sel à grains aigus. Le premier est constitué par des cubes bien formés, et, pour cette raison, il est rude et piquant au toucher. Le sel doux se compose en partie de petits cristaux lamellaires et en forme d'aiguilles, et on peut le rouler en boules avec les mains, tandis que les particules du sel à grains gros et aigus se séparent dès que la compression cesse. La grosseur des cristaux dépend du temps qu'a duré l'évaporation de l'eau salée; on peut par conséquent, en activant ou en ralentissant l'évaporation, préparer du sel cristallisé en grains de la grosseur que l'on désire. Si l'on veut avoir du sel à gros grains, la précipitation des cristaux qui se séparent à la surface de l'eau salée doit être ralentie en abandonnant le liquide au repos. Le sel désigné sous le nom de *sel du dimanche*, qui se sépare le dimanche et les jours de fête, jours pendant lesquels l'évaporation est suspendue, est un sel à gros grains. Le sel marin tout à fait pur n'est pas hygroscopique; dans le sel ordinaire obtenu par évaporation il n'y a que les chlorures de magnésium et de calcium qui rendent le sel hygroscopique. La teneur en eau du sel s'élève à 2,5 à 5,5 0/0. Lorsqu'on chauffe le sel marin au rouge, il décrépète, parce que l'eau mère renfermée entre les lamelles des cristaux dégage de la vapeur d'eau et brise ces derniers. Le sel fond au rouge clair en donnant un liquide oléagineux incolore; au rouge-blanc il se volatilise sans altération. Le sel marin est facilement soluble dans l'eau; 100 parties d'eau dissolvent à la température de 12° cent. 33,91 parties de sel marin. Le sel marin offre cette particularité de ne pas être beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide.

Pour indiquer la proportion relative du sel marin et de l'eau qui se trouvent dans une eau salée, on emploie l'expression de *richesse centésimale*. Une eau salée à 15 0/0 se compose, par conséquent, pour 100 parties en poids, de 15 parties en poids de sel marin et de 85 parties en poids d'eau. Le *degré* de l'eau salée désigne la quantité d'eau en poids de l'eau salée, qui contient 1 partie en poids de sel: ainsi une eau salée à 15,6 degrés est une eau dans laquelle 1 partie en poids de sel marin est tenue en dissolution par 15,6 parties d'eau. La quantité de sel, exprimée en pfunds (1 pfund = 500 gram.), qui est contenue dans 1 pied cube d'eau salée est désignée en Allemagne par l'expression de *Pfundigkeit*. La richesse centésimale d'une eau salée peut être déduite du poids spécifique, d'après le tableau suivant, revu par Gerlach (1859):

RICHESSE CENTÉSIMALE.	POIDS SPÉCIFIQUE.	RICHESSE CENTÉSIMALE.	POIDS SPÉCIFIQUE.	RICHESSE CENTÉSIMALE.	POIDS SPÉCIFIQUE.
1	1,0075	7,5	1,0565	16	1,1206
1,5	1,0113	8	1,0603	17	1,1232
2	1,0151	8,5	1,0641	18	1,1357
2,5	1,0188	9	1,0679	19	1,1433
3	1,0226	9,5	1,0716	20	1,1510
3,5	1,0264	10	1,0754	21	1,1593
4	1,0302	10,5	1,0792	22	1,1675
4,5	1,0339	11	1,0829	23	1,1758
5	1,0377	11,5	1,0867	24	1,1810
5,5	1,0415	12	1,0905	25	1,1922
6	1,0452	13	1,0980	26	1,2009
6,5	1,0490	14	1,1055	26,39	1,2043
7	1,0526	15	1,1131		

**Usages du sel marin.** — Les applications très-nombreuses et très-importantes du sel marin sont si connues, qu'il est à peine besoin d'en donner ici une indication détaillée. Le sel n'est pas seulement employé comme aliment (un homme du poids de 75 kilogr. contient 500 gram. de sel marin et en consomme annuellement 7 kilogr. 750), il sert aussi en agriculture et pour l'alimentation du bétail, pour la préparation de la soude, du chlore, du sel ammoniac ; on l'emploie également dans la mégisserie (pour la préparation du mordant d'alun), dans la tannerie (pour préparer les peaux à l'épilage), dans le grillage chlorurant des minerais d'argent (dans l'amalgamation et dans le procédé *Augustin*), dans la fabrication de l'aluminium, pour la préparation du sodium, pour doser l'eau contenue dans le savon, pour vernir les poteries (si l'on fond ensemble du sel marin et de l'argile ferrugineuse, le sodium s'oxyde aux dépens du fer en passant à l'état de soude, qui se combine avec l'alumine et la silice et donne naissance à un vernis, tandis que le fer s'unit avec le chlore et le volatilise sous forme de perchlorure de fer), pour conserver les bois destinés à la construction des navires et les traverses de chemins de fer, pour saler le poisson, la viande et le beurre (le beurre salé avec du sel marin additionné de 2 p. 100 de chlorure de calcium, se conserve beaucoup mieux que celui qui est salé avec du sel pur ; pour employer le chlorure de calcium, on humecte le sel marin avec une solution très-concentrée du sel de calcaire).

La *production annuelle* du sel est représentée actuellement (1870) par les chiffres suivants :

Angleterre.....	1,620,000,000 kilogr.
Russie.....	1,000,000,000 —
Autriche.....	500,000,000 —
France.....	525,000,000 —
Italie.....	250,000,000 —
Portugal et Espagne.....	700,000,000 —

Zollverein.	{ Confédération du Nord.....	375,000,000	—
	{ Allemagne du Sud <sup>1</sup> .....	125,000,000	—
Suisse.....		30,000,000	—

### FABRICATION DE LA SOUDE.

(Soude ou carbonate de sodium,  $\text{Na}^2\text{CO}^3 = 106$ ; 58,5 de soude et 41,5 d'acide carbonique 0/0.)

**Généralités.** — Toute la soude dont se sert l'industrie, provient de trois sources différentes : on emploie

- α. De la soude native, ou
- β. De la soude extraite de végétaux (de la betterave à sucre, des plantes à soude et des algues marines), ou enfin
- γ. De la soude préparée par voie chimique, en transformant en cette substance certaines combinaisons du sodium (sel gemme, sel de Glauber, azotate de sodium, cryolithe), qui se trouvent en grande quantité dans la nature, et cette transformation est accompagnée de la préparation de produits secondaires, tels que, par exemple, l'acide chlorhydrique, le chlorure de chaux, le soufre, le nitrate de potassium, l'alun, l'aluminate de sodium.

#### α. SOUDE NATIVE.

**Gisements de la soude native.** — Dans la nature on trouve la soude faisant partie des éléments d'un grand nombre de sources minérales; ainsi on la rencontre dans l'eau de Karlsbad <sup>2</sup>, de Burtseid, près d'Aix-la-Chapelle, de Vichy, en France, dans l'eau des geysers d'Islande, sous forme d'efflorescences sur les roches volcaniques, la trassoïte et le gneiss (comme à Bilin en Bohême), par exemple; on la trouve aussi en grandes quantités et en dissolution dans l'eau des lacs natrifères sous forme de sesquicarbonate de sodium (pyrocarbonate de sodium  $\text{C}^3\text{O}^8\text{Na}^4 + 3\text{H}^2\text{O}$ ). L'Égypte, l'Afrique centrale (principalement la province de Munio, dans le royaume de Bornu, comme l'indique le docteur *Barth*), les plaines qui bordent la mer Caspienne et la mer Noire, la Californie (où se trouve le lac *Owen*), le Mexique et plusieurs États de l'Amérique méridionale, possèdent des lacs natrifères. Dans la grande plaine de Hongrie du carbonate de sodium s'effleurit pendant la saison chaude sous forme d'une couche cristalline, soude brute ou *széksó*, qui est recueillie et livrée au commerce <sup>3</sup>. La soude égyptienne porte le nom de *tro-na* (d'où le nom

<sup>1</sup> Le royaume de Bavière produit annuellement en sel gemme et en sel obtenu par évaporation :

Berchtesgaden.....	7,500,000 kilogr.
Reichenhall.....	10,000,000 —
Traunstein.....	10,000,000 —
Rosenheim.....	13,750,000 —

<sup>2</sup> La source de Karlsbad fournit annuellement environ 6,685,000 kilogr. de carbonate de sodium.

<sup>3</sup> La récolte de la *széksó* en Hongrie, qui en 1852 montait encore à 850,000 kilogr., s'éleva en 1861 à 400,000 kilogr., en 1864 à 300,000, et en 1869 à peine à 275,000.

de *natron* donné au carbonate de sodium). En Colombie, où la soude est appelée *urao*, on extrait cette substance d'un lac, qui est distant de la ville de Mérida de 48 milles anglais, et qui est situé dans une petite vallée nommée la *Lagunilla*, par les indigènes. Dans la saison chaude l'*urao* cristallise et des plongeurs vont le recueillir au fond du lac salé, à une profondeur de 3 mètres, opération dangereuse pour ceux qui l'exécutent. L'extraction du sel dure environ deux mois et fournit environ 80,000 kilogrammes de carbonate de sodium. Sous la domination espagnole, qui avait monopolisé l'*urao* ainsi que le tabac, cette soude était employée pour la préparation du *mo* ou suc de tabac épaissi. Dans ces derniers temps on a découvert dans la Virginie un dépôt de soude native que l'on suppose inépuisable <sup>1</sup>.

**Mode de formation de la soude native.** † Il est probable que le carbonate de sodium des lacs natrifères se forme par la décomposition du sel marin sous l'influence du carbonate de calcium ; il est possible qu'il prenne aussi naissance aux dépens du sulfate de sodium, qui est réduit par l'action de substances organiques à l'état de sulfure de sodium, lequel est à son tour transformé en sesquicarbonate de sodium par l'acide carbonique dissous dans l'eau. — La soude native est rarement exportée, mais on s'en sert dans les pays où elle est produite, à l'exception du trona égyptien, qui est apporté en grande quantité à Venise pour y être employé à la fabrication des perles de verre. Dans le commerce le trona se trouve mélangé avec du sable du désert et moulé en forme de briques.

### β. SOUDE PROVENANT DES VÉGÉTAUX (CENDRE DE SOUDE).

**Extraction de la soude des végétaux.** — De même que les plantes terrestres enlèvent au sol parmi les alcalis la potasse principalement, que l'on trouve sous forme de carbonate de potassium dans la cendre de ces plantes (voyez *potasse*), de même aussi les plantes qui croissent sur le bord de la mer, dans la mer elle-même, dans les steppes salées, etc., contiennent parmi leurs éléments minéraux plus ou moins de sodium combiné (à l'acide sulfurique, ainsi qu'à des acides organiques), et les combinaisons de ce métal donnent par incinération et lixiviation de la cendre (avec le concours de la chaux qui se trouve dans la cendre), du carbonate de sodium. Indépendamment des espèces d'algues qui végètent dans la mer même, on emploie surtout pour la fabrication de la soude les genres *Salsola*, *Atriplex*, *Salicornia*, etc., que dans ce but on cultive dans certaines régions. Pour extraire la soude de ces plantes, celles-ci sont fauchées, les algues sont portées à terre au moment du reflux et desséchées sur le rivage. Les plantes sèches sont ensuite incinérées dans des fosses. La température doit s'élever assez pour que la cendre entre en fusion et qu'après le refroidissement elle se présente sous forme d'une masse dure, brun-gris et semblable à une scorie. La masse porte le nom de *soude brute*

<sup>1</sup> Voyez *Chemical News*, 1870, n° 538, p. 129.

ou de *endre de soude*. La teneur de la soude brute en carbonate de sodium est très-variable ; elle est comprise entre 3 et 30 0/0. On la soumet d'abord à la lixiviation et l'on évapore ensuite la lessive. Suivant les différents pays et les différents modes d'extraction on distingue les espèces de soudes suivantes :

a. *Barille*, soude d'Alicante, de Malaga, de Carthagène, des îles Canaries ; on l'extrait de la barille (*Salsola soda*), qui est cultivée sur les côtes d'Espagne. Elle contient 23 à 30 0/0 de carbonate de sodium ;

b. *Salicorne* ou soude de Narbonne ; on l'obtient par combustion de la *Salicornia annua*, que l'on sème et que l'on récolte après le développement de la graine ; elle contient 14 0/0 de carbonate de sodium ;

c. *Blanquette* ou soude d'Aigues-Mortes ; on la prépare avec les plantes marines qui se rencontrent entre Aigues-Mortes et Frontignan : *Salicornia europæa*, *Salsola tragus*, *Salsola kali*, *Statice limonium*, *Atriplex portulacoides*, etc. ; elle ne contient que 3 à 8 0/0 de carbonate de sodium ;

d. La *soude de l'Araxe*, très employée dans la Russie méridionale, a à peu près la même valeur que la soude-blanquette ; elle est préparée en Arménie dans le district de Scharus sur le plateau de l'Araxe ;

e. La *soude de varech*, que l'on prépare en Normandie et en Bretagne avec différentes espèces d'algues, principalement avec le fucus vésiculeux (*goémon*, *Fucus vesiculosus*), a une valeur encore moindre que l'espèce précédente ;

f. Le *kelp* a à peu près la même valeur que la soude de varech ; on le prépare sur les côtes occidentales de la Grande-Bretagne (en Écosse, en Irlande et dans les Orcades) avec différentes espèces de salsolacées et d'algues (*Fucus serratus* et *Fucus nodosus*, *Laminaria digitata*), ainsi que dans diverses localités, dans l'île de Jersey, par exemple, où l'on se sert du *Zostera marina*. 24,000 kilogr. de plantes croissant dans la mer ou sur le rivage, donnent environ 1000 kilogr. de kelp, et celui-ci seulement 25 à 30 kilogr. de carbonate de sodium. Malgré cette richesse si faible en soude, l'extraction du kelp dans les Orcades seulement occupait environ 20,000 personnes, avant l'introduction de la fabrication de la soude au moyen du sel marin. Maintenant le kelp est surtout employé à la préparation de l'iode et du chlorure de potassium (voyez page 221) ;

g. Parmi les espèces de soude d'origine végétale nous devons également citer la *soude provenant de la betterave à sucre*, qui se produit en grande quantité à côté de la potasse (voyez page 215) dans le traitement du charbon de vinasse des distilleries de betteraves. Elle contient toujours (d'après les analyses publiées en 1868, par *Tissandier*), quelques centièmes de carbonate de potassium.

#### γ. SOUDE PRÉPARÉE PAR VOIE CHIMIQUE.

La faible richesse des cendres de soude françaises en carbonate de sodium rendit la France tributaire de l'Espagne pendant de longues années.

Toutes les nombreuses méthodes qui furent imaginées par les chimistes français, dans le but de produire avec le sel marin une soude égale à la barille au point de vue du prix et de la qualité ne conduisirent à aucun résultat et les grands prix proposés par l'Académie des sciences de Paris pour la solution du problème, ne furent pas gagnés. Après comme avant la France donna chaque année à l'Espagne 20 à 30 millions de francs pour la soude que celle-ci lui fournissait. La guerre de la révolution étant survenue, l'importation de la soude et de la potasse fut empêchée et toute la potasse que la France produisait était immédiatement consommée par les fabricants de salpêtre et de poudre; ce fut seulement alors que l'on connut et que l'on apprit à mettre en pratique le moyen de préparer la soude d'une manière avantageuse avec le sel marin ou le sel gemme. Le comité de salut public décréta en 1793 que les indications les plus exactes lui fussent communiquées sur toutes les fabriques de soude. Le fabricant *Leblanc* fut un des premiers qui se rendirent à cette sommation, et dans l'intérêt général il fit connaître les principes sur lesquels il fallait se baser pour l'installation d'une fabrique de soude. Son procédé fut regardé par la commission d'examen comme le plus convenable et c'est celui qui maintenant encore est presque exclusivement employé. Depuis que l'extraction du soufre des résidus de soude a donné de bons résultats pratiques, les fabriques de soude sont en même temps des usines pour la préparation du soufre en grand.

**Procédé Leblanc.** — Le procédé de fabrication de la soude d'après *Leblanc* comprend maintenant quatre phases :

- a. Production de sulfate de sodium avec du sel marin ou du sel gemme et de l'acide sulfurique ou certains sulfates, ou par grillage du sel marin et de la pyrite de fer et des sulfures métalliques analogues ;
- b. Transformation du sulfate de sodium dans les fours à soude (à l'aide d'un mélange de craie et de menu de houille) en soude brute ;
- c. Transformation de la soude brute en soude raffinée (ou en soude caustique) par lixiviation et évaporation ;
- d. Extraction du soufre des résidus de soude.

**A. Production du sulfate de sodium.** — La *production du sulfate de sodium avec le sel marin* se fait ordinairement à l'aide de l'acide sulfurique des chambres. L'importance de la quantité de l'acide sulfurique employé dans ce but ressort de ce fait, que 50 à 75 0/0 de tout l'acide sulfurique fabriqué servent à la préparation du sulfate de sodium. La méthode employée pour la condensation des vapeurs d'acide chlorhydrique est celle dont on se sert généralement en Angleterre, et qui a été mise en pratique par *Gossage* en 1836. Cette méthode consiste essentiellement dans l'emploi de colonnes à coke dans lesquelles ces vapeurs d'acide chlorhydrique arrivent avec de la vapeur d'eau. Les *colonnes à coke* ou simplement les *condensateurs* sont des colonnes quadrangulaires d'environ 12 à 14 mètres de hauteur, et d'un diamètre intérieur de 1 mètre 30; elles sont construites en moellons inattaquables par l'acide chlorhydrique qui

sont reliés entre eux au moyen d'un mortier de goudron et d'argile. Une cloison n'atteignant pas tout à fait la partie supérieure partage les condensateurs en deux compartiments, qui sont tous les deux remplis avec des fragments de coke reposant sur une grille de pierre. De la partie supérieure, de l'eau coule continuellement sur le coke. Les vapeurs acides dirigées sous la grille du premier compartiment montent à la partie supérieure et abandonnent presque tout leur acide chlorhydrique à l'eau qui arrive en sens contraire; elles passent ensuite dans le deuxième compartiment en suivant une marche descendante et enfin elles se dégagent par la cheminée. L'acide chlorhydrique liquide qui a pris naissance et qui se rassemble au-dessous de la grille est ensuite recueilli. Mais avant les perfectionnements apportés aux fours à sulfate, la condensation de l'acide chlorhydrique dans les colonnes à coke n'était pas complète, de telle sorte que de petites quantités de cet acide se dégageaient dans l'air avec les gaz.

*Fours à sulfate de sodium.* Les fours à sulfate étaient d'abord des fours à

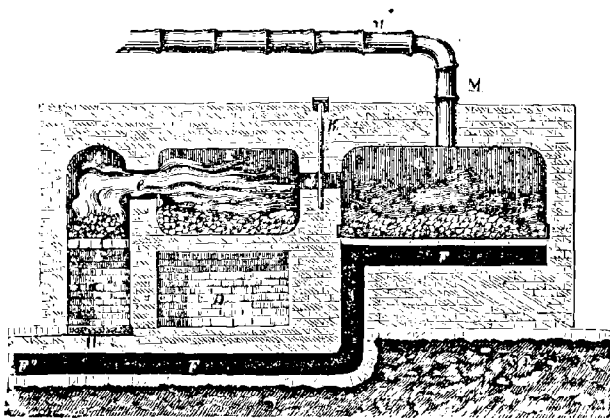
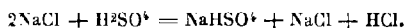


Fig. 98.

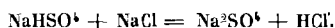
réverbère ouverts, dans lesquels le gaz chlorhydrique résultant de l'action de l'acide sulfurique sur le sel marin se dégagait avec les produits de la combustion de la houille. Le gaz ainsi étendu et chaud se trouvait par conséquent dans des conditions défavorables à sa condensation lorsqu'il était mis en contact avec de l'eau. En 1836, *Gossage* fit breveter un four à réverbère fermé, qui au commencement et pendant la première phase de la décomposition agissait comme appareil distillatoire et qui plus tard, à l'aide d'un chauffage direct, fonctionnait comme un four ouvert, afin d'achever la transformation du sel marin en sulfate. Par la combinaison de ce four et des condensateurs il parvint à obtenir dans la première phase un acide concentré propre à la fabrication du chlorure de chaux, et dans la deuxième phase de la décomposition un acide



peu concentré. En 1839, ce four fut beaucoup perfectionné par *Gamble* ; celui-ci paraît du moins avoir été le premier à songer à produire les deux phases de la décomposition dans deux compartiments différents du four G et E (fig. 98). Le principe de ce procédé fut généralement mis en pratique, et pendant longtemps les fabricants de soude se servirent d'un four à réverbère qui, à l'aide d'une porte que l'on pouvait ouvrir et fermer à volonté, communiquait avec une sorte de moufle dont le fond consistait en une épaisse plaque de fer. La flamme du foyer, après avoir chauffé le four à réverbère, passait autour du moufle et ensuite dans la cheminée. Le moufle lui-même était en communication avec un appareil condenseur MM', qui fournissait de l'acide chlorhydrique concentré. Dans ce procédé on faisait tomber le sel marin sur la sole de fer du moufle G et l'on faisait couler par-dessus l'acide sulfurique préalablement chauffé. Il se produisait une vive réaction ; la moitié ou presque les deux tiers de l'acide chlorhydrique se dégagèrent, et cet acide pouvait être facilement condensé, parce que ses vapeurs n'étaient pas mélangées avec les gaz du foyer. Le produit ainsi obtenu était un mélange de bisulfate de sodium et de sel marin :



Il était ensuite amené avec un rable dans le four à réverbère E, tandis que le moufle recevait une nouvelle charge de sel et d'acide sulfurique. Dans le four à réverbère, dont la température était beaucoup plus élevée que celle du moufle, le mélange de sel marin et de bisulfate se transformait en acide chlorhydrique et en sulfate neutre :



L'acide chlorhydrique qui se dégagait dans cette dernière réaction était difficile à condenser, parce qu'il était mélangé avec de l'azote, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone. Malgré les fours à condensation une partie de l'acide chlorhydrique se dégagait dans l'air, et des appareils très compliqués et des précautions particulières étaient nécessaires pour obtenir avec les fours à sulfate qui viennent d'être décrits une condensation suffisante.

*Nouveaux fours à sulfate de sodium.* Tous ces inconvénients ont disparu depuis que la construction des fours à sulfate a été perfectionnée de la manière suivante. Le *nouveau four*, qui ne laisse rien à désirer, se compose de deux mouffles, dont l'un est en fonte et dont l'autre est construit en briques. La partie intérieure du premier représente un segment de sphère creuse de 2 m. 74 de diamètre, et de 52 centimètres de profondeur. Ce moufle repose sur une assise de briques, et il est muni d'un couvercle de fonte qui représente également un segment de sphère de 30 centimètres de profondeur au centre. Dans le couvercle se trouvent deux ouvertures fermées par des portes ; l'une d'elles sert pour l'introduc-

tion du sel marin, tandis que par l'autre le mélange est transporté dans le moufle de briques. Le foyer se trouve sur le côté du moufle de fonte et l'on fait agir la flamme d'abord sur le couvercle, ensuite sur la capsule. La chaleur nécessaire est par conséquent transmise dans le moufle à travers la substance de celui-ci, et les gaz qui dans ce cas ne sont pas mélangés avec l'air se dégagent à une température proportionnellement peu élevée. Le moufle de briques est placé à côté du moufle de fer, et il représente une chambre de 3 m. 14 de long, sur 2 m. 74 de large; au-dessous de la sole construite en briques se trouve une série de carneaux; sa partie supérieure consiste en une voûte de briques peu épaisse, qui en supporte une deuxième; la flamme circule dans l'espace compris entre les deux voûtes. Sur l'un des côtés du moufle de briques se trouve le foyer, dont la flamme circule d'abord dans l'intervalle des deux voûtes et passe ensuite par les carneaux qui occupent le dessous de la sole. De cette manière la chaleur arrive sur le mélange de bisulfate et de sel marin contenu dans le moufle, en traversant la maçonnerie de la voûte et de la sole.

Lorsqu'on veut travailler avec cet appareil, on introduit 1/2 tonne de sel marin dans le moufle de fer préalablement chauffé et ensuite la quantité d'acide sulfurique nécessaire (l'acide doit avoir un poids spécifique de 1,7) <sup>1</sup>. La masse est remuée de temps en temps avec un rable. Elle s'épaissit peu à peu et au bout de 1 heure 1/2 environ (après que les 2/3 de l'acide chlorhydrique se sont dégagés) elle est devenue assez consistante pour être transportée par le canal de communication dans le moufle de briques, qui est maintenu au rouge vif afin que le gaz chlorhydrique se dégage complètement. Si l'on veut dans cette phase de l'opération obtenir un acide concentré, on refroidit le gaz avant sa pénétration dans le condensateur; mais cette précaution est inutile si l'on a l'intention de préparer un acide faible. Il existe une disposition particulière pour interrompre la communication entre les deux mouffles, de telle sorte que les gaz qui se dégagent des deux mouffles peuvent être recueillis séparément. A l'aide de ces perfectionnements et de condensateurs d'une capacité suffisante et alimentés avec la quantité d'eau nécessaire, la fabrication du sulfate peut être facilement conduite de manière à ce que le voisinage de la fabrique n'en soit nullement incommodé.

Depuis vingt ans *Tennant*, de Glasgow, emploie dans sa fabrique des fours analogues dans lesquels chaque semaine on décompose jusqu'à 500 tonnes (= 500,000 kilogr.) de sel marin, et cela au milieu d'une nombreuse population. Grâce à ces perfectionnements il est possible d'é-

<sup>1</sup> La quantité de l'acide sulfurique employé pour la décomposition du sel marin est choisie de manière à ce qu'il reste 1 à 3 0/0 de sel non décomposé. On est alors certain d'obtenir un sulfate complètement neutre; 100 parties de sel marin nécessitent, pour être entièrement décomposées :

95 parties d'acide sulfurique à 69° Baumé = 1 densité de 1,70.
100 — — — — — à 55° — — — — — = 1 — — — — — 1,62.

tablir des fabriques de soude dans les villes mêmes. Les nouveaux fours, qui en Belgique sont prescrits par la loi, sont fréquemment désignés sur le continent sous le nom de *fours belges*. Malgré tout cela des plaintes s'élevèrent encore en Angleterre dans les districts de fabrication de la soude au sujet de la condensation insuffisante des vapeurs chlorhydriques.

**B. Transformation du sulfate de sodium en soude brute.** — Pour transformer le sulfate en soude, on le mélange avec de la craie (quelquefois aussi avec de l'hydrate de chaux) et du charbon, et l'on fond le mélange sur la sole d'un four à réverbère. Les trois matières ne sont mélangées ensemble que superficiellement. Les proportions indiquées par *Leblanc* sont les suivantes :

100	parties de sulfate de sodium,
100	— de carbonate de calcium,
50	— de charbon.

Dans dix fabriques différentes le carbonate de calcium employé pour 100 parties de sulfate varie entre 90 et 121 parties, et le charbon entre 40 et 75. Dans quelques fabriques le carbonate de calcium naturel a été dernièrement remplacé en partie par la chaux des résidus de soude lessivés et désulfurés.

En Angleterre on emploie généralement des fours à réverbère à deux étages (*balling-furnaces*) (fig. 99). Autrefois le four était chargé avec les



Fig. 99.

matières *pulvérisées* et mélangées, tandis que maintenant on préfère employer celles-ci en *morceaux*, afin d'obtenir un bloc de soude suffisamment poreux, ce qui facilite sa division et favorise la lixiviation. En Allemagne les fours à soude n'ont ordinairement qu'une sole (fig. 100), aussi

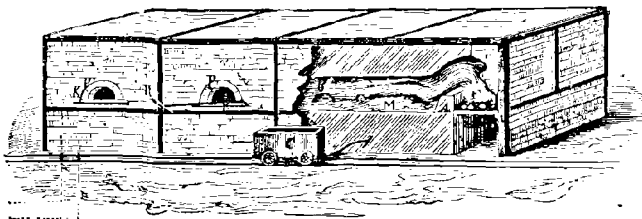


Fig. 100.

sont-ils beaucoup plus grands. En Angleterre le mélange qui a subi une

préparation préliminaire dans l'étage supérieur au moyen de la chaleur perdue, ne reste qu'environ une demi-heure sur la sole inférieure, laquelle constitue le four de travail proprement dit (*working-furnace*). Dans les fabriques de soude allemandes le mélange M de sulfate de soude, de carbonate de calcium et de menu charbon introduit dans le four à réverbère fortement chauffé est soumis à l'action de la chaleur, jusqu'à ce qu'il forme une masse fondue de consistance pâteuse; pendant ce temps la masse étant brassée continuellement avec de longs rables de fer K des bulles d'oxyde de carbone viennent crever à sa surface et brûlent avec une flamme bleue. Aussitôt que les jets de flamme ont un peu diminué, on retire la masse du four par les ouvertures P,P; on la porte dans des boîtes de tôle à bords peu élevés, qui se trouvent sur le wagon C, et dans lesquelles elle se refroidit.

Il est difficile de dire si c'est le procédé anglais ou le procédé continental qui est le plus avantageux. Au point de vue théorique la méthode anglaise semble mériter la préférence. Comme on ne met en œuvre que peu de substance à la fois (environ 350 kilogr., au lieu de 1,500 à 3,500 comme dans le procédé continental), le travail est moins pénible, la manipulation plus facile et le mélange reste exposé moins de temps à une chaleur intense, qui pourrait bien entraîner une perte de sodium par volatilisation. D'après les recherches de *Wright* (1867) on perd dans les fabriques anglaises lors de la transformation du sulfate en soude 20 0/0 du sodium contenu dans le sulfate. Cette perte se répartit de la manière suivante :

Sulfate non décomposé.....	3,49 0/0
Combinaisons sodiques insolubles.....	5,44
Sodium volatilisé.....	1,14
Sodium resté dans les résidus.....	3,61
Perte lors de l'évaporation et de la calcination des sives.....	6,56
	<hr/> 20,24 0/0

*Four à sole tournante.* — Le *four à sole tournante* (fig. 101) constitue une espèce particulière de four à soude. En 1853 *Elliot* et *Russel* proposèrent de simplifier la fabrication de la soude par l'emploi d'un four tournant, au moyen duquel le brassage de la masse avec la main devenait inutile. Cette disposition consiste essentiellement en ce que la sole du four est formée d'un cylindre, qui peut être tourné autour de son axe horizontal. Plus tard le four fut perfectionné par *Stevenson* et *Williamson*. Dans cette méthode le mélange de sulfate de sodium, de carbonate calcaire et de charbon est introduit dans le cylindre de fer A, qui est revêtu à l'intérieur de pierres réfractaires. Extérieurement le cylindre porte deux bandes saillantes B, au moyen desquelles il repose sur deux paires de roues C munies de rainures correspondantes. Une des deux paires de roues est pourvue d'un axe par la rotation duquel un mouvement rotatoire est communiqué aux roues, qui à leur tour le transmettent au cylindre. La

flamme et les gaz du four D arrivent par l'ouverture E dans le cylindre et passent ensuite par F dans la chambre voûtée G et par le renard K dans la cheminée. Lorsque l'intérieur du cylindre a été chauffé au rouge, on y introduit par une trémie ou un entonnoir H la quantité des matières né-

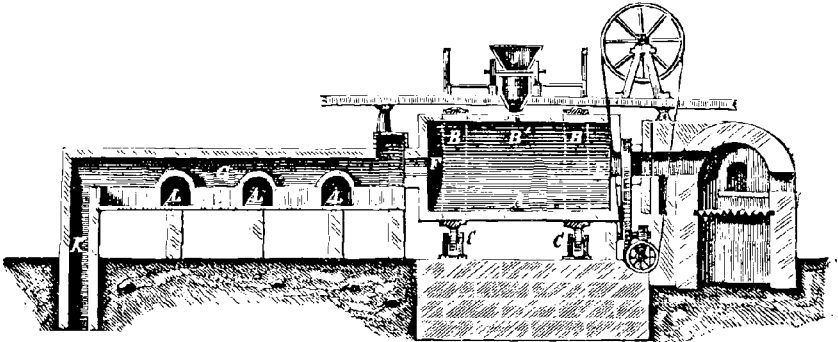


Fig 101.

cessaires pour une opération et que l'on amène sur le wagon J. Lorsque la chaleur a agi pendant environ 10 minutes sur le contenu du cylindre et met les roues en mouvement, on fait subir au cylindre une demi-rotation. On le laisse ensuite environ 5 minutes en repos, on lui imprime de nouveau une demi-rotation. On continue de cette façon jusqu'à ce que la masse contenue dans le cylindre entre en fusion, ce qui a lieu au bout d'une demi-heure environ. Le cylindre est alors mis en rotation continue, de manière à ce qu'il fasse un tour en trois minutes. La marche de l'opération est maintenant observée de temps en temps en ouvrant une porte pratiquée dans le cylindre. Lorsque l'opération est terminée, on fait tomber la soude brute du cylindre dans un vase de fer placé au-dessous de celui-ci. Les ouvertures B et B' servent pour remplir et pour vider le cylindre. Les avantages du four tournant sont évidents. Comme on n'a besoin d'aucun instrument pour brasser la masse, le four peut rester fermé; le revêtement intérieur de briques a une grande durée et l'économie de main-d'œuvre est très-considérable. Un cylindre de 3 m. 35 de longueur et de 2 m. 25 de diamètre décompose 700 kilogr. de sulfate dans l'espace de deux heures et cela au prix de 2 fr. 60 par tonne. Il est évident qu'il ne peut pas y avoir ici de volatilisation de sodium, puisque le four demeure fermé. L'innovation précédente, il est vrai un peu hardie, a été jugée très-différemment. Quelques fabricants la considèrent comme un perfectionnement important, tandis que d'autres sont d'avis qu'elle est trop coûteuse, que la marche de l'opération est facilement troublée et que celle-ci est difficile à surveiller. Cependant un fait parle d'une manière décisive en faveur du nouveau procédé : dans les *Jarrow chemical Works* (South-Shields), où la soletournante est employée depuis longtemps,

on a établi peu à peu trois nouveaux fours d'après le même principe, ce que l'on n'aurait certainement pas fait, si le premier four n'eût pas donné des résultats satisfaisants. Depuis quelques années la sole tournante est aussi en usage sur le continent.

La soude brute a à peu près la composition suivante :

Carbonate de sodium.....	45
Sulfure de calcium.....	30
Chaux caustique.....	10
Carbonate de calcium.....	5
Corps étrangers.....	10
	100

Des quantités considérables de soude brute sont, notamment en Angleterre, employées sans autre traitement à la fabrication du savon, pour le blanchiment et la fabrication du verre à bouteilles.

### C. Transformation de la soude brute en soude raffinée, par lixiviation et évaporation.

*a. Lixiviation de la soude brute.* La soude brute est décomposée par lixiviation avec de l'eau en une solution de carbonate de soude et en un résidu insoluble (résidu de soude, marc de soude, chaux de soude). 100 parties de soude brute donnent ainsi

$$\begin{array}{r} 45,0 \text{ parties de substances solubles dans l'eau} \\ \text{et } 58,7 \text{ — de marc de soude,} \\ \hline 103,7 \text{ parties.} \end{array}$$

Les pains de soude brute anglaise sont en général de couleur foncée et beaucoup plus riches en charbon que la soude des fabriques continentales. Avant la lixiviation on les expose ordinairement au contact de l'air pendant 1 ou 2 jours (et même dans quelques fabriques pendant 10 ou 12 jours), non-seulement pour les laisser refroidir complètement, mais encore afin qu'ils s'effleurissent un peu, ce qui facilite le traitement ultérieur.

La méthode de lixiviation *la plus ancienne* consiste à pulvériser la soude brute, à la tamiser, puis à la mélanger dans un tonneau avec quatre fois son poids d'eau. Lorsque les parties insolubles se sont déposées, on décante la solution de soude ainsi obtenue; celle-ci est mélangée avec une nouvelle quantité de soude brute, et l'on répète trois ou quatre fois ce traitement. En même temps la solution décantée du premier tonneau est remplacée par de l'eau pure qui agit de la même façon, et repasse ensuite sur les autres tonneaux. De cette manière la soude brute s'épuise peu à peu de sels solubles. Mais cette méthode, on le conçoit, présente de graves inconvénients; en effet, d'une part, l'action dissolvante de l'eau n'y est point continue, elle ne peut s'exercer qu'au moment même de l'agitation; les quantités dissoutes ne sont, pour cette raison, jamais considérables. D'autre part, elle exige beaucoup de main-d'œuvre. Aussi est-elle maintenant partout abandonnée.

La méthode de lixiviation *par filtration simple*, qui n'est point à recommander à cause de la main-d'œuvre qu'elle nécessite, consiste à placer la soude brute dans des cuves en tôle, munies d'un faux fond percé de trous comme un crible, et dans lesquelles on la fait séjourner quelque temps au contact de l'eau. Une série de cuves en tôle A, B, C, D... (fig. 102)

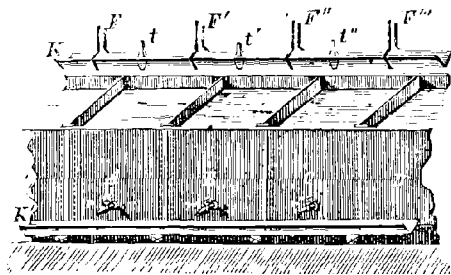


Fig. 102.

mesurant environ 1 m. 30 cent. de hauteur, 1 m. 80 de largeur et 2 mètres de longueur sont placées côte à côte sur un massif en maçonnerie. Chacune d'elles porte, à 25 cent. du fond à peu près, un faux fond en bois percé de trous ou en tôle perforée. Un caniveau en bois K placé au-dessus des cuves et maintenu par les ferrures F, F'' conduit, au moyen des tampons *t*, *t'* et *t''*, le liquide dans les cuves. Ces dernières portent en outre au-dessous du faux fond des robinets, *r*, *r'* *r''*, qui permettent de faire écouler dans un caniveau K' le liquide qu'elles renferment. Les pains de soude brute concassés en morceaux de la grosseur de la tête sont placés sur le faux fond des cuves, où ils subissent plusieurs lavages successifs. Supposons un système de trois cuves A, B, C, la cuve A étant remplie de soude neuve, la cuve B de soude ayant subi un premier lavage, la cuve C de soude en ayant subi deux. Dans chacune des trois cuves on fait arriver par le caniveau K les petites eaux provenant de lixiviations précédentes. On laisse ces eaux séjourner 8 heures dans chacune des cuves. Au bout de ce temps on fait écouler la lessive (qui marque 30° B.) par *r* dans le caniveau K''; les lessives beaucoup plus faibles de B et de C s'écoulent en même temps et vont dans un grand réservoir se réunir avec la lessive de A dont elles abaissent le titre à environ 25° B. On verse de nouveau des petites eaux sur A et B et en même temps sur une autre cuve D que l'on vient de remplir de soude neuve; au bout de 8 heures on dirige les lessives dans le réservoir, qui renferme déjà celles de la première opération, et ainsi de suite, de telle sorte que l'on peut ainsi obtenir une lessive titrant constamment 25° B. Lorsqu'une cuve a subi trois lavages de huit heures chacun, on termine la lixiviation du résidu avec de l'eau chauffée à 50° cent. Les liquides ainsi obtenus servent, comme il a été dit plus haut, pour la lixiviation de la soude dans les cuves A, B, et C.

L'appareil à lixiviation imaginé par *Clément Désormes* se compose de bassins en tôle établis en gradins (fig. 103). Le nombre des bassins s'élève à 12 ou 13, la figure n'en montre que cinq A, B, C, D, E. Par des tubes recourbés, qui sont fixés à environ 15 centimètres au-dessus du fond, le liquide peut s'écouler d'un bassin supérieur dans celui qui se trouve im-

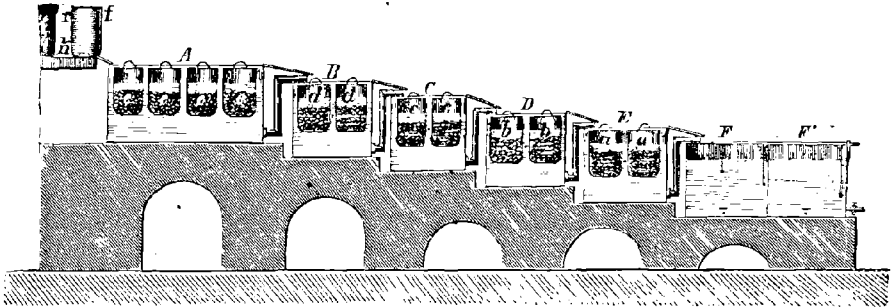


Fig. 103.

médiatement au-dessous, par conséquent de A dans B, de B dans C et ainsi de suite. Le bassin le plus inférieur E déverse le liquide dans les bassins de repos F, F', qui sont au nombre de six et qui communiquent les uns avec les autres au moyen de tubes adaptés à environ 10 centimètres au-dessous de leur bord supérieur. La soude brute à lessiver finement pulvérisée est mise dans des paniers en tôle percée comme une écumoire *bb*, *ce*, *dd*, etc. Lorsqu'on veut commencer la lixiviation, on remplit les bassins avec de l'eau chaude ; deux paniers contenant chacun 50 kilog. de soude sont ensuite plongés dans le bassin le plus inférieur E au moyen d'un bâton passé dans leurs anses ; au bout de 25 à 30 minutes on retire les paniers, on les plonge dans le bassin D, puis on les remplace en E par deux nouveaux, et l'on continue ainsi de manière à ce que, au bout de huit heures, s'il y a 14 bassins à lixiviation, non-seulement il se trouve dans le premier bassin A des paniers ayant passé par tous les bassins, mais encore que deux de ces vases *ff* soient retirés de A et mis à égoutter sur *h*. Au bout d'une demi-heure le résidu contenu dans ces vases est vidé dans une brouette, pour être éloigné de la fabrique, tandis que l'on met à égoutter *ee* à la place de *ff*, *dd* à la place de *ee*, et qu'enfin on plonge en E deux vases nouvellement remplis. Chaque fois que l'on plonge deux nouveaux vases dans le bassin le plus bas, on fait couler dans le bassin supérieur A un volume d'eau à peu près égal à celui de la soude. La lessive étant plus lourde que l'eau se rend au fond du bassin ; lorsque celle-ci arrive, elle s'écoule par le tube dans le bassin B qui suit immédiatement, de ce dernier la lessive passe en C, etc., de telle sorte qu'à la fin la solution presque saturée s'écoule de E dans les bassins de repos F, F', où les substances en suspension se déposent. La température doit



être maintenue dans les bassins à lixiviation à 45 ou 50°, mais pas plus haut, parce sans cela, comme on dit, le sulfure de calcium éprouve une décomposition. On se sert pour le chauffage de tubes à vapeur, qui débouchent dans les bassins en traversant leurs parois au tiers de la hauteur de celles-ci. Dans les bassins de repos la lessive est aussi chauffée par de la vapeur, afin que le sel ne cristallise pas. Dans ce procédé, où l'on plonge dans des cuves à lixiviation la soude contenue dans des vases percés de trous, les substances à dissoudre ou à lessiver sont placées à la surface du dissolvant; de cette façon la dissolution est beaucoup facilitée, parce que la lessive concentrée qui a pris naissance ne se rassemble pas autour du corps à dissoudre et n'empêche pas par conséquent l'action ultérieure du dissolvant, mais se rend au fond du vase et fait toujours place au dissolvant. Si les paniers ont des dimensions assez considérables pour que, étant pleins de soude, il ne puissent pas être changés de place directement par les ouvriers, on se sert alors d'un moufle. Le moufle est fixé à un petit chariot qui roule sur un chemin de fer établi au-dessus de la série des bassins à lixiviation. La figure 104 représente sur une

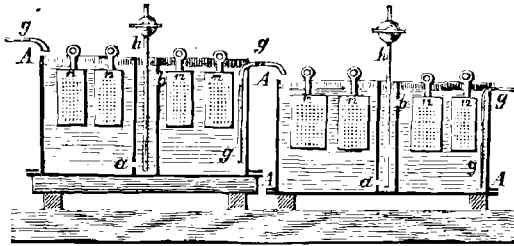


Fig. 104.

plus grande échelle deux bassins à lixiviation établis suivant une disposition un peu différente. Chaque bassin est ici divisé en deux compartiments au moyen d'une double paroi de séparation placée perpendiculairement dans son milieu; ces compartiments communiquent ensemble par les ouvertures *a* et *b*. Dans l'espace compris entre les deux parois s'ouvrent les tubes à vapeur *h, h*; *g, g* sont les tubes de déversement, *n, n* les paniers à soude; ceux-ci sont en tôle et leurs parois latérales sont munies d'oreilles percées, afin de pouvoir y introduire des tiges pour les déplacer. Cette méthode de lixiviation est encore employée dans un grand nombre de fabriques.

D'après les indications de *Dürre*, l'appareil suivant doit encore être préféré à celui qui vient d'être décrit. Quatre bassins en fer malléable ou en fonte ayant pour dimensions 4 m. 60 de longueur, 1 m. 60 de largeur et 1 m. 65 de profondeur sont disposés en terrasse. Dans chacun de ces bassins on introduit avec la quantité d'eau nécessaire 500 kilog. de la soude brute cassée en fragments gros comme le poing. Pendant la lixiviation,

qui s'effectue en 12 heures, la soude est changée de place quatre fois, c'est-à-dire que toutes les 3 heures elle est transportée dans le bassin situé immédiatement au-dessus de celui où elle se trouve, de telle sorte qu'au bout de 12 heures le résidu que l'on considère comme épuisé, est rejeté du bassin supérieur. La lixiviation a lieu à froid dans les deux bassins les plus élevés, à environ 44° cent. dans le troisième et à 56° dans le quatrième. Du bassin le plus haut la lessive s'écoule immédiatement dans le suivant, mais de celui-ci elle est conduite dans un réservoir, où elle est chauffée par de la vapeur; entre le troisième et le quatrième bassin se trouve également un vase dans lequel la lessive, avant d'arriver dans le quatrième bassin, est portée à 56° cent. Lorsque toutes les trois heures on ajoute de l'eau dans le bassin supérieur, la lessive s'écoule du bassin inférieur dans un réservoir plus grand avec le degré de concentration le plus convenable (24° Baumé). Quatre séries de bassins ainsi disposés et munis de vases à réchauffer forment un système.

Le problème de la lixiviation de la soude brute a été résolu pour la première fois d'une manière rationnelle et avantageuse au point de vue économique par *James Shanks* de St-Helens. Le nouveau procédé — la *filtration méthodique* — est basé sur ce fait, qu'une dissolution est d'autant plus dense qu'elle contient plus de sel en dissolution, et qu'une colonne liquide d'une lessive faible d'une certaine hauteur est soutenue par une colonne liquide moins haute d'une lessive plus concentrée. D'après ce principe, les cuves au nombre de quatre ou huit (fig. 105) sont disposées

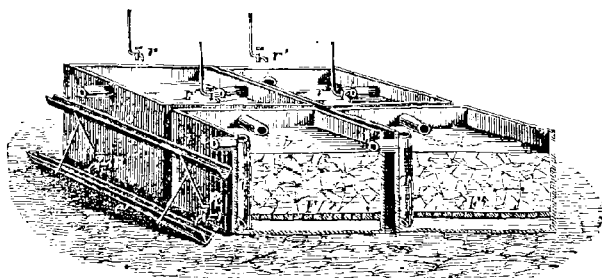


Fig. 105.

les unes à côté des autres en une série horizontale; ces cuves sont traversées par un courant d'eau, qui lessive la soude et devient ainsi plus dense de cuve en cuve; le niveau du liquide s'abaisse successivement d'une cuve à l'autre, depuis la première, qui contient de l'eau pure, jusqu'à la dernière, de laquelle s'écoule une lessive saturée. Bien que les cuves soient sur un plan horizontal, le niveau du liquide y est cependant en forme de gradins. Les cuves ont pour dimensions en longueur et en largeur 2 m. 60 et en profondeur 2 mètres; elles sont munies d'un faux fond F, qui est en tôle percée de trous et supporté par une grille. Du fond de chaque cuve

part un tube en tôle T qui est ouvert aux deux bouts et dont l'extrémité inférieure est coupée en biseau ; ce tube s'élève jusqu'en haut de la cuve et porte sur le côté une courte tubulure  $t$ , qui, comme le montre le dessin, fait communiquer une cuve avec l'autre. Au moyen des tuyaux de conduite  $r$ ,  $r'$ ,  $r''$ ,  $r'''$  munis de robinets, chaque cuve peut être remplie avec de l'eau. A l'aide des robinets R et R' placés au fond de la cuve, la lessive peut être amenée dans le caniveau  $c'$ . Quatre lavages sont en général suffisants. Considérons maintenant les quatre cuves qui sont représentées dans le dessin. Une des cuves contient de la soude brute qui a déjà subi trois lavages, elle ne contient par conséquent qu'une petite quantité de sels solubles. Cette cuve (I) reçoit par conséquent les petites eaux qui ensuivent, après avoir enlevé à la soude toutes ses substances solubles, arrivent dans la cuve (II), dont la soude n'a été lavée que deux fois ; la lessive passe alors dans la cuve (III), dont le contenu n'a été qu'une seule fois en contact avec de l'eau, et enfin dans la cuve (IV) chargée de soude brute neuve. De là la lessive s'écoule dans le réservoir. La cuve (I) est chargée avec de nouvelle soude brute, et, en plaçant des bouchons dans les orifices des tubes, on change la marche de la lessive comme il est nécessaire. Cette disposition permet à l'ouvrier de choisir deux cuves placées l'une à côté de l'autre pour faire avec l'une une cuve d'entrée et avec l'autre une cuve de sortie. Comme les cuves sont remplies et vidées alternativement, celle qui a été chargée en dernier lieu contient la substance la plus riche et le liquide le plus saturé, qui est à son maximum de densité et pour cette raison occupe la partie la plus basse de la cuve ; il suit de là que cette cuve est, jusqu'à nouvel ordre, la cuve de sortie, de laquelle on extrait la lessive saturée. D'un autre côté, la cuve dans laquelle à ce moment se trouve la masse la plus épuisée contient la lessive la plus faible et que par suite celle-ci occupe le niveau le plus élevé. Cette cuve forme, comme il est aisé de le comprendre, le vase d'entrée pour l'eau pure. Aussitôt que la charge qu'elle renferme est complètement épuisée, on l'enlève et on la remplace par une nouvelle charge ; en ouvrant une série de robinets, on transforme cette cuve en une cuve de sortie. En même temps on dirige le courant d'eau froide dans la cuve voisine, etc. Plus une série contient de cuves, moins il faut de temps pour épuiser une quantité de soude déterminée. Il y a cependant des limites pratiques qui ne doivent pas être dépassées, aussi bien pour le nombre des vases à lixiviation que pour la rapidité du courant d'eau. Il suffit que la lessive qui s'écoule ait une densité un peu inférieure à 1,3 (1,27 à 1,286) ; un pied cube de la dissolution (= 28 litres) contient par conséquent 4 kilogr. 500 à 4 kilogr. 950 de substances solides, ce qui correspond à une richesse d'environ 13,5 0/0 du poids du liquide. Les avantages du nouveau procédé de lixiviation relativement à son application à la fabrication de la soude sont les suivants : 1° le transport de la soude brute de cuve en cuve n'a pas lieu, parce que la soude demeure dans le même bassin depuis le commencement jusqu'à la fin et l'on a ainsi une grande économie de main-

d'œuvre; 2° comme la soude brute reste couverte par le liquide, elle ne se prend jamais fortement en masse comme cela arrive fréquemment dans l'ancien procédé, ce qui rend la lixiviation si difficile. Au contraire le liquide ambiant exerce une pression hydrostatique sur la soude brute, de telle sorte que la masse devient de plus en plus poreuse à mesure que la lixiviation avance, ce qui favorise l'opération et la rend plus complète; 3° le courant descendant du liquide entraîne la partie la plus dense de la solution, de telle sorte que l'opération s'effectue avec une quantité d'eau plus petite, dans un temps moindre et beaucoup plus complètement que si la filtration était ascendante; 4° la rapidité et la continuité de l'opération soustraient avec une très-grande promptitude l'alcali à l'action du sulfure de calcium insoluble et abrègent la durée des réactions graduelles par lesquelles se forment des sulfures métalliques solubles, formation très-nuisible pour le produit; 5° la grande concentration de la lessive ainsi obtenue abrège la durée de l'évaporation, ce qui constitue une économie considérable de combustible.

Les qualités de la lessive obtenue par lixiviation de la soude brute et clarifiée par le repos dépendent des qualités de la soude brute, de la durée de l'action de l'air et de l'eau et de la température à laquelle s'est faite l'opération, de telle sorte qu'il n'est pas possible de fournir à cet égard des indications générales. *Kynaston*, *Scheurer-Kestner* et *J. Kolb* ont trouvé que la soude brute ne renferme pas de soude caustique, et que la présence de cet alcali est due uniquement à l'action de la chaux sur le carbonate de sodium en présence de l'eau. Le sulfure de sodium peut aussi se rencontrer dans une soude préparée normalement, seulement à l'état de traces, mais la quantité de ce sulfure, qui existe dans la lessive, peut varier dans des limites beaucoup plus étendues que celle de la soude caustique, et elle ne dépend que de la méthode employée pour la lixiviation. Le plus souvent c'est du monosulfure de sodium qui est contenu dans la lessive; si du polysulfure prenait aussi naissance, il serait transformé en monosulfure par la soude caustique qui se trouve en même temps dans la lessive. Le fer est dans la soude brute à l'état de peroxyde; c'est seulement lorsqu'on fait agir l'eau qu'il se transforme en sulfure de fer, qui se dissout dans le sulfure de sodium et colore la lessive en vert ou en brun-jaune. La quantité de l'eau que l'on emploie pour la lixiviation de la soude brute est sans influence sur la causticité de la lessive, tandis que la quantité du sulfure de sodium augmente, comme il a été dit plus haut, avec la quantité d'eau, la durée de la digestion et le degré de la température et de la concentration. Ceci est une conséquence de l'augmentation de la quantité du sulfure de calcium dissous, lequel se dédouble au contact de l'eau en sulfure de calcium et en hydrate de chaux; la première combinaison donne alors avec la soude caustique du sulfure de sodium et avec d'autant plus de facilité que la lessive est plus concentrée. Du carbonate de sodium se transforme aussi en sulfure de sodium au contact du sulfure de calcium, et en quantité d'autant plus

grande que la solution est plus étendue, que la température est plus élevée et que l'action a été plus longue.

Relativement à la *pratique*, il résulte des travaux de *J. Kolb* que l'on doit lessiver la soude brute rapidement, employer pour cette opération aussi peu d'eau que possible et maintenir la température aussi basse que l'on pourra. Ce serait un progrès immense si l'on découvrait un appareil au moyen duquel on pût lessiver la soude brute à froid en quelques heures (et non en quelques jours, comme avec les appareils actuellement employés), et dans lequel il fût possible de n'employer que très-peu d'eau, de manière à obtenir immédiatement des lessives tout à fait concentrées. Ces lessives seraient alors exemptes de sulfure de sodium.

Pour donner un exemple de la composition d'une lessive brute, nous citerons l'analyse suivante d'une lessive provenant de la fabrique de produits chimiques de *Matthes et Weber* à Duisberg sur le Rhin. Poids spécifique = 1,23, 1 litre de lessive contient 319 gr. 9 de sel solide, qui se composait pour 100 parties des substances suivantes :

Carbonate de sodium.....	71,250
Hydrate de soude.....	24,500
Sel marin.....	1,850
Sulfite de sodium.....	0,102
Hyposulfite de sodium.....	0,369
Sulfure de sodium.....	0,235
Cyanure de sodium.....	0,087
Alumine.....	1,510
Silice.....	1,186
Fer.....	traces.
	100,071

Une lessive brute prise dans le bassin de repos de la Rhenania, près d'Aix-la-Chapelle, avait un poids spécifique de 1,232 et contenait par lit. 311 gram. de résidu solide.

*b. Evaporation de la lessive.* La lessive brute débarrassée par le repos dans les bassins de clarification de toutes les particules en suspension renferme comme éléments essentiels du carbonate de sodium et de la soude caustique, en outre du sel marin et d'autres sels de soude en petite quantité. On ne doit pas oublier que la lessive brute renferme du sulfure de fer et de sodium, qui est la cause de la coloration du sel de soude. Si les lessives sont évaporées aussitôt qu'elles ont quitté les appareils à lixiviation, on favorise la suspension du sulfosel et l'on obtient un sel coloré. Pour favoriser la séparation de cette combinaison de fer qui trouble la marche de l'opération, il est par conséquent absolument nécessaire que les lessives refroidies et peu concentrées soient abandonnées pendant longtemps dans le bassin de clarification. Cependant le sulfosel peut aussi être éliminé par oxydation, comme cela a lieu en Angleterre à l'aide de l'air atmosphérique d'après le procédé de *Gossoge*. Comme agents oxydants on emploie également le chlorure de chaux et surtout l'azotate de sodium. On a aussi proposé l'emploi d'un sel de plomb, ou de

l'oxyde de cuivre ou du fer spathique. Comme, d'après les expériences de *J. Kolb*, le monosulfure de fer est insoluble dans la soude caustique et dans le carbonate de sodium, on peut, en ajoutant du sulfate de fer, transformer le sulfosel en monosulfure de fer et en sulfate de sodium. Le monosulfure se sépare rapidement et le liquide surnageant complètement incolore donne un sel tout à fait blanc :

Le traitement de la lessive s'effectue de *deux manières différentes*.

α. D'après *une* méthode, la lessive brute est évaporée immédiatement à sec, de telle sorte qu'il ne reste pas d'eau mère. Dans ce cas on obtient un produit homogène, dans lequel se trouvent inaltérés tous les éléments de la lessive, même la soude caustique ;

β. D'après *l'autre* méthode, on évapore la lessive (comme pour la solution de sel marin ; voyez page 296) jusqu'à un certain degré : du liquide sursaturé et bouillant le carbonate de sodium se sépare sous forme d'une poudre cristalline (*sel de soude*) constituant un sel avec une molécule d'eau  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . A mesure que la séparation a lieu, on retire le sel du liquide. Pendant que l'on évapore et que l'on retire le sel, de nouvelles quantités de lessive coulent du réservoir ou de la chaudière placée à un niveau plus élevé, et cela pendant des semaines ou des mois tant que l'on obtient un sel suffisamment pur. Il est aisé de comprendre qu'au commencement de l'opération la quantité du carbonate contenu dans la lessive dépasse de beaucoup celle des autres éléments nommés précédemment, mais qu'avec le temps la proportion devient de plus en plus défavorable. Il résulte de là que le carbonate de sodium qui se sépare pendant la période d'évaporation devient de moins en moins pur, parce que en même temps que le carbonate il se sépare des quantités de sel marin et de sulfate, et que l'eau mère impure qui adhère au sel, en altère de plus en plus la pureté. L'eau mère qui reste à la fin de l'opération (*lessive rouge*) ne contient pour ainsi dire que de la soude caustique et du sulfure de sodium, parce que la présence de ces substances en grande proportion réduit presque à zéro le pouvoir dissolvant de la lessive pour les sels. Le sel de soude retiré du liquide et que l'on a débarrassé aussi complètement que possible de l'eau mère, en le laissant égoutter ou par l'emploi de la force centrifuge, est placé sur la sole d'un four à réverbère chauffé au coke où on le dessèche, et on le calcine en ayant soin de le brasser, afin d'oxyder le sulfure de sodium de l'eau mère adhérente, et d'obtenir un produit tout à fait blanc. Le produit est la *soude calcinée*. La qualité de cette soude, sa richesse en carbonate sont très-variables, c'est-à-dire que l'on rencontre dans le commerce des espèces très-différentes de cette soude. Pour obtenir ces différentes espèces de soude, on recueille et l'on met à part le sel qui se sépare aux différents moments de l'évaporation de la lessive. Le sel obtenu en premier lieu fournit la meilleure espèce ; lorsqu'on continue l'évaporation, le sel, comme on l'a dit, devient de moins en moins pur, et le fabricant peut préparer autant d'espèces de sodes qu'il le désire.

sire. Le plus généralement les fabricants graduent la richesse de manière à ce que les espèces diffèrent entre elles de 5 0/0 et ils la garantissent. Une soude qui contient 90 0/0 de soude alcaline se nomme soude à 90 degrés; une soude d'une richesse de 70 0/0 en soude alcaline est appelée soude à 70 degrés. Le reste est du sulfate et du sel marin, avec une petite quantité de sulfure qui a pris naissance pendant la calcination.

Si l'on évapore simplement à *sec* la lessive de soude brute d'après la méthode indiquée plus haut, on se sert d'un four à réverbère (fig. 106).

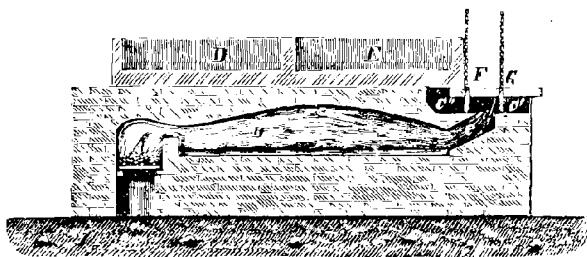


Fig. 106.

On commence par tasser fortement sur la sole du four une épaisse couche de sel de soude, afin que la lessive à évaporer n'arrive pas au contact des briques. Aussitôt que le four a été porté au rouge sombre par le feu de coke allumé en A, on y fait arriver la lessive évaporée à 33° dans les chaudières D et E. Dès que la lessive arrive au contact du sel de soude chaud, une vive ébullition se produit, la masse s'élève et retombe et peut être facilement portée à *sec*. En brassant avec un rable de fer, on obtient le sel pulvérulent. Aussitôt qu'on a obtenu une quantité suffisante de sel, on arrête l'écoulement de la lessive et l'on retire le sel sec du four. Au moyen des registres F, G et des carneaux C, C' il est possible de diriger les gaz de la combustion soit dans la cheminée, soit sous les chaudières D et E. *J. Brown*, en analysant des *sels de soude* préparés par évaporation de la lessive brute, a obtenu les résultats suivants :

	I.	II.
Carbonate de sodium.....	68,907	65,513
Hydrate de soude.....	14,433	16,072
Sulfite de sodium.....	7,018	7,812
Hyposulfite de sodium.....	2,231	2,134
Sulfure de sodium.....	1,314	1,542
Chlorure de sodium.....	3,972	3,862
Aluminate de sodium.....	1,016	1,232
Silicate de sodium.....	1,030	0,800
Substance insoluble.....	0,814	0,974
	100,000	100,000

Ce sel est ensuite chauffé fortement dans un four à réverbère : par ce moyen le sulfure de sodium est transformé en sulfite de sodium et une

partie de l'hydrate de soude en carbonate. Le sel tel qu'il sort du four est prêt à livrer au commerce. Dans les grandes usines de Newcastle et des environs, il est dissous et ensuite traité par l'acide carbonique; le sel ainsi préparé contient peu de soude caustique.

On obtient un produit beaucoup meilleur par l'autre méthode mentionnée plus haut, c'est-à-dire en n'évaporant pas la lessive à sec, mais seulement à un certain degré de concentration, degré auquel se séparent des petits cristaux de sel de soude ( $\text{Na}^2\text{CO}^3 + \text{H}^2\text{O}$ ).

En ce qui concerne le mode d'évaporation de la lessive, deux procédés différents sont aujourd'hui en usage. Dans l'un la chaleur agit à la surface du liquide; l'évaporation s'effectue dans des chaudières quadrangulaires de tôle, qui sont scellées sur la sole du four à réverbère. Il se produit une ébullition superficielle vive et la surface du liquide se couvre d'une croûte saline, que l'ouvrier détruit, afin que de nouvelles portions du liquide arrivent sans interruption au contact de la chaleur. De temps en temps le sel tombé au fond est enlevé avec un rable par des ouvertures latérales et mis à égoutter sur un plan incliné. Cette méthode d'évaporation est économique et rapide, mais elle a l'inconvénient de mettre en contact immédiat la lessive alcaline avec les gaz acides de la combustion — acides carbonique et sulfureux — ce qui permet à la soude caustique de se changer en carbonate et à une partie de ce dernier de se transformer en sulfite, qui plus tard passe à l'état de sulfate par oxydation. Dans le deuxième procédé la chaleur agit sur le fond de la chaudière. Le contact des produits de la combustion avec la lessive est ainsi évité, mais la chaudière s'altère beaucoup plus et il faut des précautions particulières pour empêcher que la formation d'un dépôt d'une couche saline conduisant mal la chaleur ne la fasse brûler. Gamble, de Saint-Helens, emploie, pour éviter ces inconvénients, une chaudière d'une forme particulière, dont la section transversale ressemble à celle d'un bateau. Aussi cette chaudière est-elle désignée sous le nom de *chaudière en bateau*. La flamme, ordinairement la chaleur perdue des fours à soude, lèche les parois en pente, dont l'inclinaison facilite l'extraction du sel, que l'on retire de la chaudière de la même manière que le sel marin et qu'on laisse ensuite égoutter.

Que le produit ait été obtenu par la première ou par la deuxième méthode, on l'introduit dans un four à réverbère où il s'oxyde et se combine avec l'acide carbonique; la plus grande partie du sulfure de sodium s'y transforme en sulfite et en sulfate. Le sel de soude ainsi obtenu possède une couleur grise. Pour le purifier, on le dissout par la vapeur dans aussi peu d'eau que possible, on laisse la dissolution se clarifier, on décante le liquide clair et on l'évapore de nouveau à sec. De cette manière on obtient un sel de soude complètement blanc (*soude raffinée*). On peut obtenir le produit encore plus pur, si, comme l'indique Ralston, on lave méthodiquement le sel impur avec une dissolution froide et saturée de carbonate de sodium, de cette façon les sels étrangers, le chlorure de sodium, le sul-



pure de sodium et le sulfate de sodium, sont seuls dissous, tandis que le carbonate de sodium reste tout à fait pur.

Comme on l'a dit plus haut, on n'évapore pas généralement à sec, mais seulement jusqu'à un certain degré de concentration, que l'expérience a déterminé, et l'on retire les cristaux qui se déposent. En faisant varier le volume relatif du liquide, on obtient des produits plus ou moins purs. Si par exemple on évapore la lessive ordinaire des vases à lixiviation (d'une densité de 1,286) jusqu'au  $\frac{7}{12}$  de son volume et si l'on recueille le sel qui se sépare, on obtient un produit qui correspond à un sel de soude raffiné à 57 0/0. Si ensuite on évapore le reste de la lessive aux  $\frac{3}{7}$  de son volume, le sel qui se sépare correspond à une soude à 50 0/0. Les eaux-mères, évaporées, à sec donnent un produit très-caustique, qui contient toutes les impuretés solubles. *Kuhlmann* de Lille prépare ces produits fractionnés par simple évaporation de la lessive dans des chaudières graduées. La purification de la lessive brute peut être effectuée sans le secours du feu d'après le procédé indiqué par *Gossage* (1853) : dans ce but, la lessive, qui contient du sulfure de fer dissous à la faveur du sulfure de sodium, est filtrée lentement dans une colonne à coke où le liquide rencontre un courant d'air dirigé en sens inverse ; le sulfure de sodium s'oxyde et le sulfure de fer se sépare à l'état insoluble. La composition de la *soude raffinée* est mise en évidence par les analyses suivantes effectuées par *Tissandier* (1869).

	1.	2.	3.	4.	5.
Humidité.....	2,22	3,11	1,15	1,00	0,10
Substances insolubles....	0,12	0,22	0,08	—	0,06
Chlorure de sodium.....	12,48	6,41	3,28	2,11	0,99
Sulfate.....	8,51	3,25	2,15	1,50	0,35
Carbonate.....	76,67	87,01	92,34	95,39	98,20
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Les espèces de soude qui contiennent de l'hydrate de soude ont, d'après *Tissandier*, la composition suivante :

	1.	2.	3.	4.
Humidité.....	2,18	1,50	2,48	1,38
Substances insolubles....	0,12	0,11	0,21	0,09
Chlorure de sodium.....	4,32	2,43	3,50	4,11
Sulfate.....	8,80	1,62	2,15	2,50
Carbonate.....	82,47	88,09	84,54	81,67
Hydrate de soude.....	2,11	6,25	7,12	10,25
	100,00	100,00	100,00	100,00

Pour préparer la *soude cristallisée* ou les *cristaux de soude*,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (avec 63 0/0 d'eau), on dissout la soude calcinée dans l'eau bouillante jusqu'à saturation, on clarifie le liquide en le laissant reposer et on l'abandonne jusqu'à refroidissement dans des vases de fer, où la soude se dépose en gros cristaux. On dissout le sel de soude dans des chaudières coniques en tôle (fig. 107), dans lesquelles on dirige un courant de vapeur par le tube C. La soude à dissoudre est placée dans des boîtes de tôle D percées

de trous comme un crible, qui peuvent être élevées et abaissées au moyen de poulies. Par le robinet B, on remplit aux  $\frac{3}{4}$  la chaudière d'eau, on y plonge ensuite la boîte D chargée de soude et l'on fait arriver par C un jet de vapeur. La température s'élève rapidement et le sel se dissout. Aussitôt que la lessive marque 30 à 32° Baumé, on la conduit dans des cristallisoirs de tôle mesurant 5 mètres de longueur, 2 mètres de largeur, 45 cen-

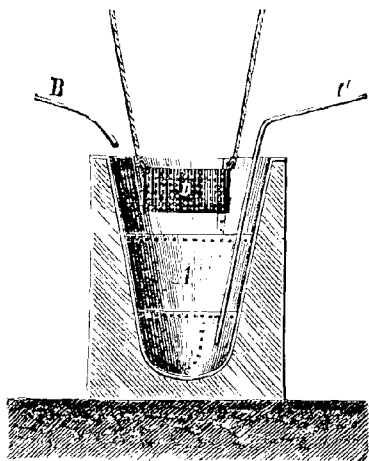


Fig. 107.

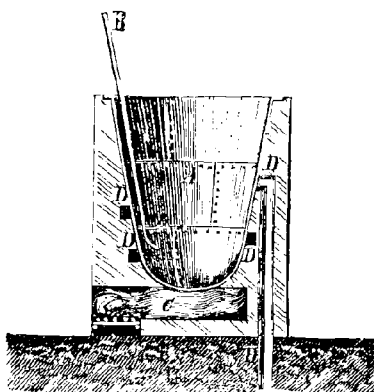


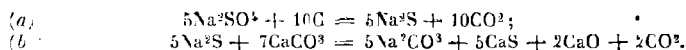
Fig. 108.

timètres de profondeur, et placés dans un endroit bien aéré. Au bout de 5 ou 6 jours, par une température moyenne, la cristallisation est terminée. Par un trou pratiqué au fond des cristallisoirs on fait écouler les eaux-mères, qui servent à fabriquer une soude à bas degré ; cela fait, on détache les cristaux adhérents aux parois des vases et on les soumet à une nouvelle cristallisation. Dans ce but, on dissout les cristaux de soude dans une chaudière conique en tôle A (fig. 108), qui est chauffée directement par la flamme du foyer C. Au moyen des carneaux D, D la flamme peut circuler tout autour de l'appareil. On remplit celui-ci de cristaux, on fait arriver un peu d'eau par le conduit B et on chauffe. L'eau de cristallisation suffit pour faire entrer tout le sel en fusion. Lorsque ce résultat est atteint, on enlève le feu, on couvre la chaudière avec un couvercle de bois et on laisse le liquide reposer. Lorsque la clarification est terminée, on dirige la lessive au moyen d'un siphon dans un réservoir, et de là on la verse dans de petites marmites en fonte de 40 à 50 centimètres de diamètre. Ici commence la cristallisation, qui est terminée au bout de 8 jours. La formation des cristaux est beaucoup favorisée par la suspension dans le liquide de baguettes de fer de 6 à 9 centimètres de large. Lorsque l'eau-mère a été séparée des cristaux, on place les marmites pendant quelques instants dans une chaudière contenant de l'eau bouillante : les cristaux

éprouvant alors un commencement de fusion se séparent des parois de la marmite, de telle sorte qu'il suffit de retourner celle-ci pour que la masse cristalline se détache en entier. Après avoir fait égoutter la masse, on la brise, on la laisse sécher dans une étuve chauffée à 13 ou 18° C., et on l'embarille immédiatement dans la crainte qu'elle ne s'effleurisse.

L'état cristallisé de la soude est toujours une garantie de sa grande pureté. La grande richesse en eau de la soude cristallisée, qui augmente inutilement le prix du transport, s'oppose à ce qu'elle soit plus généralement employée. Malgré cela l'usage de cette soude est en Angleterre beaucoup plus important qu'en France et en Allemagne, où, si l'on fait abstraction de ses applications pharmaceutiques, son emploi est exclusivement limité aux cas pour lesquels la présence de la soude caustique dans la soude pourrait être nuisible.

**Théorie de la formation de la soude.** — Les réactions chimiques, qui dans le procédé de *Leblanc* donnent lieu à la formation du carbonate de sodium, n'ont été mises nettement en évidence que par les nouvelles recherches de *Gossage* et de *Scheurer-Kestner*. Autrefois on admettait, d'après l'explication de *Dumas*, que dans la calcination d'un mélange de sulfate de sodium, de carbonate de calcium et de charbon, ce dernier réduisait avec formation d'oxyde de carbone le sulfate de sodium à l'état de sulfure de sodium, qui ensuite était décomposé par le carbonate de calcium avec formation de carbonate de sodium et d'oxysulfure de calcium, et dégagement d'une partie de l'acide carbonique [ $(a) \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 4\text{CO}^2$ ;  $(b) 2\text{Na}_2\text{S} + 3\text{CaCO}_3 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaO} + 2\text{CaS} + \text{CO}^2$ ]. D'après l'opinion de *Unger*, qui s'accorde dans ce qu'elle a d'essentiel avec celle de *E. Kopp* (1865), le carbonate de calcium, après que le sulfure s'est formé, perd son acide carbonique, et il reste un mélange de chaux caustique, de sulfure de sodium et de charbon, qui se transforme en oxysulfure de calcium et en soude caustique, et celle-ci par absorption de l'acide carbonique résultant de la combustion du charbon, passe à l'état de carbonate de sodium. Cette dernière opinion est bien celle qui se rapproche le plus de la vérité, seulement, comme l'ont montré *Scheurer-Kestner*, *Dubrunfaut*, *J. Kolb* et *Th. Petersen* (1860-1869), il n'est pas nécessaire d'admettre l'existence d'un oxysulfure de calcium pour expliquer l'inaction du sulfure de calcium sur le carbonate de sodium, puisque le sulfure de calcium est presque insoluble dans l'eau (12,500 parties d'eau à 12°, 6 ne dissolvant qu'une partie de sulfure de calcium). Les résultats obtenus par *Pelouze* (1866) s'accordent aussi avec cette manière de voir. Pendant la formation de la soude dans les fours le carbone ne se transforme qu'en acide carbonique :



Cependant, comme durant l'opération et notamment vers la fin de celle-ci de l'oxyde de carbone se dégage du mélange en fusion et brûle avec une flamme bleue (dégagement qui continue même après que le produit a été

retiré du four), cet oxyde de carbone, *bien qu'il soit un produit secondaire*, doit être compris dans l'équation. La formation de l'oxyde de carbone est néanmoins d'une grande importance, parce que l'apparition de ce corps permet de reconnaître le moment où la chaleur est suffisamment élevée et la réaction principale terminée. Les recherches de *Unger* ont montré, d'une manière certaine, que dans la réduction du sulfate par le charbon il ne se dégage que de l'acide carbonique et pas d'oxyde de carbone. Par conséquent l'oxyde de carbone ne se forme pas pendant la réduction du sulfate, mais il est le résultat de l'action du charbon sur le carbonate de calcium employé en excès. La réduction du carbonate de calcium ne se produit qu'à une température beaucoup plus élevée que celle de la réduction du sulfate; elle suit cette dernière, c'est-à-dire qu'elle a lieu après la réaction principale. A ce moment le carbonate de sodium est formé.

Il résulte de ce qui précède que dans la *formation de la soude*, il y a trois phases à considérer :

α. Réduction du sulfate avec dégagement d'acide carbonique ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}^2$ );

β. Double décomposition entre le sulfure de sodium formé et le carbonate de calcium ( $\text{Na}_2\text{S} + \text{CaCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaS}$ );

γ. Réduction partielle (arrêtée par le refroidissement de la masse) du carbonate de calcium employé en excès par le charbon ( $2\text{CaCO}_3 + 2\text{C} = 2\text{CaO} + 4\text{CO}$ ). Lors de la lixiviation la chaux caustique produite donne lieu à la formation de soude caustique.

Par conséquent, d'après la théorie, on ne devrait employer pour 100 parties de sulfate qu'environ 20 parties de charbon. Mais l'addition de l'excès de carbone (40 à 75 0/0), que l'on a l'habitude de faire est avantageuse sous un double rapport : en premier lieu, elle sert pour remplacer le charbon qui, par suite d'un mélange incomplet, n'a pas été transformé en oxyde dans le cours de l'opération; en second lieu, cette addition permet d'observer exactement le moment où la réduction est terminée, parce que le produit doit être soustrait à la chaleur du four, après que le dégagement de l'oxyde de carbone a commencé et avant qu'il ait cessé.

**Utilisation des résidus de soude.** — Comme on l'a déjà fait remarquer précédemment, le procédé de *Leblanc*, abstraction faite de la soude de kryolithe et de la soude qui se produit dans la préparation du salpêtre de conversion, fournit encore presque exclusivement, malgré les tentatives nombreuses faites pour le remplacer par une autre méthode, les quantités considérables de carbonate de sodium, de soude caustique et de bicarbonate de sodium qui sont actuellement employées. C'est sans doute en grande partie aux résidus (*résidus de soude*) qui se produisent dans cette méthode de fabrication, que le procédé de *Leblanc* doit être préféré à tous les autres; en effet, ces résidus possèdent la précieuse propriété de pouvoir être séparés facilement et complètement par lixiviation de l'alcali contenu dans la soude brute, et cependant ils

ont toujours été regardés comme le plus grand inconvénient de cette branche si importante de l'industrie chimique. La grande quantité de soufre, qui est introduite dans la fabrication, passe dans ces résidus, et d'après une communication de *A. Oppenheim*, le soufre extrait des résidus solides provenant de la fabrique de soude de Dieuze (en Lorraine), est évalué à 3,750,000 francs. Chaque tonne d'alcali ne donne pas moins de 1 tonne 1/2 de résidu sec et les masses énormes produites de cette façon sont ordinairement amoncelées dans le voisinage des fabriques, où elles forment souvent des montagnes d'une hauteur considérable. Ces résidus dégagent, surtout dans les chaleurs de l'été, de grandes quantités d'hydrogène sulfuré, qui exerce sur les habitants du voisinage l'action la plus nuisible ; d'ailleurs la pluie et les eaux qui arrivent au contact des résidus donnent naissance à de grandes quantités d'un liquide coloré en jaune plus ou moins intense et contenant du sulfure et du polysulfure de calcium, qui empoisonne l'eau de tous les puits et de tous les cours d'eau où il se rend. Ces inconvénients sont occasionnés par le soufre contenu dans les résidus ; la proportion de ce corps ne s'élève pas à moins de 80 0/0 de la quantité totale du soufre employé dans la fabrication de la soude, ce qui évidemment représente une très-grande perte. Toutes les tentatives et tous les efforts faits pour régénérer ce soufre d'une manière simple et peu coûteuse, et par conséquent pour faire disparaître l'action nuisible et même dangereuse de ces résidus pour la salubrité publique, n'ont été que récemment couronnés de succès, bien qu'un grand nombre de chimistes et d'industriels aient depuis trente ou quarante ans dépensé pour cet objet beaucoup de temps et d'argent. Parmi ces hommes, *W. Gossage* et *Guckelberger* (de Ringkuhl près Cassel) occupent le premier rang. De très-nombreuses méthodes pour l'extraction du soufre des résidus de soude ont été décrites et brevetées ; cependant à une époque encore rapprochée, on n'avait pu parvenir à l'aide de ces méthodes à résoudre la difficulté pratique la plus importante de la question, c'est-à-dire le traitement de quantités si considérables de résidus sans grande dépense de travail et d'argent.

C'est seulement depuis 1863 environ, que le soufre est extrait des résidus de soude en exploitation régulière, et dans ce but on se sert de trois procédés différents, celui de *Guckelberger* (introduit dans la pratique par *L. Mond* avec une modification), celui de *Max Schaffner* (d'Aussig), et celui de *P. W. Hoffmann* (de Dieuze). Depuis cette époque la régénération du soufre a fait des progrès si rapides que pas moins de sept fabriques avaient envoyé à l'exposition de Paris, en 1867, des échantillons de soufre préparé avec les résidus de soude et qui avait été régénéré d'après les trois méthodes différentes. Toutes ces méthodes reposent sur le même principe : transformation du sulfure de calcium contenu dans les résidus en combinaisons solubles au moyen d'une oxydation par l'air atmosphérique, lixiviation de la masse oxydée et précipitation du soufre passé dans la lessive au moyen d'un acide fort, l'acide chlorhydrique,

qui, on le comprend, est au point de vue pratique le plus convenable à employer.

*Régénération du soufre, d'après M. Schaffner.* — Nous nous contenterons de décrire seulement un de ces procédés, le procédé de régénération de M. Schaffner. Ce procédé comprend les opérations suivantes :

- a. Préparation de la lessive sulfurifère;
- b. Décomposition de la lessive obtenue;
- c. Préparation du soufre.

a. Pour la *préparation de la lessive sulfurifère*, on soumet à un procédé d'oxydation à l'air les résidus de soude, que dans ce but on met en grands tas. — Au bout de quelque temps les tas s'échauffent, des polysulfures commencent à se former et, l'oxydation continuant, des hyposulfites commencent aussi à se produire. La pratique apprend très-promptement à juger d'après la couleur combien de temps les tas doivent être abandonnés à eux-mêmes. Au bout de quelques semaines les tas ont à l'intérieur une couleur vert-jaune et ils sont bons à lessiver. Les tas sont défaits, les gros morceaux sont brisés, et l'on abandonne la masse pendant encore 24 heures au contact de l'air, où se complète l'oxydation. — La lixiviation s'effectue avec de l'eau froide comme cela a lieu pour la soude brute, de telle sorte qu'à la fin on n'a affaire qu'à des lessives concentrées. Après cette lixiviation les résidus de soude sont encore une fois oxydés, et dans ce but on les porte dans des fosses ayant un mètre en profondeur et en largeur et qui se trouvent auprès des cuves à lixiviation. Cette oxydation dans des fosses, où la chaleur devenant libre pendant la décomposition est beaucoup mieux retenue que dans les tas à l'air libre, marche plus rapidement que la première. Sous l'influence de la lixiviation la masse est devenue plus poreuse qu'elle ne l'était lors de la première oxydation; par conséquent l'air a aussi un accès plus facile et, pour cette raison, il se forme à côté des polysulfures des quantités plus grandes d'hyposulfites. Au lieu d'introduire dans une fosse pour les soumettre à une nouvelle oxydation les résidus de soude lessivés la première fois, on peut aussi les laisser dans les vases à lixiviation et hâter artificiellement la deuxième oxydation, et dans ce but diriger à l'aide d'un ventilateur au-dessous du double fond des vases à lixiviation les gaz d'une cheminée dans laquelle s'ouvrent des appareils de chauffage. De cette façon on fait une économie de main-d'œuvre, parce qu'on n'a pas besoin de retirer les matières des bassins à lixiviation pour les y rapporter de nouveau. En même temps, ce mode d'oxydation est très-énergique, parce que l'opération est terminée en 8 ou 10 heures, et la masse est prête pour une nouvelle lixiviation. Suivant les qualités des résidus de soude, on peut répéter cette oxydation 3 ou 4 fois. Les gaz de la fumée, qui se composent essentiellement de vapeur d'eau, d'air chaud en excès et d'acide carbonique, ont toutes les propriétés pour agir sur le sulfure de calcium de manière à le transformer en polysulfure et en hyposulfite. Cependant les gaz ne doivent pas être

employés trop chauds. Les lessives que l'on obtient par la première oxydation se composent en majeure partie de polysulfures accompagnés d'hyposulfites; dans les lessives de la deuxième oxydation l'hyposulfite prédomine, et les lessives de la troisième oxydation contiennent encore plus de ce dernier sel. Toutes les lessives se réunissent dans un réservoir commun. Le produit final de ces manipulations est par conséquent une lessive d'une richesse déterminée en polysulfure de calcium, contenant en outre une certaine quantité d'hyposulfite.

b. La décomposition de la lessive par l'acide chlorhydrique s'effectue dans des appareils fermés, en fonte ou en pierre. La décomposition est basée sur ce fait, qu'un hyposulfite traité par l'acide chlorhydrique dégage de l'acide hyposulfureux et donne lieu à un précipité de soufre ( $\text{CaS}^2\text{O}^3 + 2\text{HCl}$  donnent  $\text{CaCl}^2 + \text{SO}^2 + \text{S} + \text{H}^2\text{O}$ ), et qu'en outre l'acide sulfureux trans-

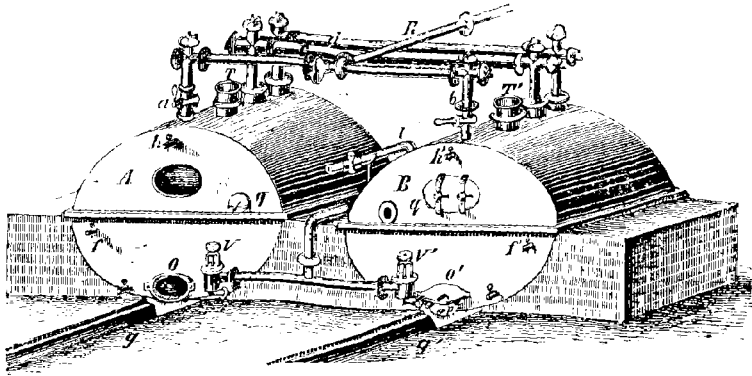


Fig. 109.

forme le polysulfure en hyposulfite de calcium avec séparation de soufre ( $2\text{CaS}^2 + 3\text{SO}^2 = 2\text{CaS}^2\text{O}^3 + \text{S}$ ). On détermine par la méthode volumétrique la richesse de la lessive sulfurifère en polysulfure et en hyposulfite, et l'on se base sur le résultat obtenu pour oxyder plus ou moins fortement le résidu de soude. L'appareil à précipitation usité dans la pratique est en fonte ou en pierre; la figure 109 représente l'appareil à précipitation en fonte, tel qu'il est employé dans la plupart des fabriques. A et B contiennent la lessive destinée à être précipitée; *l* est le tuyau de conduite pour la lessive; au moyen d'un tube de caoutchouc qui s'y trouve fixé celle-ci est amenée tantôt par *q* dans le vase A, tantôt par *q'* dans le vase B. T et T' sont des tubes d'argile, qui servent pour verser l'acide chlorhydrique. Les tubes *c* et *d* correspondent à ceux de l'appareil de verre, *c* repose sur le couvercle de A, tandis que sa longue branche s'ouvre dans le liquide de B; en *d* c'est le contraire qui a lieu, la courte branche repose sur le couvercle de B, tandis que la longue branche plonge dans le liquide de A. Le robinet *a* est fermé si les gaz doivent

arriver par *c* dans le liquide de B, le robinet *b* est fermé et *a* ouvert, si les gaz doivent arriver par *d* dans le liquide de A. Le gaz qui peut se trouver en excès se dégage par le tube R. Lorsque la décomposition par l'acide chlorhydrique est terminée, on fait arriver de la vapeur par la soupape Y ou Y', afin d'expulser les dernières traces de l'acide sulfureux absorbé par le liquide. Lorsque l'opération est achevée, le soufre s'écoule avec la lessive de chlorure de calcium par les ouvertures O ou O'. On retire d'abord le bouchon de bois *p*, et l'on fait écouler la plus grande partie de la lessive de chlorure de calcium. Afin de savoir si tout l'acide sulfureux est expulsé, on ouvre le robinet de bois *h* ou *h'* et l'on s'assure par l'odorat, s'il se dégage encore de l'acide sulfureux. Les robinets *f* et *f'* servent pour savoir si l'appareil est rempli convenablement avec la lessive et pour surveiller la marche de la décomposition. L'opération est dirigée de la même manière que dans l'appareil de verre. Tous les tubes sont munis d'un couvercle afin de pouvoir les nettoyer.

Le soufre ainsi obtenu est finement granuleux, il contient un peu de sulfate de calcium, dont la présence est due principalement à ce que l'acide chlorhydrique renferme de l'acide sulfurique; il coule avec la lessive de chlorure de calcium dans une rigole *g* et de là dans un bassin muni d'un double fond; la lessive traverse le double fond et le soufre qui reste sur celui-ci est lavé avec de l'eau, puis purifié par fusion.

*c.* La *préparation du soufre pur* s'effectue à l'aide d'un procédé simple, qui fournit directement du soufre pur que l'on peut livrer au commerce comme du *soufre raffiné*. Le soufre de l'appareil à précipitation est introduit dans une chaudière de fonte fermée avec autant d'eau qu'il est nécessaire pour donner à la masse la consistance d'une bouillie; on fait ensuite arriver de la vapeur ayant une tension d'une atmosphère  $3/4$  et l'on brasse. De cette façon le soufre fond au-dessous de l'eau, la lessive de chlorure de calcium qui adhère au soufre est absorbée par l'eau et le sulfate de calcium est mis en suspension dans le liquide sous forme d'une poudre cristalline fine. Le soufre fondu au-dessous de l'eau se rassemble dans la partie la plus basse de la chaudière; on peut alors l'en retirer et le mouler sous la forme que l'on désire. Lorsque tout le soufre s'est écoulé, l'eau contenant le sel calcaire s'écoule aussitôt, parce que le soufre et l'eau se séparent nettement d'après leur poids spécifique. En même temps que le soufre on ajoute dans la chaudière une petite quantité d'un lait de chaux, afin de détruire l'action nuisible de l'acide qui peut encore adhérer au soufre. La chaux en excès donne naissance pendant la fusion à du sulfure de calcium et, si le soufre traité renferme de l'arsenic, le sulfure de calcium dissout le sulfure d'arsenic et celui-ci passe par conséquent dans l'eau qui surnage le soufre fondu. Les avantages de la fusion du soufre sous l'eau sont évidents: on n'a pas besoin de laver avec soin le soufre précipité et de le dessécher, la distillation est évitée et par la même opération le soufre est débarrassé de l'arsenic. Enfin l'emploi de la vapeur à haute tension pour opérer la fusion a encore



cet avantage, que le soufre n'est chauffé que juste assez pour qu'il se trouve dans l'état le plus fluide, et sa température ne peut pas s'élever au delà de ce point, ce qui est très-avantageux pour le moulage.

Le dessin suivant (fig. 110 et 111) peut servir pour donner une idée de

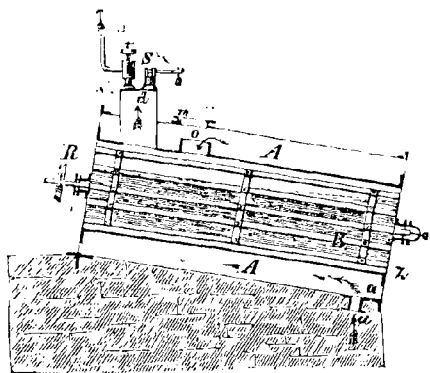


Fig. 110.

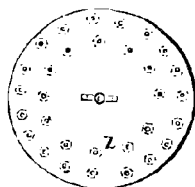


Fig. 111.

la chaudière de fusion, telle qu'elle est employée dans la pratique.

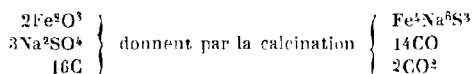
Dans un cylindre de fer malléable A se trouve fixé au moyen de vis un cylindre de fonte B. L'appareil est incliné dans le sens de sa longueur, afin que le soufre fondu puisse se rassembler dans la partie la plus basse. Le soufre est placé dans le cylindre B avec la quantité d'eau nécessaire et dans ce cylindre se trouve un arbre muni de bras destiné à brasser la masse. L'agitateur est mis en mouvement à l'aide de la force d'une machine par l'intermédiaire de la roue dentée R. Aux deux extrémités de l'arbre agitateur se trouvent des boîtes à étoupe. Le soufre est introduit par *m*, qui est un trou d'homme (comme dans une chaudière à vapeur). La vapeur produite dans une chaudière particulière arrive par *a* dans le cylindre de fer, elle entoure par conséquent le cylindre de fonte, elle entre par *o* dans le cylindre intérieur, et lorsque la fusion est terminée on la laisse échapper par *d* et par la soupape *v*. Le soufre fondu est retiré au moyen d'un trou de vidange établi en *z*. S est une soupape de sûreté.

De cette manière on extrait sous forme de soufre chimiquement pur environ 50 à 60 0/0 du soufre contenu dans les résidus de soude. Pour 50 kilogr. de soufre on emploie 100 à 125 kilogr. d'acide chlorhydrique.

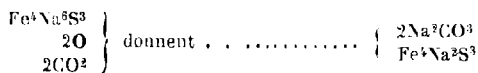
Dans les fabriques où l'acide chlorhydrique a une grande valeur on peut aussi employer les *résidus de la fabrication du chlorure de chaux* et obtenir de cette façon du soufre chimiquement pur. Les résidus de la fabrication du chlorure de chaux, qui se composent essentiellement de protochlorure de manganèse avec une grande quantité d'acide chlorhydrique libre et de perchlorure de fer, sont dans ce but traités comme il suit. On les dépouille d'abord de leur perchlorure de fer : pour cela on les verse dans

un vase et au moyen d'un tube à entonnoir on fait couler par-dessus par petites portions de la lessive sulfurifère. Il se dégage immédiatement de l'hydrogène sulfuré et celui-ci transforme  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$  en  $\text{FeCl}^2$ . On agite, et sans aucun essai on reconnaît à la couleur si la réduction est terminée. Le soufre qui se sépare est de couleur jaune-gris, on le rassemble de temps en temps et on le brûle dans les fours à soufre. Lorsque les résidus ont été préparés de cette manière, ils ne contiennent plus du tout de perchlore de fer. Ils peuvent maintenant être employés comme l'acide chlorhydrique dans l'appareil à précipitation. En expliquant la marche de l'opération dans cet appareil on a montré que les polysulfures sont toujours transformés en hyposulfites par l'acide sulfureux provenant de la décomposition préliminaire. Par conséquent lorsque la décomposition par l'acide chlorhydrique a lieu, il n'y a plus de sulfure de calcium. Si maintenant, à la place de l'acide chlorhydrique, on emploie les résidus de chlore préparés, les sels contenus dans ceux-ci décomposent les hyposulfites, tout aussi bien que l'acide chlorhydrique pur. Il ne peut se former ni sulfure de manganèse, ni sulfure de fer, parce que ordinairement il n'y a plus de sulfure de calcium. Mais s'il y avait un peu de sulfure de calcium, il faudrait ajouter un peu d'acide chlorhydrique, avant d'employer les résidus de chlore. On peut de cette manière économiser les trois quarts de la totalité de l'acide chlorhydrique, qui sans cela serait nécessaire, et cependant on obtient du soufre pur.

**Autres méthodes de fabrication de la soude.** — Parmi les autres procédés (presque sans nombre) de préparation de la soude les suivants méritent d'être mentionnés. D'après le procédé de *Kopp* (qui est basé sur les expériences de *Malherbe* -- 1777 — et qui était autrefois connu sous le nom de procédé d'*Alban*), on mélange du sulfate de sodium, de l'oxyde de fer et du charbon, et l'on fond le tout dans un four à soude ordinaire :

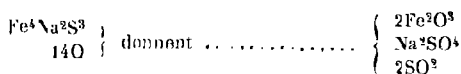


La soude brute ferrifère absorbe au contact de l'air, outre de l'eau, de l'oxygène et de l'acide carbonique et se transforme en carbonate de sodium et en résidu insoluble de sulfure de fer contenant du sodium  $\text{Fe}^4\text{Na}^2\text{S}^3$  :



La lixiviation s'effectue avec de l'eau à 30 ou 40°. Si la température de l'air n'est pas trop élevée, les lessives fortes fournissent généralement sans concentration préalable, au bout de 24 ou 48 heures, une belle et abondante cristallisation de gros cristaux incolores de soude. Le résidu insoluble est desséché et grillé; l'acide sulfureux qui se dégage est immédiatement transformé dans les chambres de plomb en acide sulfurique, qui

sert à son tour pour la conversion du sel marin en sulfate, de telle sorte que c'est toujours le même soufre que l'on emploie :

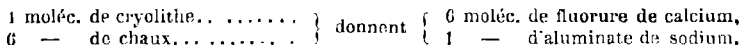


Le sulfate est séparé par lixiviation des résidus du grillage. On ne peut pas nier que le procédé de *Kopp*, qui a été aussi recommandé par *Stromeyer* et *Waldeck*, n'offre certains avantages sur la méthode de *Leblanc*.

*Transformation directe du sel marin en soude.* — La transformation directe du sel marin en soude a été tentée de diverses manières, sans que le problème ait été résolu d'une manière satisfaisante. Cependant on doit ajouter qu'il y a encore beaucoup à faire dans cette direction. Si l'on mélange ensemble du bicarbonate d'ammonium en solution concentrée et de l'eau salée saturée, ou encore mieux, si l'on mélange l'eau salée avec du bicarbonate d'ammonium finement pulvérisé et si on laisse reposer le mélange après l'avoir agité plusieurs fois, le bicarbonate de sodium difficilement soluble se sépare sous forme d'une poudre cristalline et le liquide qui surnage est une solution aqueuse de chlorure d'ammonium. Comme le bicarbonate de sodium se transforme au rouge faible en monocarbonate, on a basé sur ces réactions un procédé de fabrication de la soude. Ainsi *Dyar* et *Hemming* en Angleterre ont préparé la soude en grand avec le sel marin et le bicarbonate d'ammonium; mais on ne sait pas quel résultat ils ont obtenu au point de vue économique. Le nouveau procédé de *Schlösing* et *Rolland*, pour lequel ces chimistes prirent en 1855 un brevet pour l'Angleterre, contient quelques perfectionnements, bien qu'au fond il soit semblable au précédent. *Schlösing* se sert pour la fabrication de la soude d'une solution concentrée de sel marin qui est saturée avec de l'ammoniaque, et de gaz acide carbonique. La première opération consiste à faire agir l'ammoniaque et l'acide carbonique sur la solution de sel marin. On emploie dans ce but pour 100 parties d'eau 30 à 33 parties de sel marin, 8,5 à 10 parties d'ammoniaque et de l'acide carbonique en excès. La séparation du liquide du bicarbonate précipité forme la deuxième opération. Cette séparation s'effectue à l'aide d'un appareil centrifuge. Si la soude doit être tout à fait pure, on lave le sel dans l'appareil centrifuge avec une dissolution de bicarbonate. La troisième opération, la calcination du bicarbonate et sa transformation en soude qui en résulte, s'effectue dans un cylindre de tôle. L'acide carbonique qui se dégage est recueilli. Les quatrième et cinquième opérations ont pour but l'extraction de l'acide carbonique et de l'ammoniaque du liquide duquel le bicarbonate a été séparé par l'appareil centrifuge. On chauffe le liquide d'abord seul dans une chaudière : de l'acide carbonique et des vapeurs de carbonate d'ammonium se dégagent et on les fait passer à travers un cylindre, dans lequel coule sur du coke un liquide froid de même nature. Ce liquide absorbe les vapeurs ammoniacales,

mais il laisse passer l'acide carbonique, qui est recueilli. Le liquide est ensuite chauffé avec un lait de chaux, qui en chasse l'ammoniaque. Lorsqu'il a été dépouillé d'acide carbonique et d'ammoniaque, on le clarifie en le laissant reposer, et on en extrait le sel qui s'y trouve encore contenu, ce qui constitue la sixième opération. — D'après les expériences de *Heeren* (1858) la méthode précédente convient mieux pour la préparation du bicarbonate que pour celle de la soude; cependant (grâce aux efforts de *Marguerite* et de *Sourdeval*) le procédé a subi récemment des perfectionnements, qui consistent dans l'application du principe de la déphlegmation des vapeurs alcooliques à l'extraction du carbonate d'ammonium et qui semblent assurer l'avenir de la méthode.

*Soude de cryolithe.* On obtient maintenant de grandes quantités de soude dans le traitement de la *cryolithe* ( $Al^2F_6, 6NaFl$ ), en désagrégant ce minéral à l'aide de la chaux sous l'influence de la chaleur :



La dernière combinaison est soluble dans l'eau et elle est décomposée par l'acide carbonique : il se précipite de l'alumine, qui est transformée en *alun*, et de la soude reste en dissolution. 400 kilogrammes de cryolithe donnent :

44 kilogr.	de soude caustique sèche,
75 —	de soude calcinée,
203 —	de carbonate de sodium cristallisé,
119,5 —	de bicarbonate de sodium.

En désagrégant la *bauxite* (voyez *Alun*) avec du sulfate de sodium et du charbon, on obtient de la même manière de la soude et de l'alumine <sup>1</sup>.

*Soude préparée à l'aide de l'azotate de sodium.* — En transformant l'azotate de sodium en salpêtre à l'aide du carbonate de potassium (voyez page 239), on obtient maintenant de grandes quantités de soude d'un degré élevé. Le sodium de l'azotate de sodium peut par les moyens suivants être transformé en soude (ou en soude caustique) :

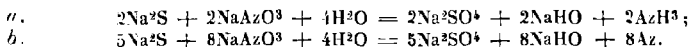
- a. En chauffant au rouge l'azotate de sodium avec du charbon ;
- b. En chauffant l'azotate de sodium avec de la silice et en décomposant le silicate de sodium par le charbon ;
- c. En chauffant au rouge l'azotate de sodium avec du peroxyde de manganèse ;
- d. En décomposant l'azotate de sodium :
  - α. Avec du carbonate de potassium ;
  - β. Avec de la potasse caustique.

<sup>1</sup> En 1867, cinq fabriques de l'Allemagne, en traitant 7,500,000 kilogr. de cryolithe, ont obtenu environ 13,500,000 kilogr. de soude calcinée. La *Pensylvania Salt manufacturing Company* traite annuellement, dans sa fabrique de *Natrona*, près *Pittsburg*, environ 2,500,000 kilogr. de cryolithe.

Dans ce dernier cas il se forme de la soude caustique à côté de l'azotate de potassium.

**Soude caustique** (ou *hydrate de soude*,  $\text{NaHO}$ ). — Depuis 1851 on prépare la soude caustique dans les fabriques de soude soit sous forme de lessive extrêmement concentrée, soit, mais plus fréquemment, sous forme d'hydrate de soude fondu (contenant dans 100 parties 77,5 parties de soude et 22,5 parties d'eau), et on la livre au commerce sous le nom de *Pierre de soude* ou de *Pierre de savon*. Pendant longtemps la soude caustique a été préparée d'après une ancienne méthode qui consistait à traiter par la chaux caustique des solutions de soude brute pas trop concentrées. Afin d'économiser du combustible lors de l'évaporation de liquides si étendus, on imite maintenant dans beaucoup de fabriques l'exemple donné par *Dale*, qui se sert de la solution de soude étendue pour alimenter sa chaudière à vapeur, et qui, sans inconvénient, y concentre la lessive jusqu'à ce qu'elle ait un poids spécifique de 1,24 à 1,23. La lessive est ensuite évaporée dans des chaudières de fonte jusqu'à une densité de 1,9, degré de concentration auquel elle se solidifie par le refroidissement.

Le procédé que l'on emploie maintenant en grand pour la préparation de la soude caustique est le suivant : l'emploi de la chaux pour la transformation du carbonate de sodium en soude caustique est depuis longtemps abandonné, il vaut mieux préparer cet alcali en fabriquant le carbonate de sodium. Dans ce but on augmente un peu la quantité de houille que l'on ajoute au mélange de sulfate de sodium et de carbonate de calcium et on lessive immédiatement avec de l'eau à 50° la soude brute obtenue. Après avoir laissé la lessive se clarifier, on la concentre rapidement jusqu'à une densité de 1,5 degré, auquel le carbonate de sodium, le sulfate de sodium et le sel marin se précipitent, et le liquide prend une couleur rouge-brique (on le désigne sous le nom de *lessive rouge*), qui est due à une combinaison particulière de sulfure de sodium et de sulfure de fer. La lessive est ensuite chauffée dans de grandes chaudières de fonte ; lorsqu'elle a atteint une haute température, on la mélange peu à peu avec de l'azotate de sodium (3 ou 4 kilogr. de ce sel par 100 kilogr. de soude caustique). A mesure que l'eau se dégage, l'azotate de sodium réagit sur le sulfure de sodium et le cyanure de sodium qui ne manquent jamais, et il se produit un dégagement abondant d'ammoniaque et d'azote. Une partie de cette ammoniaque provient de la décomposition des cyanures, une autre partie, qui est la plus grande, est le résultat de l'oxydation des sulfures métalliques, réaction dans laquelle l'eau est décomposée et l'acide azotique transformé en ammoniaque par l'hydrogène devenu libre. Lorsque la masse évaporée a atteint la température rouge sombre, on remarque à la surface du graphite finement divisé, provenant de la décomposition du cyanogène. La marche de l'oxydation du sulfure de sodium par l'azotate de sodium peut être représentée par les deux équations suivantes :



D'après *Pauli*, la manière dont se passe la réaction dépend, en très-grande partie, de la température à laquelle la lessive est chauffée. Entre 138 et 143° l'azotate de sodium se transforme simplement en sulfate de sodium, à 155° de l'ammoniaque se dégage du liquide en ébullition tumultueuse. La quantité de l'ammoniaque ainsi mise en liberté, est si considérable, qu'il y aurait avantage à en opérer la condensation; donc il faudrait mettre la chaudière servant à l'évaporation en communication avec une colonne à coke ordinaire. En continuant la concentration de la lessive de manière à ce que la température s'élève au-dessus de 155°, le dégagement de l'ammoniaque cesse et il se produit un dégagement abondant d'azote. Pour économiser le nitrate de sodium (1 tonne de soude caustique exige toujours de 40 à 50 kilogr. de nitrate de sodium), on oxyde la lessive de laquelle le carbonate de sodium a été précipité par cristallisation, et dans ce but, dans quelques fabriques on la fait couler à travers une colonne à coke dans laquelle on dirige un courant d'air; le sulfure de fer qui était maintenu en dissolution par le sulfure de sodium se précipite. Dans d'autres fabriques on fait passer pendant six ou huit heures dans la lessive bouillante, au moyen d'une pompe à air, un courant d'air atmosphérique. Le sulfure de sodium est ainsi oxydé et le liquide décoloré.

*Nouvelles méthodes de préparation de la soude caustique.* — Depuis quelques années, on prépare aussi la soude caustique en décomposant une solution de sulfate de sodium par la baryte caustique, et l'on obtient comme produit accessoire du blanc de baryte. La strontiane caustique a été dernièrement proposée par *Unger*, pour remplacer la baryte. La soude caustique est en outre obtenue dans le traitement de la cryolithe, pour sulfate d'aluminium (voyez Alun), ou bien par chauffage au rouge de l'azotate de sodium avec le peroxyde de manganèse, ainsi que par décomposition du fluosilicium de sodium ou du fluorure de sodium par la chaux caustique. On purifie la soude caustique en la fondant pendant douze heures dans un creuset de fer, où tous les sels, toute la silice et toute l'alumine se précipitent à l'état insoluble. Lorsqu'il s'agit d'avoir de la soude d'une grande pureté, on la prépare *par voie synthétique* en faisant agir le sodium sur l'eau (en observant les précautions nécessaires dans ce cas).

D'après les recherches de *Dalton*, la densité et la richesse centésimale en hydrate de soude (NaHO) des lessives de soude présentent les relations suivantes :

Densités.	Richesses centésimales.
2,00	77,8
1,85	63,6
1,72	53,8
1,63	46,6
1,56	41,2
1,50	36,8
1,47	34,0

Densités.		Richesses centésimales.
1,44	.....	31,0
1,40	.....	29,0
1,36	.....	26,0
1,32	.....	23,0
1,29	.....	19,0
1,23	.....	16,0
1,18	.....	13,0
1,12	.....	9,0
1,06	.....	4,7

Les principales applications de la soude caustique sont les suivantes : fabrication des savons, traitement et purification des produits de la distillation sèche du lignite, de la tourbe, etc., préparation de la paraffine, de l'huile sidérale et de l'acide carbolique, purification du pétrole, préparation du silicate de sodium, etc.

**Bicarbonate de sodium.** — Le *bicarbonate de sodium*  $\text{NaHCO}_3$  (se composant pour 100 parties de 36,9 parties de soude, de 10,73 parties d'eau et de 52,37 parties d'acide carbonique) se prépare en dirigeant du gaz acide carbonique lavé à travers une dissolution de carbonate de sodium. Si la dissolution était concentrée, le bicarbonate se sépare sous forme d'une poudre cristalline ; si elle était étendue, on obtient de gros cristaux. Cependant, comme le gaz acide carbonique n'est absorbé que lentement par la dissolution, il est préférable de faire agir l'acide carbonique sur du carbonate de sodium cristallisé ou en partie effleuré. On prend un mélange intime de 1 partie de carbonate de sodium cristallisé et de 4 parties du sel effleuré, ou bien encore un mélange des deux sels à poids égaux, et on produit la saturation de ce mélange en le mettant simplement dans

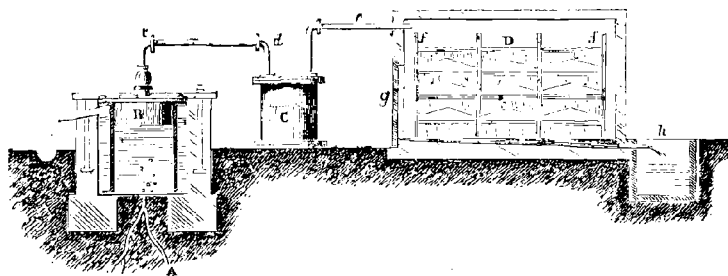


Fig. 112.

des capsules plates placées à côté de moût de vin, de bière ou d'eau-de-vie en fermentation. Dans la préparation du gaz à l'eau destiné à l'éclairage (que l'on obtient avec du coke chauffé au rouge et de la vapeur d'eau), la séparation du gaz de l'acide carbonique qui en altère la pureté peut très-bien être combinée avec la préparation du bicarbonate. Dans les localités où de l'acide carbonique se dégage de la terre, la préparation de ce sel est beaucoup simplifiée. A Vichy, on prépare le bicarbonate de sodium avec l'acide carbonique qui se dégage de sources minérales, et dans

ce but on entoure une des sources d'une sorte de puits en maçonnerie, dans lequel on introduit une cloche en fonte B (fig. 112). L'acide carbonique s'accumule dans le haut de la cloche, passe par le tube *cd*, et se dirige vers un laveur C, où il traverse une couche d'eau ; de là un tuyau *e* conduit le gaz dans une chambre D, où se trouvent des toiles claires tendues sur des châssis et chargées de carbonate de sodium.

Par l'action du gaz acide carbonique sur le carbonate de sodium cristallisé, il se produit d'abord du sesquicarbonate (correspondant à l'urao et au trona) et ce n'est qu'aux dépens de celui-ci que le bicarbonate prend naissance. Les neuf atomes d'eau qui deviennent libres pour chaque atome de carbonate de sodium cristallisé, dissolvent une partie de ce dernier et se rassemblent dans un réservoir. Cette dissolution sert dans les opérations ultérieures pour humecter les cristaux qui doivent être traités. On prépare aussi quelquefois le gaz acide carbonique en faisant agir l'acide sulfurique sur le carbonate de calcium, ou, lorsque les circonstances le permettent, l'acide chlorhydrique sur le marbre, la dolomie ou la magnésite. Le bicarbonate ainsi obtenu est desséché à environ 40° dans un courant de gaz acide carbonique. On a en outre proposé de préparer le bicarbonate en enlevant au monocarbonate de sodium la moitié de son sodium au moyen d'un acide, l'autre moitié se combine alors avec l'acide carbonique pour former du bicarbonate. Dans ce but on dissout 28 parties 1/2 de carbonate de sodium cristallisé dans un poids double d'eau chaude et l'on introduit la dissolution dans un grand ballon. Ensuite on fait couler dans le liquide 4 parties et 9/10 d'acide sulfurique anglais au moyen d'un tube à entonnoir qui descend jusqu'au fond du ballon : pendant cette opération, le liquide ne doit pas être remué. Après un repos de quelques jours, le bicarbonate se sépare sous forme de cristaux qu'on lave avec de l'eau et qu'on dessèche. — En précipitant une solution concentrée de sel marin avec du bicarbonate d'ammonium on obtient immédiatement un précipité de bicarbonate de sodium, tandis que le liquide surnageant contient du chlorure d'ammonium.

Le bicarbonate de sodium cristallise en tables monoclines, il a une réaction faiblement alcaline et il perd de l'acide carbonique dès la température de 70°, ainsi que lorsqu'on fait bouillir sa dissolution et il passe à l'état de monocarbonate. Dans l'air sec il se transforme peu à peu en sesquicarbonate. On l'emploie pour dégager de l'acide carbonique dans la préparation des boissons mousseuses, pour détruire l'acidité de la bière, pour la préparation du pain sans fermentation (avec de l'acide chlorhydrique ou du phosphate acide de calcium), pour précipiter l'alumine de la dissolution d'aluminate de sodium (dans l'industrie de la cryolithe et de la bauxite), ainsi que dans la préparation d'un bain pour la dorure et le platinage. Enfin il a été proposé récemment pour le décreusage de la soie et le dégraissage de la laine. Un gramme de ce sel complètement décomposé par un acide donne environ 270 centimètres cubes de gaz acide carbonique, correspondant à 0 gr. 52.



La quantité de la soude produite actuellement (1870) en Europe est approximativement représentée par les chiffres suivants :

Grande-Bretagne.....	312,500,000	kilogr.
France.....	130,000,000	—
Zollverein.....	82,500,000	—
Autriche.....	17,500,000	—
Autres pays.....	50,000,000	—
	<hr/>	
	592,500,000	kilogr.

## EXTRACTION DE L'IODE ET DU BROME.

## EXTRACTION DE L'IODE.

L'iode se trouve dans l'eau de la mer et de là il passe dans les plantes à iode, les algues marines, par le traitement desquelles est préparée la plus grande partie de l'iode employé dans l'industrie. L'iode se rencontre aussi en grande quantité dans le salpêtre brut du Chili, ainsi que dans quelques eaux salées, dans celle de la saline de Sulza (Saxe-Weimar), par exemple. La présence de l'iode dans le régime minéral sous forme d'iodure de plomb et dans les phosphorites d'Amberg en Bavière et de Diez (sur la Lahn) dans le district prussien de Wiesbaden est sans aucune importance industrielle. Le siège principal de la fabrication de l'iode est à Glasgow en Écosse, où se trouvent douze fabriques ; en outre il existe deux fabriques en Irlande et deux autres en France (à Brest et à Cherbourg).

**Extraction de l'iode du kelp.** — Pour extraire l'iode des algues marines (voyez page 222), on incinère celles-ci et l'on traite la cendre obtenue (*kelp* ou *cendre de varechs*) de la manière suivante : le kelp cassé en petits morceaux est lessivé avec de l'eau, qui en dissout 60 à 70 0/0 et laisse un résidu de 30 à 40 0/0. La lessive (dont le poids spécifique est égal à 1,18 ou 1,203) contient des chlorures ; des sulfates et des carbonates alcalins, de l'iodure de potassium, du sulfure de potassium et des hyposulfites alcalins. En évaporant et en laissant refroidir la lessive, on en extrait successivement le sulfate de potassium, le chlorure de potassium et le sel marin. L'eau mère est mélangée avec de l'acide sulfurique étendu dans des vases à ouverts bords peu élevés ; un vif dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré se produit accompagné de la formation d'une épaisse écume de soufre, que l'on recueille, que l'on dessèche et qu'on livre au commerce. Lorsque les gaz se sont dégagés, on ajoute au liquide une nouvelle quantité d'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse (procédé de *Wollaston*) et l'on introduit le mélange dans un grand vase distillatoire en plomb C (fig. 113), d'où il se dégage de l'iode, qui se dépose dans les récipients d'argile B', B'', B''', sous forme d'une masse cristalline solide. Dans la grande fabrique d'iode de *Paterson* à Glasgow on emploie pour la distillation de l'iode une chaudière hémisphérique en

fonte d'environ 4 m. 30 de diamètre sur laquelle se trouve un couvercle de plomb avec deux chapiteaux de grès, qui conduisent la vapeur d'iode dans deux systèmes de récipients d'argile (composés chacun de 4 ou 5 pièces). A Cherbourg on extrait l'iode de la lessive en y faisant simplement passer un courant de chlore (procédé de *Baruel*). Dans cette dernière méthode l'iode est séparé de l'iodure de magnésium et remplacé par le chlore ( $MgI^2 + Cl^2 = MgCl^2 + I^2$ ). D'après une nouvelle méthode, on distille les iodures

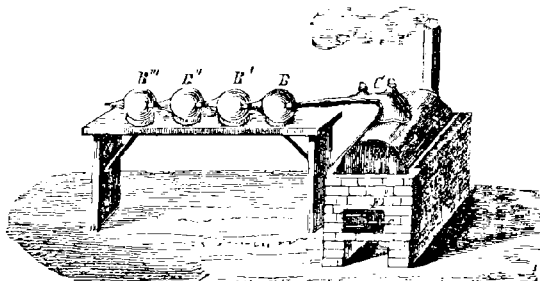


Fig. 113.

des métaux alcalins avec une dissolution de perchlorure de fer pour les séparer de leur iode, dans ce cas tout l'iode passe à la distillation ( $2NaI + F^2Cl^6 = 2I + 2NaCl + 2FeCl^2$ ). L'iode est très-peu soluble dans l'eau et il se précipite au fond du liquide sous forme d'une poudre noire.

Dans la séparation par le chlore il faut employer la quantité de chlore qui est exactement nécessaire pour la décomposition de l'iodure de magnésium ; si la quantité du chlore est trop petite, il ne se sépare pas d'iode ; dans le cas contraire il se forme du chlorure d'iode et du brome libre, qui tous les deux se dégagent sous forme de vapeur. L'iode précipité est séparé du liquide surnageant, puis mis à égoutter dans un vase d'argile percé de trous, et desséché complètement

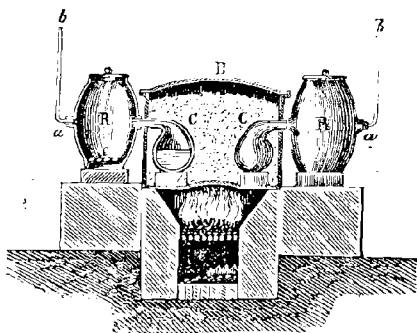


Fig. 114.

sur du papier buvard. Dans toutes ces opérations on doit éviter de se servir d'un métal. L'iode ainsi obtenu est purifié par sublimation. Pour cette opération on se sert de l'appareil représenté dans la figure 114 : cet appareil se compose de cornues de grès C, C placées dans un bain de sable B, qui est chauffé au moyen d'un foyer situé au-dessous.

Dans chacune de ces cornues on introduit environ 20 kilogr. d'iode, on les recouvre complètement avec du sable, afin que de l'iode ne se condense pas sur les parties supérieures et ne bouche pas le col des cornues, qui est en communication avec les récipients R, R dans lesquels l'iode se dépose à l'état cristallin. Les tubes *ab*, *ab*, qui se trouvent sur le côté des récipients, donnent issue aux vapeurs aqueuses qui se dégagent pendant la sublimation. 1 tonne de kelp donne 4 kilogr. 07 d'iode.

**Extraction de l'iode du charbon de varech.** — D'après la méthode proposée en 1862 par *E. C. Stanford* pour l'extraction de l'iode (voyez page 225), les varechs ne sont pas incinérés, mais soumis à une distillation avec de la vapeur surchauffée; à cette température la volatilisation de l'iode ne peut pas avoir lieu, et les produits goudronneux qui se dégagent, ainsi que les gaz combustibles qui les accompagnent, peuvent être utilisés. Le charbon de varech ainsi obtenu est, après son refroidissement, lessivé avec de l'eau et la dissolution des sels est traitée suivant le procédé que l'on connaît pour iode, pour chlorure de potassium, etc. Les produits volatils sont du gaz d'éclairage, de l'acide acétique, de l'ammoniaque, de l'huile minérale et de la paraffine. D'après la modification de la méthode précédente, proposée en 1866 par *Moride*, de Nantes, la solution obtenue par lixiviation du charbon de varech est évaporée dans des chaudières chauffées à la vapeur et l'on extrait du liquide du sulfate de potassium, du chlorure de potassium, etc. Après avoir mélangé l'eau mère avec du chlore ou de l'acide hypoazotique, on en extrait l'iode avec de la benzine (et non du benzol) dans un appareil qui est disposé de telle sorte que la benzine cède immédiatement l'iode à de la soude ou à de la potasse, après quoi elle exerce de nouveau son action dissolvante sur l'iode. Le liquide iodifère est traité pour iode à la manière ordinaire.

**Extraction de l'iode du salpêtre du Chili.** — Le *salpêtre brut du Chili* (qui suivant l'opinion émise par *Nöller* se serait formé aux dépens d'algues marines *iodifères*) contient constamment de 0,059 à 0,075 0/0 d'iode, dont la plus grande portion se trouve à l'état d'iodate de sodium et une petite quantité sous forme d'iodure de sodium et d'iodure de magnésium. Les eaux mères que l'on obtient dans le raffinage du salpêtre brut ou dans sa transformation en azotate de potassium, eaux mères qui contiennent 0,28 à 0,30 0/0 d'iode, sont traitées pour l'extraction de celui-ci par un courant d'acide sulfureux, jusqu'à ce que l'iode séparé commence à se redissoudre. Depuis quelque temps on préfère l'acide azoteux à l'acide sulfureux. L'iode séparé est desséché comme à l'ordinaire et purifié jusqu'à sublimation. L'iode qui se trouve encore contenu dans le liquide sous forme d'iodures métalliques est précipité à l'aide du chlore.

**Propriétés et usages de l'iode.** — L'iode ( $I = 127$ ; poids spécifique = 4,94) se présente sous forme d'un corps gris-noir, cristallin, d'un brillant métallique et analogue au graphite; lorsqu'on le chauffe, il se transforme en vapeurs, qui (d'après *Stas*) sont bleues à l'état saturé, et violettes lorsqu'elles sont étendues. Il fond à 115° cent. et entre en ébulli-

tion au-dessus de 200° cent. L'iode se dissout un peu dans l'eau, facilement dans l'alcool et dans l'éther, dans l'acide iodhydrique, dans l'iodure de potassium, dans le sulfure de carbone, le chloroforme, le benzol, dans une dissolution aqueuse d'acide sulfureux et dans une dissolution d'hyposulfite de sodium. Une solution d'iode mise en contact avec de l'amidon colore celui-ci en violet. La falsification de l'iode avec de la poudre de charbon ou du graphite peut être découverte en traitant la substance avec de l'alcool ou de l'hyposulfite de sodium, dans lequel l'iode doit être complètement soluble. On a quelquefois aussi cherché à augmenter le poids de l'iode en y ajoutant de l'eau. — On emploie l'iode en grande quantité dans la photographie, pour la préparation de l'iodure de mercure, de l'iodure de potassium et d'autres préparations d'iode <sup>1</sup>. Depuis quelque temps on s'en sert aussi pour la fabrication de quelques couleurs de gou-dron, telles que, par exemple, le violet et le vert à l'iode, ainsi que pour la préparation de la cyanine bleue, qui est constituée par la combinaison iodique d'un composé basique qui se forme aux dépens d'une base volatile, la lépidine. En 1869, il a été consommé pour la fabrication des couleurs environ 45,000 kilogr. d'iode ainsi répartis :

Allemagne du Nord.....	32,500 kilogr.
France, Angleterre et Suisse.....	12,500 —

La *production de l'iode* s'est élevée en 1869 à 172,650 kilogr. qui se répartissent de la manière suivante :

Écosse et Irlande.....	91,450 kilogr.
France.....	66,200 —
Tarapaca.....	15,000 —
	<hr/>
	172,650 kilogr.

#### EXTRACTION DU BROME.

**Préparation, propriétés et usages du brome.** — Le *brome* se trouve en petite quantité dans l'eau de la mer. 1 litre de cette eau renferme 0,061 de brome. Mais les eaux mères de plusieurs salines telles que, par exemple, celles de Schönebeck (près de Magdebourg), ainsi que les eaux mères provenant du traitement des sels de potasse de Stassfurt (particulièrement de la carnallite et de la kainite) sont assez riches en *brome*, pour que la préparation de ce corps paraisse rémunératrice. Pour éviter autant qu'il est possible que la pureté du brome ne soit pas altérée par du chlore, on mélange d'abord l'eau mère avec de l'acide sulfurique étendu, qui met en liberté de l'acide bromhydrique et de l'acide chlorhydrique ; sous l'influence de l'acide sulfurique, la température du liquide

<sup>1</sup> L'indication suivante peut donner une idée du grand usage que l'on fait de l'iode en photographie: une seule fabrique de Berlin prépare annuellement 15,000 kilogr. d'iodure de potassium (pour lesquels on emploie plus de 10,000 kilogr. d'iode).

s'élève jusqu'à 120° et l'acide chlorhydrique, plus volatil que l'acide bromhydrique, est séparé de celui-ci, qui reste dans le liquide. Par le refroidissement de ce dernier il se dépose encore des sulfates. Le liquide acide séparé des cristaux est distillé avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique. On emploie comme récipient deux flacons de *Woulff*, dont le premier reste vide, tandis que le deuxième contient une lessive de soude. Dans le premier se condensent de l'eau, un peu de brome, du bromoforme et du bromure de carbone, tandis que les vapeurs de brome se rendent dans le deuxième flacon, où elles se dissolvent en donnant naissance à du bromure et à du bromate de sodium. La lessive est évaporée à sec, le résidu est chauffé au rouge (afin de transformer le bromate de sodium en bromure de sodium) et distillé avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique; on obtient ainsi du brome pur, que l'on recueille et que l'on conserve sous l'acide sulfurique.

D'après un autre procédé indiqué par *Leisler* (et patenté en 1866 en Angleterre), on sépare le brome du liquide magnésifère (par exemple de l'eau mère provenant du traitement de la kainite, de la carnallite et de la tachydrite ou de l'eau de la mer Morte)<sup>1</sup>, au moyen du bichromate de potassium et d'un acide avec le concours de la chaleur, et l'on dirige le brome ainsi volatilisé dans un condensateur renfermant du fer métallique; il se forme du bromure de fer, à l'aide duquel on peut ensuite préparer avec facilité du brome pur ou une combinaison de brome. L'appareil employé par *Leisler* est un alambic dont la partie inférieure est en fer, tandis que la supérieure, le chapiteau, est en plomb ou en grès; cette dernière partie de l'appareil, qui est très-grande, a la forme d'un dôme ou d'une voûte et est munie d'un tube abducteur courbé en plomb ou en grès. Ce tube conduit dans un récipient de terre ayant à peu près la forme d'un flacon de *Woulff*, mais qui est disposé de manière à ce qu'on puisse en faire sortir le liquide qu'il renferme. L'alambic est rempli avec le liquide à traiter jusqu'au bord supérieur de la partie inférieure et il est ensuite chauffé à l'aide d'un fourneau ordinaire disposé au-dessous. Pendant que le liquide s'échauffe, on y ajoute une dissolution saturée froide de bichromate de potassium, ensuite on mélange bien le tout. Avant que le liquide ait atteint la température de 66° cent., on y ajoute 1 0/0 en volume d'acide chlorhydrique, qui a été préalablement étendu avec trois ou quatre fois son volume d'eau et l'on brasse de nouveau avec soin, de manière à ce que le tout soit bien mélangé. On met le chapiteau en place et, après avoir rempli le condensateur avec de la tournure de fer, dont les fragments en forme de spirale doivent être volumineux et aussi légers que possible, on fait communiquer entre eux le tube abducteur, le récipient et le condensateur et on lute toutes les jointures. Le feu doit être réglé de telle sorte que le contenu de l'alambic soit en ébullition tranquille et continue et

<sup>1</sup> D'après une analyse de *Larlet*, 1 litre d'eau de la mer Morte recueillie à 300 mètres de profondeur contient 7 gr. 093 (= 0,7 0/0) de brome.

qu'un courant de vapeur bien régulier s'échappe du condensateur, jusqu'à ce qu'il ne passe plus de brome. Le brome qui a distillé avec la vapeur se combine avec le fer contenu dans le condensateur ; le bromure de fer ainsi formé se dissout dans la petite quantité d'eau condensée dans cette portion de l'appareil et de celle-ci s'écoule dans un vase placé au-dessous. Aussitôt que le dégagement de brome a cessé, on ouvre l'alambic et l'on en retire le résidu liquide à l'aide d'un siphon ; on charge de nouveau l'appareil, on ajoute une nouvelle quantité de bichromate de potassium et d'acide chlorhydrique et l'on recommence la distillation. Le fer n'a besoin d'être renouvelé qu'après plusieurs opérations, parce que la quantité employée dans chaque opération n'est que peu considérable. Le bromure de fer obtenu est transformé d'après le procédé ordinaire en bromure de potassium ou en une autre combinaison de brome. Pour préparer le brome, le bromure de fer est chauffé dans des cornues appropriées avec du bichromate de potassium et un acide, et le brome qui passe à la distillation est condensé et recueilli. Pour faciliter le premier dégagement du brome, on peut introduire dans l'alambic des fragments de pierre réfractaire, de quartz ou d'autres substances analogues ; ou bien on fait passer à travers le liquide contenu dans l'appareil de l'air ou de la vapeur afin de hâter le passage des vapeurs dans le condensateur.

Le brome est le seul métalloïde liquide à la température ordinaire. Il se présente sous l'aspect d'un liquide qui est coloré en brun-rouge foncé lorsqu'on le considère en masse, et en rouge-hyacinthe lorsqu'il est vu en couches minces ; son odeur est forte, désagréable et analogue à celle du chlore. Lorsqu'on le respire, il agit comme le chlore, mais plus faiblement. Le brome est moins soluble dans l'eau que le chlore, sa solution aqueuse est rouge-jaune et comme l'eau de chlore elle se décompose à la lumière, décomposition qui a pour résultat de mettre de l'oxygène en liberté et de donner naissance à de l'acide bromhydrique. 100 parties d'eau de brome contiennent à 15° 3,226 parties de brome. Le brome forme avec l'eau à 0° un hydrate solide cristallisé. Le brome se dissout facilement dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, l'hydrogène sulfuré et l'acide bromhydrique. Il se dissout dans la solution aqueuse de l'acide sulfureux en se transformant en acide bromhydrique ( $\text{SO}^2 + \text{H}^2\text{O} + 2\text{Br} = \text{SO}^3 + 2\text{BrH}$ ) ; il bout à + 63°, en donnant naissance à des vapeurs rouge foncé. A — 7°,3 il se solidifie en une masse feuilletée, de couleur gris-plomb analogue au graphite. En présence de matières colorées le brome se comporte comme le chlore ; les substances organiques sont brunies par le brome.

Le brome est, comme on sait, employé comme l'iode (sous forme de bromure de potassium, de bromure d'ammonium, de bromure de cadmium et d'hypobromite de potassium) dans la photographie et la thérapeutique, et depuis quelque temps on en emploie aussi de grandes quantités (sous forme de bromure d'éthyle, de bromure d'amyle et de bromure de mé-

thyle) pour la fabrication de certaines couleurs de goudron (par exemple pour le bleu d'Hofmann et pour l'alizarine artificielle préparée avec l'antracène). — Comme désinfectant c'est aussi un corps important. Dans la préparation du ferricyanure de potassium le chlore peut, d'après *E. Reichardt* (1869), être remplacé avec succès par le brome. La préparation du brome en grand avec les eaux mères, de la carnallite, de la tachydrile et de la kainite a été effectuée pour la première fois à Stassfurt par *A. Frank* (en 1866).

La production du brome peut s'élever actuellement (1870) à 57,500 kilogr. ainsi répartis :

Stassfurt.....	20,000 kilogr.
France.....	5,000 —
Écosse.....	15,000 —
Amérique du Nord.....	17,500 —
	57,500 kilogr.

## SOUFRE.

Le soufre, qui avec la houille, le sel gemme et le fer constitue une des bases de l'industrie chimique actuelle, se rencontre fréquemment à l'état natif dans le gypse et dans les dépôts d'argile et de marne qui accompagnent ce minéral, dans les terrains secondaires et tertiaires, rarement en dépôts et en filons, dans les terrains schisteux et de transition, et en outre à la surface et au milieu des couches de lignite et de houille. Le soufre se trouve surtout sous forme de produit de sublimation volcanique, comme par exemple dans les solfatares des environs de Naples. Sous forme de filons et de dépôts il se rencontre avec une profusion sans exemple en Sicile, où presque toute l'Europe vient s'approvisionner de soufre ; on le trouve aussi en Égypte sur les côtes de la mer Rouge, notamment sur celles du golfe de Suez, dans les îles Ioniennes (principalement à Corfou), sur les bords du *Borax-lake* en Californie <sup>1</sup>, et sur le Popocatepetl (dans l'État mexicain de Puebla), où chaque année on recueille plus de 100,000 kilogr. de soufre. Les sources sulfureuses (par exemple l'eau d'Aix-la-Chapelle) laissent aussi déposer du soufre. Ce métalloïde se rencontre en outre combiné aux métaux sous forme de fer sulfuré ( $\text{FeS}^2$  avec 53,3 0/0 de soufre et quelquefois un peu de thallium dans la pyrite jaune et dans la pyrite blanche ou marcassite), de cuivre sulfuré, de galène, de blende, d'argent antimonié-sulfuré, etc., et combiné avec l'oxygène sous forme d'acide sulfurique dans l'anhydrite, le gypse, la kiésérite, la baryte sulfatée, la célestine, etc. <sup>2</sup>. La présence du soufre dans la nature à l'état

<sup>1</sup> Le soufre de la Californie ne se rencontre pas dans le commerce sous forme de canons, mais coulé dans des caisses de bois du poids de 100 kilogr.

<sup>2</sup> La richesse en soufre des minéraux sulfurifères est la suivante :

Fer sulfuré ( $\text{FeS}^2$ ).....	53,3 0/0
Cuivre pyriteux ( $\text{Fe}^2\text{Cu}^6\text{S}^6$ ).....	34,9

d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfureux n'a aucune importance pour l'industrie. La tentative heureuse faite par l'industrie moderne pour régénérer le soufre de certains résidus de fabrication (par exemple de la préparation de la potasse et de la soude) offre au contraire une importance considérable.

**Extraction du soufre volcanique.** — L'extraction du soufre volcanique s'effectue par *fusion* ou par *distillation*, suivant la nature de la matière brute et la richesse de celle-ci. Lorsque la matière brute est riche, la fusion est pratiquée dans des chaudières de fonte B (fig. 115), qui sont

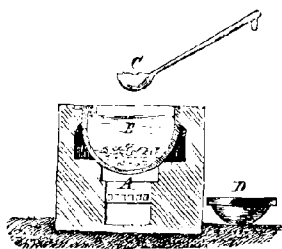


Fig. 115.

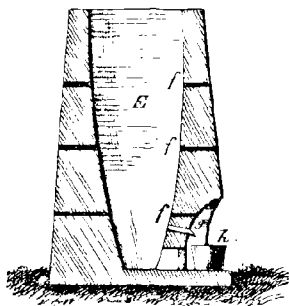


Fig. 116.

chauffées doucement au moyen d'un feu de charbon placé sur la grille A. Pendant la fusion la masse est brassée avec une lige de fer. Lorsque le soufre qui s'y trouve contenu est fondu, on retire la roche avec la cuiller C et ensuite on verse le soufre dans un baquet humecté avec de l'eau ou dans une chaudière de tôle D. Après le refroidissement, la masse de soufre est cassée en morceaux, puis emballée dans des tonneaux et livrée au commerce. Les roches épuisées, de même que les roches sulfurières pauvres, sont fondues en tas ou dans des *fourneaux à cuve* (fig. 116), et dans ce cas une partie du soufre lui-même sert de combustible. Dans l'ouvrage de ce fourneau on enflamme une petite quantité de soufre impur et l'on remplit peu à peu la cuve E avec de gros fragments de soufre terreux, qui ne tardent pas à s'enflammer à la surface et laissent échapper du

Fer sulfuré magnétique ( $\text{Fe}^7\text{S}^8$ , ou, d'après <i>Th. Peterson</i> ,	
FeS).....	39,5
Galène (PbS).....	13,45
Blende (ZnS).....	33,0
Kiésérite $\text{MgSO}^4 + \text{H}^2\text{O}$ .....	23,5
Anhydrite ( $\text{CaSO}^4$ ).....	23,5
Gypse ( $\text{CaSO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$ ).....	18,6
Houille (charbon à gaz notamment).....	1,0

La quantité de houille qui est employée annuellement à Londres pour la préparation du gaz d'éclairage contient 10,000,000 kilogr. de soufre correspondant à 30,625,000 kilogr. d'acide sulfurique.



soufre fondu. Les ouvertures *f, f, f* fournissent l'air nécessaire à la combustion d'une partie du soufre. Le soufre fondu, qui se rassemble dans la portion inférieure de la cuve, est recueilli par le canal *g* dans des vases de bois ou de tôle. La fusion du soufre en *meules* réussit beaucoup mieux que dans les fourneaux à cuve.

L'extraction du soufre par *distillation* dans un véritable appareil distillatoire (fig. 117), et non comme autrefois dans des vases de terre servant de cornue et de récipi-ent, est beaucoup plus rationnelle que la méthode précédente. A est une chaudière de fonte, qui, après avoir été remplie avec la matière brute, est fermée avec un couvercle de fer. Le mode de chauffage et la voie que doivent suivre les gaz de la combustion autour de la chaudière et de la chambre D (où la matière brute est chauffée

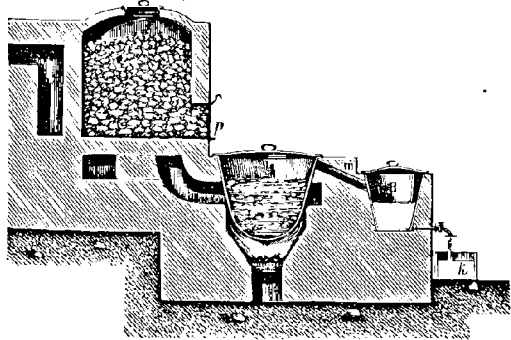


Fig. 117.

avant son introduction dans la chaudière) sont suffisamment expliqués par le dessin. Les vapeurs de soufre se dégagent par le tube de fer *m* dans le condensateur B, duquel le soufre liquide s'écoule dans le vase K. En ouvrant la porte à coulisse *p*, on fait arriver la matière brute contenue dans la chambre D, dans la chaudière distillatoire préalablement vidée. Depuis quelques années on extrait le soufre de ses minerais à l'aide de la vapeur d'eau à 130°, d'après le procédé proposé par *E. et P. Thomas*, par conséquent en se basant sur le principe appliqué par *M. Schaffner* à la purification du soufre brut régénéré des résidus de soude. Nous ne mentionnons qu'incidemment la tentative faite récemment pour obtenir le soufre de ses minerais par *extraction* avec du *sulfure de carbone* ou avec l'*essence de goudron de houille* à 0,88.

Le soufre obtenu par fusion est le *soufre brut*; *Mène*, en analysant des échantillons de soufre de Sicile, a obtenu les résultats suivants :

	1.	2.	3.	4.	5.
Soufre (soluble dans CS <sup>2</sup> ).....	90,1	96,2	91,3	90,0	88,7
Substance charbonneuse.....	1,0	0,5	0,7	1,1	1,0
Soufre (insoluble dans CS <sup>2</sup> ).....	2,0	—	1,5	1,1	1,7
Sable siliceux.....	2,3	1,5	3,3	2,8	5,5
Carbonate de calcium (quelquefois de la célestine).....	4,1	1,8	2,5	3,0	2,8
Perte.....	0,5	—	0,7	1,0	0,3

Les parties inférieures du pain de soufre brut contiennent souvent jusqu'à 25 0/0 de matières étrangères.

**Raffinage du soufre.** — Afin de débarrasser le soufre brut des matières terreuses, on le soumet au *raffinage* et on le livre au commerce soit sous forme de *soufre en canons*, soit sous forme d'une poudre fine ou *fleurs de soufre*.

*Appareil de Lamy.* — L'appareil employé pour le raffinage du soufre a été inventé par *Michel*, de Marseille, et perfectionné par *Lamy*; il se compose essentiellement d'un ou deux cylindres de fonte B (fig. 118), qui

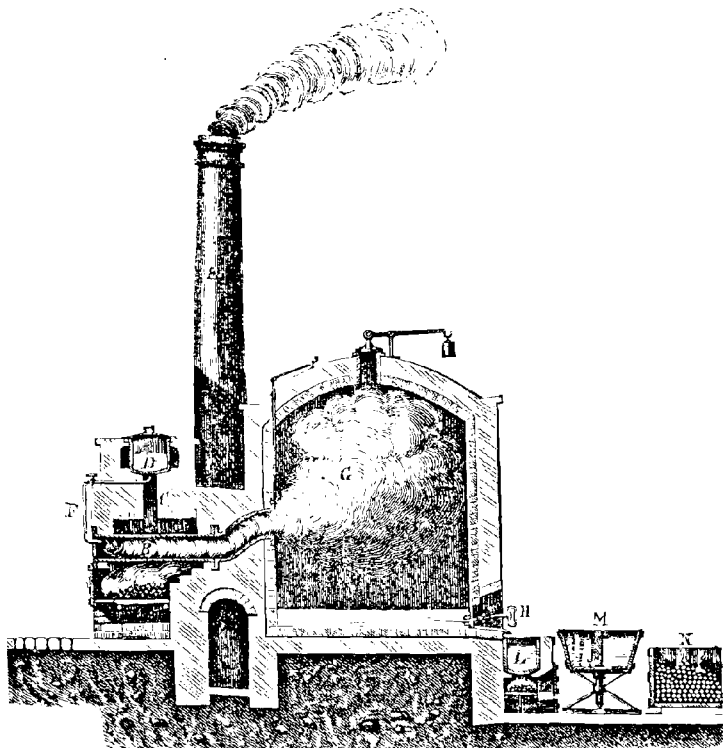


Fig. 118.

tiennent lieu de cornues, et d'une grande chambre G, qui sert de récipent. Le premier cylindre B est chauffé par le foyer situé au-dessous. La flamme contourne le cylindre et se dégage avec les gaz de la combustion par la cheminée E, après avoir abandonné par le carneau C une partie de sa chaleur à la chaudière D, dans laquelle le soufre éprouve une purification préliminaire, pour s'écouler ensuite par le tube F dans le cylindre B. Les cylindres débouchent dans la chambre voûtée qui est construite en briques. A une extrémité de la chambre se trouve une ouverture (non représentée dans la figure), qui en dedans est fermée par une porte de tôle

revêtue de plomb, et en dehors par des briques. A la partie inférieure se trouve un trou rond pratiqué dans une plaque de fonte et qui peut être fermé ou ouvert au moyen de la tige II. Le soufre qui s'écoule par II tombe dans la chaudière L, à côté de laquelle se trouve un baquet tournant M divisé en compartiments, dans lequel le soufre est moulé en canons; les canons de soufre sont rangés en N. Si l'on doit préparer du *soufre en canons*, on procède de la manière suivante: on charge chaque cylindre avec du soufre brut, on lute les obturateurs et l'on chauffe l'un des cylindres; dès que la distillation est à moitié achevée, on commence à chauffer le deuxième cylindre. Les gaz de la combustion des deux foyers élèvent la température de la chaudière D de manière à ce que le soufre fonde et se purifie, aussi bien par le dépôt des substances étrangères pesantes que par la volatilisation de l'eau qu'il renferme et par l'ascension des corps légers à sa surface. Aussitôt que la distillation dans le premier cylindre est achevée, on charge celui-ci de nouveau en y faisant couler par le tube F le contenu de la chaudière D. Chaque distillation dure quatre heures; avec les deux cylindres on obtient en vingt quatre heures, en six opérations, 1800 kilogr. de soufre. Comme la température de la chambre reste toujours au-dessus de 112°, le soufre se maintient liquide. Dès que la couche de soufre est devenue suffisamment épaisse, on fait écouler le liquide dans la petite chaudière L, d'où on le retire avec des moules en bois. Si l'on veut préparer des *fleurs de soufre*, le procédé est le même, seulement la température de la chambre ne doit pas dépasser 110° parce que sans cela le soufre fond. Afin d'obtenir cette température plus basse, on n'exécute dans l'espace de vingt-quatre heures que deux distillations à 150 kilogr. Aussitôt que la couche de fleurs de soufre qui se trouve au fond de la chambre a atteint une certaine hauteur, on ouvre la porte mentionnée précédemment et l'on retire les fleurs de soufre avec une pelle. Le procédé de *Lamy* a été beaucoup amélioré récemment (1854) par *Dujardin*.

Dans la distillation du soufre il se produit une perte de 11 à 20 0/0 provenant en grande partie de la combustion de ce métalloïde. Le résidu noir-gris qui se trouve dans la chaudière porte le nom de *scories de soufre*. Les fleurs de soufre que l'on rencontre dans le commerce contiennent toujours de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, dont la plus grande partie peut être enlevée par des lavages à l'eau.

**Autres matières employées pour l'extraction du soufre.** — Le soufre brut volcanique n'est pas la seule matière employée pour l'extraction du soufre; on extrait maintenant de grandes quantités de ce métalloïde de la manière suivante :

1° Préparation du soufre avec le *fer sulfuré*  $\text{FeS}^2$ . Ce minéral renferme, dans 100 parties, 46,7 parties de fer et 53,3 parties de soufre; par conséquent sa composition est telle, que si on lui enlève juste la moitié de son soufre, il reste du fer et du soufre combinés entre eux en proportion suffisante pour que par l'oxydation de cette combinaison il se forme du sul-

fate de fer. Le fer sulfuré peut donc perdre 26,63 parties de soufre, sans pour cela devenir impropre à la préparation du sulfate de fer. Cependant si l'on voulait expulser à l'aide de la chaleur la moitié du soufre contenu dans le fer sulfuré, il faudrait employer une température à laquelle le protosulfure de fer résultant de la décomposition entrerait en fusion, pénétrerait dans les cylindres d'argile employés pour la distillation et altérerait ceux-ci. C'est pourquoi on se contente de ne séparer que de 13 à 14 0/0 du soufre du fer sulfuré, et l'on obtient alors un résidu pulvérulent qui n'attaque pas les vases distillatoires.

Le procédé usité pour la préparation du soufre par *distillation* du fer sulfuré est le suivant : on chauffe le fer sulfuré dans des tubes coniques d'argile réfractaire A, A, qui, comme le montre la figure 119, sont disposés en pente au-dessus d'un foyer.

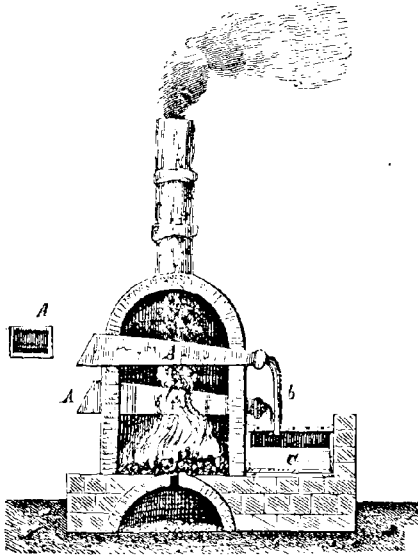


Fig. 119.

L'orifice inférieur est fermé avec un disque d'argile cuite percé de trous comme un crible; ce disque empêche le fer sulfuré de tomber, mais permet au soufre en fusion de sortir soit à l'état liquide, soit à l'état de vapeurs. A cette extrémité se trouve un tube d'argile *b*, par lequel le soufre arrive dans un récipient C contenant de l'eau. Les tubes coniques sont chargés avec du fer sulfuré en fragments grossiers, puis fermés avec des plaques d'argile lutées et ensuite chauffés. Le *soufre brut* qui se trouve dans le récipient est de couleur vert-gris et il est purifié en partie par fusion; le soufre ainsi obtenu est livré au commerce en fragments sous le nom de *soufre*

*fondue*. Afin de se débarrasser du sulfure d'arsenic qui altère sa pureté, on le soumet à la distillation. Le résidu de la purification du soufre brut est le *soufre cabalin*, qui est employé dans la médecine vétérinaire. Le soufre extrait du sulfure de fer doit sa couleur jaune-orange plus fréquemment au thallium qui s'y trouve mélangé qu'à l'arsenic. *Crookes* a trouvé dans un fer sulfuré d'Espagne jusqu'à 0,29 0/0 de thallium.

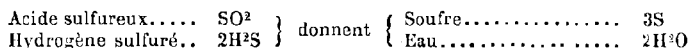
2° Préparation du soufre par *grillage* du *cuivre sulfuré*. Le soufre peut aussi être extrait des pyrites par *grillage*. Dans ce cas le soufre est un produit accessoire de l'extraction du cuivre. Dans le Hartz inférieur on préparait autrefois avec des minerais de cuivre sulfurés (ordinairement la pyrite de cuivre) le *soufre dit vierge*, qui était sous forme de gouttes

semblables à des stalactites, parce qu'on le faisait couler par une ouverture pratiquée sur le côté du tas. Maintenant encore on extrait le soufre par grillage du cuivre sulfuré à Agordo (Vénétie), à Wicklow en Irlande et à Mühlbach (Salzbourg), où on a produit en 1868 environ 100,000 kilogr. de soufre brut.

3° *Soufre produit accessoire de la fabrication du gaz de houille.* Dans la purification du gaz de houille on emploie pour la désulfuration un mélange d'oxyde de fer avec des corps poreux (par exemple de la sciure de bois) — le mélange de *Laming* — dans lequel il s'accumule une quantité de soufre pouvant s'élever à 40 0/0 ( $\text{Fe}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{S} = 2\text{FeO} + \text{H}^2\text{O} + \text{S}$ ). D'après la méthode brevetée de *Hills*, on grille le mélange dans un four particulier pour produire de l'acide sulfureux destiné à la préparation de l'acide sulfurique et de l'oxyde de fer, qui est employé de nouveau à la désulfuration du gaz. 1 tonne du mélange donne 1 tonne 1/4 d'acide sulfurique anglais. La quantité de la houille qui est employée annuellement à Londres pour la préparation du gaz d'éclairage, contient 10,000,000 de kilogr. de soufre correspondant à 30,605,000 kilogr. d'acide sulfurique anglais.

4° *Extraction du soufre des résidus de soude.* Les résidus provenant de la lixiviation de la soude brute obtenue par le procédé *Leblanc*, résidus qui se composent essentiellement de sulfure de calcium, fournissent de grandes quantités de soufre régénéré, lorsqu'on les soumet aux *procédés de régénération* (voyez page 326) imaginés par M. *Schaffner*, *Guckelberger* (et *L. Mond*) et *P. W. Hofmann*. Les résidus qui se produisent dans la fabrication de la potasse minérale (au moyen du sulfate de potassium, de la kainite et de la carnallite) sont également transformés en soufre (à Kalk près de Cologne et à Stassfurt)<sup>1</sup>.

5° *Préparation du soufre avec l'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique.* *Dumas* a observé que, lorsqu'on brûle du gaz hydrogène sulfuré et qu'on dirige dans une chambre maintenue humide l'acide sulfureux produit avec de l'hydrogène sulfuré, on peut obtenir presque tout le soufre.



Cette réaction, dans laquelle du reste presque la moitié du soufre se perd par suite de la formation d'acide pentathionique (qui cependant peut être transformé avec avantage en acide hyposulfureux), sert maintenant fréquemment de base pour extraire le soufre du gypse, du sulfate de ba

<sup>1</sup> La régénération du soufre des résidus de soude a déjà acquis une grande importance; ainsi, par exemple, la Compagnie autrichienne pour la production chimique et métallurgique d'Aussig (directeur *Max Schaffner*) livre annuellement au commerce 450,000 kilogr. de soufre en canons (provenant des résidus de soude). La *Rhenania*, dirigée par *Hasenclaver* à Aix-la-Chapelle, produit aussi de grandes quantités de soufre régénéré, et il en est de même à Manheim, à Ringkuhl près de Cassel, et dans la plupart des fabriques de soude anglaises.

ryum, des résidus de la fabrication de la soude. Le procédé usité dans tous les cas est le suivant : on transforme par le chauffage au rouge avec du charbon, le sulfate de baryum par exemple, en sulfure de baryum, on arrose celui-ci avec de l'acide chlorhydrique, pour obtenir d'une part du chlorure de baryum et d'autre part de l'hydrogène sulfuré, que l'on brûle en partie, et alors transforme en soufre, d'après la réaction précédente, l'hydrogène sulfuré non brûlé, ou bien que l'on dirige immédiatement dans de l'eau, où l'on amène en même temps de l'acide sulfureux obtenu par le grillage d'une pyrite <sup>1</sup>. Par une réaction analogue on obtient aussi du soufre comme *produit accessoire* important du *traitement du kelp* pour sels de potasse et soude. Dans la fabrique d'iode de *Patterson* à Glasgow, la quantité du *soufre (végétal) extrait du kelp* s'élève à 100,000 kilogr. D'après *E. Kopp*, on peut encore obtenir économiquement du soufre en brûlant incomplètement l'hydrogène sulfuré ( $H^2S + O = H^2O + S$ ).

6° *Préparation du soufre par l'acide sulfureux et le charbon.* Si l'on dirige un courant d'acide sulfureux sur des charbons ardents, ceux-ci brûlent en se transformant en acide carbonique et le soufre se sépare. On obtient de cette manière, lors du grillage de la blende, par exemple à Borbeck (près d'Essex), des quantités notables de soufre.

7° *Extraction du soufre de l'hydrogène sulfuré.* Le gaz hydrogène sulfuré se décompose en ses éléments lorsqu'on le fait passer dans des tubes chauffés au rouge.

**Propriétés et usages du soufre.** — Le soufre possède dans son état ordinaire une couleur jaune, qui à 100° devient plus foncée et disparaît presque entièrement à — 50° ; il peut être facilement pulvérisé, il a un poids spécifique qui varie de 1,98 à 2,06 ; à 115° il fond en un liquide jaune très-fluide, à 160° il commence à devenir plus épais et jaune-orange, à 220° il devient visqueux et rougeâtre, entre 240 et 260° il est très-visqueux et brun-rouge, au-dessus de 340° il redevient un peu plus fluide, jusqu'à ce que, sans perdre sa couleur foncée, il commence à entrer en ébullition à 240° et qu'il se transforme en vapeurs brun-rouge foncé. Si on refroidit subitement du soufre chauffé à 230° en le plongeant dans l'eau, on obtient un soufre mou et plastique qui dans cet état peut servir pour prendre l'empreinte de médailles et surtout d'objets gravés. Comme au bout de quelques jours il reprend sa dureté primitive, les empreintes qu'il fournit peuvent servir de matrices pour la confection de moules très-exacts. Lorsqu'on chauffe le soufre au contact de l'air, il brûle en se transformant en acide sulfureux. Il est insoluble dans l'eau, il ne se dissout qu'en petite quantité dans l'alcool absolu et dans l'éther, il est beaucoup plus facilement soluble dans les huiles grasses chaudes et dans les huiles volatiles (en donnant naissance à des *baumes de soufre*) et il se dis-

<sup>1</sup> La possibilité d'extraire aussi le soufre de l'hydrogène sulfuré en dirigeant ce gaz dans du perchlorure de fer a déjà été prise en considération par l'industrie et recommandée récemment (1862) par *Gossage*.

sout facilement dans le sulfure de carbone, l'essence de goudron de houille, le benzol et le chlorure de soufre <sup>1</sup>. Il se dissout en outre lorsqu'on le fait bouillir avec une lessive de soude ou de potasse, avec des dissolutions de sulfure de potassium ou de calcium, avec des dissolutions de certains sulfosels (par exemple la combinaison  $Sb^2S^3$ ,  $Na^2S$ , qui alors se transforme en  $Sb^2S^3$ ,  $Na^2S$ ) et enfin avec des sulfites alcalins, qui sont par ce fait convertis en hyposulfites.

On emploie le soufre pour la fabrication de l'acide sulfurique, pour la préparation de la poudre à tirer, des mélanges pyrotechniques et des mèches soufrées, pour le soufrage du houblon, du vin et de la vigne (dans la maladie du raisin)<sup>2</sup>, pour la préparation de l'acide sulfureux, des sulfites et des hyposulfites, du sulfure de carbone, du cinabre, de l'or musif et des autres sulfures métalliques, pour la préparation de l'outremer, pour sceller le fer dans la pierre, pour vulcaniser et durcir le caoutchouc et la gutta-percha, etc.

Comme on l'a fait remarquer plus haut, la plupart du soufre provient de la Sicile. L'exportation totale du soufre de ce pays s'est élevée aux chiffres suivants :

1853.....	90,000,000 kilogr.	1861.....	140,000,000 kilogr.
1854.....	105,000,000 —	1862.....	160,000,000 —
1855.....	100,000,000 —	1863.....	175,000,000 —
1856.....	125,000,000 —	1864.....	187,500,000 —
1857.....	120,000,000 —	1865.....	177,500,000 —
1858.....	150,000,000 —	1866.....	191,400,000 —
1859.....	145,000,000 —	1867.....	186,200,000 —
1860.....	125,000,000 —	1868.....	202,600,000 —

dont la valeur est estimée à 37 millions de livres.

La production du soufre en Europe s'élève (1870) à environ 330 millions de kilogr. ainsi répartis :

Italie.....	343,000,000 kilogr.
Espagne.....	4,000,000 —
<i>A Reporter.....</i>	<u>347,000,000 kilogr.</u>

<sup>1</sup> D'après *Cossa* (1868), 100 parties des liquides suivants dissolvent les quantités suivantes de soufre :

100 parties de sulfure de carbone à 15° C.	dissolvent	37,15 parties de soufre.
— — — à 38°	—	94,57 —
— — — à 48°,5	—	146,21 —
— de benzol..... à 26°	—	0,96 —
— — — à 71°	—	4,37 —
— d'éther..... à 23°,5	—	0,97 —
— de chloroforme..... à 22°	—	1,20 —
— d'aniline..... à 130°	—	85,27 —

D'après *Pelouze* (1869) :

100 pp. d'huile de goudron d'une densité de 0,88 à 130° cent. dissolvent 43,00 pp. de soufre.

<sup>2</sup> L'indication suivante fournie par *W. Sartorius von Walterhausen* (*Journal für Landwirtschaft von W. Henneberg*, 1863, t. VIII, p. 62) montre combien est grande la quantité du soufre employé pour le soufrage de la vigne : dans une année, 42,500,000 kilogr. environ de soufre de Sicile (par conséquent à peu près 20 ou 25 0/0 de la production totale) ont été consommés dans ce but tant en Sicile qu'en Italie, en France et en Espagne.

	<i>Report</i> .....	317,000,000 kilogr.
Autriche.....		2,100,000 —
Allemagne du Nord.....		775,000 —
Belgique.....		400,000 —
Autres États.....		350,000 —
		<hr/> 350,625,000 kilogr.

Dans ce calcul, le soufre régénéré n'est pas, on le comprend, pris en considération.

### ACIDE SULFUREUX ET ACIDE HYPOSULFUREUX.

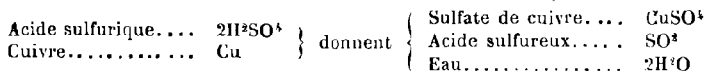
**Acide sulfureux.** — L'*acide sulfureux* ( $\text{SO}^2$ ) ou hydraté ( $\text{H}^2\text{SO}^3$ ) peut être préparé :

- Par oxydation du soufre ;
- Par réduction de l'acide sulfurique ;
- Par combinaison des deux procédés *a* et *b*.

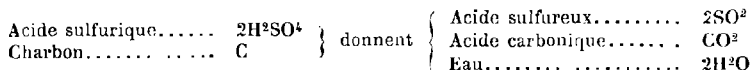
La préparation de l'acide sulfureux *par oxydation* du soufre a lieu :  $\alpha$  par combustion du soufre (soufre en canons ou fleurs de soufre) au contact de l'air ;  $\beta$  par grillage du fer sulfuré ou du cuivre sulfuré, ou du mélange de *Laming* des fabriques de gaz ;  $\gamma$ , par chauffage du peroxyde de manganèse avec de la poudre de soufre. La préparation de l'acide sulfureux *par grillage des sulfures métalliques* (fer sulfuré, cuivre pyriteux, blende, mattes cuivreuses, mattes de plomb, etc.) dans un but métallurgique est certainement la plus avantageuse et celle qui est pratiquée le plus en grand, notamment (depuis l'emploi des fours de *Gerstenhöfer*) pour la fabrication de l'acide sulfurique. Lorsque l'acide sulfureux doit être employé pour la conservation des aliments et des matières brutes destinées à la fabrication de ceux-ci, lorsqu'il doit servir, par exemple, pour le soufrage du houblon, du vin, etc., ce mode de préparation ne peut pas être appliqué, parce que l'acide sulfureux ainsi produit est toujours mélangé avec de l'acide arsénieux. La mixture de *Laming* des fabriques de gaz, qui est un mélange de peroxyde de fer avec d'autres corps dans lequel, lors de la purification du gaz, il s'accumule jusqu'à 40 0/0 de soufre, est régénéré par un grillage ; pendant cette opération il se forme des quantités colossales d'acide sulfureux, qui à Londres est employé à la fabrication de l'acide sulfurique. La préparation de l'acide sulfureux *par chauffage d'un oxyde métallique avec du soufre* ne peut être effectuée utilement que dans certaines conditions. On emploie du peroxyde de manganèse ou de l'oxyde de cuivre ; le premier donne à l'état d'acide sulfureux, suivant les proportions dans lesquelles les matières sont mélangées, la moitié seulement ou tout le soufre employé. On prépare aussi quelquefois l'acide sulfureux en chauffant le sulfate de fer avec du soufre ( $\text{FeSO}^4 + 2\text{S} = \text{FeS} + 2\text{SO}^2$ ). Le sulfate de zinc donne, lorsqu'on le chauffe de l'acide sulfureux et de l'oxygène ( $\text{ZnSO}^4 = \text{SO}^2 + \text{O} + \text{ZnO}$ ). La kiésérite ( $\text{MgSO}^4 + \text{H}^2\text{O}$ ) mélangée avec du charbon et chauffée abandonne tout son acide sulfurique à l'état d'acide sulfureux.



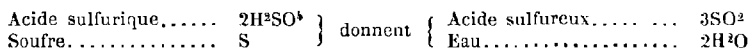
L'acide sulfureux est fréquemment préparé par *réduction de l'acide sulfurique*, mais dans la plupart des cas il n'est qu'un produit secondaire. On réduit l'acide sulfurique en le chauffant avec certains métaux, comme le cuivre, le mercure ou l'argent :



Il se forme aussi une petite quantité de sulfure de cuivre. Dans le cas où il n'y a pas d'inconvénient à ce que la pureté de l'acide sulfureux soit altérée par de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, on réduit l'acide sulfurique par de la poussière de charbon, des copeaux ou de la sciure de bois, etc.



Comme dans cette opération l'acide sulfurique et le bois finissent par se transformer entièrement en acide sulfureux, acide carbonique et eau, le dégagement gazeux peut avoir lieu sans interruption, si de temps en temps on ajoute tantôt de nouveau bois, tantôt de nouvel acide sulfurique. Les vapeurs d'acide sulfurique se transforment, lorsqu'elles sont surchauffées, en acide sulfureux et en oxygène ( $\text{H}^2\text{SO}^4 = \text{SO}^2 + \text{O} + \text{H}^2\text{O}$ ). La *réduction de l'acide sulfurique par le soufre* doit être considérée comme un procédé combiné de la préparation de l'acide sulfureux par oxydation et par réduction :



Cependant la réaction est très-vive et difficile à régler, parce que le soufre fond à une température qui est beaucoup plus basse que celle à laquelle la réaction se produit. En outre, il passe fréquemment avec l'acide sulfureux de la vapeur de soufre, qui se solidifie dans les tubes abducteurs et les bouche.

Pour préparer l'acide sulfureux par réduction de l'acide sulfurique à l'aide du cuivre, du charbon, etc., on se sert souvent de l'appareil représenté par la figure 120, dans lequel A est

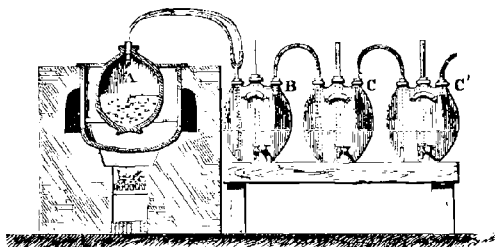


Fig. 120.

un ballon de verre ou de grès contenant de l'acide sulfurique concentré et le corps réducteur ; sous l'influence de la chaleur, l'acide sulfureux se

dégage et passe, à l'aide d'un tube de plomb, dans plusieurs bonbonnes, B, C, C' contenant de l'eau ou des solutions alcalines, suivant que l'on veut préparer une solution d'acide sulfureux ou des sulfites alcalins. Lorsque les liquides sont saturés d'acide sulfureux, on les soutire à l'aide de robinets. La première bonbonne B peut servir à épurer le gaz, si on a soin de la laisser vide.

À la température ordinaire l'acide sulfureux est un gaz incolore, d'une odeur piquante et d'un poids spécifique de 2,21. Il se dissout dans l'eau en proportions considérables (1 volume d'eau absorbe à 18° 44 volumes du gaz). Dans l'esprit-de-vin il se dissout en plus grande quantité que dans l'eau. En présence de l'eau, tous les degrés élevés d'oxydation de l'azote décomposent l'acide sulfureux et le transforment en acide sulfurique, tandis qu'eux-mêmes sont réduits en azote. Le chlore change également l'acide sulfureux humide en acide sulfurique ; l'iode se comporte de la même manière. Lorsqu'on le met en contact avec de l'hydrogène sulfuré, du soufre se sépare.

Les applications industrielles de l'acide sulfureux sont aussi importantes que variées : cet acide sert pour la fabrication de l'acide sulfurique, dans la fabrication du papier comme antichlore, pour la fabrication des préparations de garance de *E. Kopp*, pour la préparation de l'hyposulfite de sodium et depuis quelque temps pour la fabrication du sulfate d'ammonium de l'urine (le sulfite d'ammonium qui prend naissance se transforme peu à peu au contact de l'air en sulfate), etc. ; pour la désagrégation des schistes alumineux destinés à la fabrication de l'alun (brevet de *Laminne*) ; pour l'extraction du cuivre de certains minerais ; pour la conservation des fruits confits, du vin, du houblon, des légumes comprimés, de la viande, du sirop de dextrine, des jus sucrés dans la fabrication du sucre de betteraves et de canne ; pour la préparation des moûts de pommes de terre et de maïs destinés à la fabrication de l'alcool, pour le blanchiment des substances animales (soie, laine, éponges, plumes, colle, cordes de boyaux, colle de poisson), qui ne sont pas décolorées par le chlore, mais colorées en jaune, des objets d'osier, des tissus de paille, de la gomme arabique, etc. Le blanchiment par l'acide sulfureux se produit de deux manières essentiellement différentes : dans la plupart des cas, la couleur est simplement masquée, mais dans quelques cas peu nombreux, il se produit une destruction véritable de la matière colorante. Les pigments de la plupart des fleurs, des fruits, etc. bleus et rouges forment avec l'acide sulfureux des combinaisons incolores, mais la couleur n'est pas détruite. Une rose blanchie par l'acide sulfureux reprend sa couleur rouge primitive lorsqu'on l'humecte avec de l'acide sulfurique étendu. Les matières colorantes des fleurs jaunes se comportent d'une manière indifférente en présence de l'acide sulfureux et ne sont pas blanchies par cet acide. Plusieurs couleurs, comme le bleu d'indigo, le carmin et la matière colorante jaune de la soie ne sont pas immédiatement blanchies par l'acide sulfureux, mais le blanchiment a lieu plus tard, parce que sous

l'influence de la lumière, l'oxygène mélangé avec l'acide, c'est-à-dire à l'état d'ozone, produit la destruction des couleurs indiquées. Dans ces derniers temps on a aussi utilisé la propriété que possède l'acide sulfureux de s'emparer de l'oxygène pour éteindre le feu.

**Sulfite de calcium.** — Le *sulfite de calcium* (sulfite neutre de calcium)  $\text{SCa}^2\text{O}^3 + \text{H}^2\text{O}$  (contenant 41 0/0 d'acide sulfureux) est digne d'attirer l'attention, parce que dans cette combinaison l'acide sulfureux peut être livré au commerce sous une forme qui permet de le conserver, de le transporter facilement et qui est en même temps peu coûteuse. Lorsqu'on veut l'employer, on met en liberté l'acide sulfureux avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. — Le *sulfite de baryum* doit peut-être être préféré au sulfite de calcium.

**Hyposulfite de sodium.** — L'*hyposulfite de sodium* (dithionate de sodium)  $\text{S}^2\text{Na}^2\text{O}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$ , qui depuis quelque temps est employé à des usages variés, dans la photographie, dans la métallurgie (d'après *Patena*) pour dissoudre le chlorure d'argent des minerais d'argent grillés avec le sel marin et (d'après *Stromeyer*) dans l'extraction hydrométallurgique du cuivre, dans l'impression des indiennes comme mordant, comme anti-chlore dans la fabrication du papier, etc., peut être préparé de différentes manières. D'après *Anthou*, on mélange 4 parties de sulfate de sodium calciné avec 1 partie ou 1 partie 1/4 de poudre de charbon de bois, on humecte le mélange et on l'expose pendant 6 à 8 heures à la chaleur rouge dans un creuset ou dans un vase de fer. On divise la masse, on l'humecte avec de l'eau et on l'expose en couches minces à l'action de l'acide sulfureux. On fait évaporer et cristalliser la solution aqueuse filtrée. D'après la méthode de *E. Kopp* (qui a été perfectionnée par *M. Schaffner* à Aussig) on prépare d'abord de l'hyposulfite de calcium en faisant agir l'acide sulfureux sur le sulfure de calcium résidu de la lixiviation de la soude brute (voyez page 324), et l'on décompose le sel de chaux ainsi obtenu par une dissolution de sulfate de sodium, du sulfate de calcium se précipite et de l'hyposulfite de sodium reste en dissolution. Depuis quelque temps on transforme en hyposulfite de sodium, par ébullition avec une lessive de soude, l'acide pentathionique ( $\text{S}^5\text{O}^5, \text{H}^2\text{O}$ ), qui se forme en grande quantité lorsqu'on fait agir l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfureux pour préparer du soufre (voyez page 349) ( $2\text{S}^5\text{O}^5, \text{H}^2\text{O} + 3\text{H}^2\text{O} = 5\text{S}^2\text{O}^2, \text{H}^2\text{O}$ ).

L'hyposulfite de sodium possède une propriété très-importante au point de vue industriel : il forme avec l'oxyde d'argent un sel double facilement soluble (hyposulfite d'argent et de sodium) et il dissout par conséquent avec facilité des combinaisons d'argent, telles que l'iode et le chlorure, d'où son emploi dans le daguerréotype et la photographie et pour l'extraction hydrométallurgique de l'argent. L'hyposulfite de sodium dissout l'iode en grande quantité ; c'est sur cette propriété que repose son emploi dans la chlorométrie et surtout dans les procédés iodométriques, dont quelques-uns offrent aussi de l'importance au point de vue industriel. Une dissolution d'hyposulfite de sodium mélangé avec du sulfite de sodium dissout la

malachite et l'azurite sous forme d'hyposulfite de protoxyde de cuivre et de sodium ; cette propriété a été appliquée par *Stromeyer* à l'extraction hydrométallurgique du cuivre. Enfin on se sert aussi de l'hyposulfite de sodium pour la préparation du cinabre d'antimoine, du vert d'aniline ou vert à l'aldéhyde (éméraldine). On a proposé l'hyposulfite de plomb et la combinaison de cuivre pour composer la pâte d'allumettes sans phosphore. On emploie en grand l'hyposulfite de sodium à la place de la soude pour le blanchissage du linge. La propriété que possède l'hyposulfite de sodium de fondre dans son eau de cristallisation à une température relativement peu élevée et, après le refroidissement, de se solidifier de nouveau, a été utilisée par *H. Fleck* pour fermer les tubes détonants que l'on emploie dans le tirage des mines sous l'eau. L'indication suivante montre combien est grande la quantité de l'hyposulfite de sodium consommé : une fabrique de produits chimiques (la *Rhenania*, près d'Aix-la-Chapelle) prépare annuellement 100,000 kilogr. de ce sel. La fabrique dirigée par *Schaffner* à Aussig produit maintenant jusqu'à 300,000 kilogr.

#### FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

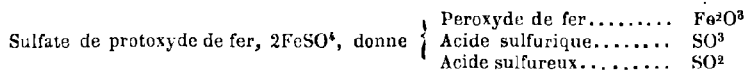
(L'acide sulfurique  $H^2SO^4$  avec le poids atomique 196 se compose pour 100 parties de 81 parties d'acide sulfurique anhydre et de 18,5 parties d'eau. Poids atomique industriel = 106.)

On distingue dans la fabrication et dans le commerce deux sortes d'acide sulfurique :

A. *L'acide sulfurique fumant* ou de *Nordhausen* (huile de vitriol), que l'on obtient en distillant le sulfate de protoxyde de fer, ou le bisulfate de sodium ou le sulfate de peroxyde de fer, ou bien en décomposant le sel de Glauber par l'acide borique pour la fabrication du borax ;

B. *L'acide sulfurique anglais* ou *ordinaire*, que l'on prépare en oxydant l'acide sulfureux par l'acide azotique, ou bien, quoique très-rarement, que l'on sépare des sulfates naturels, comme le gypse, par exemple.

A. **Acide sulfurique fumant.** — Tous les sulfates, à l'exception des sulfates alcalins et alcalino-terreux, sont décomposés au rouge. Par conséquent tous les sulfates, excepté ceux que l'on vient de nommer, pourraient être employés à la fabrication de l'acide sulfurique fumant. A cause de son bas prix on donne la préférence au sulfate de protoxyde de fer pour la préparation de l'huile de vitriol. Ce sel se décompose au rouge en peroxyde de fer, acide sulfurique et acide sulfureux :



On obtiendrait de l'acide sulfurique anhydre par la calcination du sulfate de protoxyde de fer, s'il était possible de déshydrater celui-ci complètement. Il reste toujours de l'eau et l'on obtient pour cette raison

l'acide sulfurique dit *fumant*, qui est un mélange à proportions variables d'acide sulfurique anhydre et d'acide sulfurique anglais ( $H^2SO^4$ ).

La préparation de l'acide sulfurique fumant s'effectue de la manière suivante : la solution de sulfate de fer ou eau mère de vitriol est évaporée à sec et déshydratée le plus possible dans des chaudières. La masse saline sèche et fondue (*Pierre de vitriol*) est ensuite traitée dans le fourneau à calciner (fig. 121) ; ce fourneau est un fourneau de galère, dans lequel

le chauffage s'effectue sur deux séries de cornues en terre réfractaire A dont les cols sont disposés dans la maçonnerie de telle sorte que les orifices des récipients B, B' puissent y être introduits commodément et lutés. Lorsque les cornues (chacune d'elles renferme 1 kilogr. 250 de la masse) ont été chargées, on commence à chauffer; l'acide sulfureux contenant de l'acide sulfurique hydraté qui passe d'abord n'est pas ordinairement recueilli. Mais lorsque des nuages blancs d'acide sulfurique anhydre commencent à se montrer, on place les récipients,

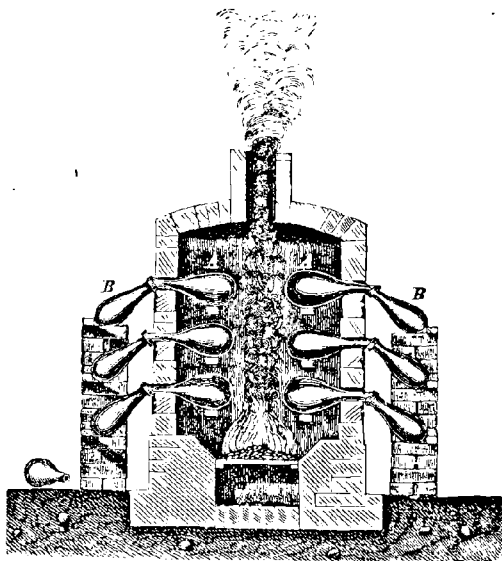


Fig. 121.

qui renferment environ 30 grammes d'eau et l'on commence la distillation après avoir luté les joints avec du mastic. Au bout de 24 ou 36 heures la distillation est terminée. Les cornues sont remplies de nouveau, et lorsque la distillation commence, on remet en place les mêmes récipients avec l'acide déjà distillé. Après quatre distillations l'huile de vitriol a le degré de concentration voulu. Le résidu contenu dans les cornues est du peroxyde de fer rouge renfermant encore un peu d'acide sulfurique (colcothar, caput mortuum vitrioli, rouge de Paris). La quantité de l'acide sulfurique ainsi obtenu est égale à 45 ou 50 0/0 du poids du sulfate de fer déshydraté<sup>1</sup>. Il est beaucoup plus convenable de distiller le *sulfate de peroxyde de fer* préparé avec du colcothar et de l'acide sulfurique anglais ; le peroxyde de fer qui reste dans la cornue peut dans ce cas toujours servir pour une nouvelle opération. Fréquemment aussi on introduit dans le récipient de l'a-

<sup>1</sup> A Davidsthal, en Bohême, on obtient en 36 heures avec 700 kilogr. de pierre de vitriol (sulfate de fer fondu) 275 kilogr. d'acide sulfurique fumant.

cide sulfurique anglais et l'on fait passer dans celui-ci un courant d'acide sulfurique anhydre que l'on obtient en calcinant du sulfate de fer complètement déshydraté ou mieux en chauffant du sulfate de peroxyde de fer. Le *bisulfate de sodium* ( $\text{NaHSO}_4$ ), résidu de la préparation de l'acide azotique avec le salpêtre du Chili, est maintenant employé dans diverses localités pour la fabrication de l'acide sulfurique fumant. En distillant ce sel, il reste du sulfate de sodium neutre et une partie de l'eau, tandis qu'il passe un mélange d'acide sulfurique anhydre et d'acide sulfurique anglais. En France on a aussi commencé à combiner la fabrication de l'acide sulfurique fumant avec celle du borax. Dans ce but on distille un mélange de *sel de Glauber* calciné et d'*acide borique* et l'on dirige les vapeurs d'acide sulfurique anhydre qui se dégagent dans de l'acide sulfurique anglais. L'acide sulfurique fumant a une consistance oléagineuse, une couleur jaune brunâtre ou brun foncé et une odeur piquante d'acide sulfureux. A l'air, il répand des vapeurs ; lorsqu'on le chauffe, il donne des vapeurs d'acide sulfurique anhydre. Son poids spécifique = 1,86 à 1,92. On l'emploie presque exclusivement pour dissoudre l'indigo. 4 parties d'acide sulfurique fumant dissolvent une partie d'indigo tandis que 8 parties d'acide sulfurique anglais sont nécessaires pour cela.

**B. Acide sulfurique anglais.** — L'*acide sulfurique anglais* ou *ordinaire* ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), à son degré de concentration le plus élevé, se compose, pour 100 parties, de 81,5 parties d'acide sulfurique et de 18,5 parties d'eau. La préparation en grand date de l'année 1746, année dans laquelle le Dr *Roe-buck*, de Birmingham, construisit la première chambre de plomb à Preston-Pans en Écosse.

Dans le procédé de fabrication de l'acide sulfurique, qui consiste à mettre en contact avec les précautions nécessaires de l'acide sulfureux et de l'acide azotique ou de l'acide azoteux, on peut, d'après les expériences publiées par *R. Weber* (1866) et *Winkler* (1867), considérer comme certain que la réaction a lieu de la manière suivante. L'oxydation de l'acide sulfureux dans la chambre de plomb, sous l'influence de la vapeur d'eau, se produit surtout par l'action de l'oxygène de l'acide azoteux, qui alors se transforme en bioxyde d'azote. Le dernier acide produit l'oxydation aussitôt qu'il est absorbé par l'eau en excès. Sa dissolution a lieu de la manière suivante : l'eau absorbe sans lui faire subir d'altération l'acide azoteux libre répandu dans la chambre de plomb ou bien elle décompose l'acide hypoazotique. La décomposition de l'acide azotique produit s'effectue principalement sous l'influence de l'acide sulfurique déjà formé. L'eau dispose ici à la formation de l'acide sulfurique de la même manière que dans les autres réductions produites par l'acide sulfureux. En présence de l'air atmosphérique, le bioxyde d'azote est converti en acide hypoazotique ou en acide azoteux. L'acide hypoazotique est ultérieurement décomposé et, en faisant arriver de l'acide sulfureux sous forme d'un courant continu, la formation de l'acide sulfurique a lieu sans interruption. Dans ces circonstances, l'acide azoteux au contact de l'acide sulfu-

reux et d'un excès d'eau donne facilement lieu à la formation de protoxyde d'azote, ce qui produit une perte en oxydes d'azote qui pourraient être utilisés. Les cristaux qui se forment quelquefois, les *cristaux des chambres de plomb*, et qui d'après *R. Weber* ont pour composition  $H^2SO^4 + Az^2O^3, SO^3$ , ne se produisent que lorsque, l'opération n'étant pas bien dirigée, l'eau vient à manquer.

**Nouveau procédé de fabrication de l'acide sulfurique.** — La méthode actuelle de fabrication de l'acide sulfurique a été imaginée en 1774 par un imprimeur sur tissus de Rouen et perfectionnée par *Chaptal*. L'appareil partout usité aujourd'hui se compose de quatre parties essentielles : 1° un foyer F (fig. 122) dans lequel on produit de l'acide

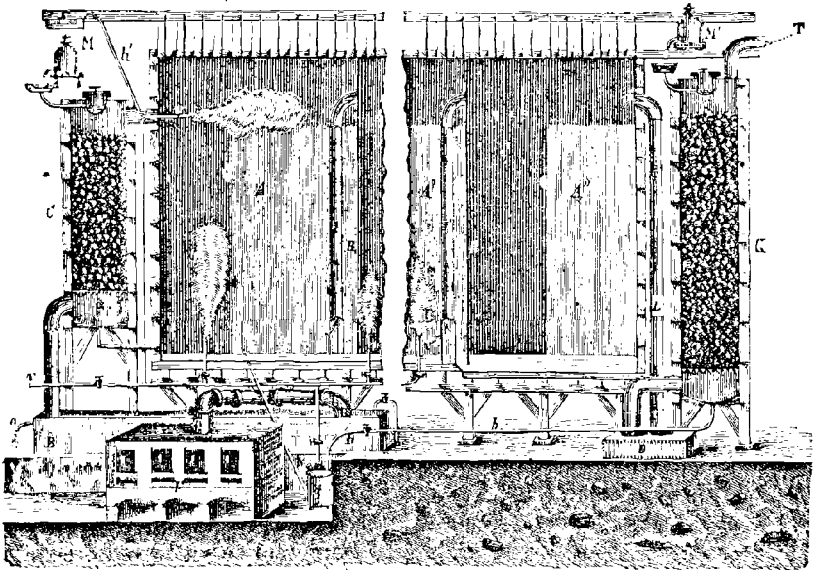


Fig. 122.

sulfureux en brûlant du soufre ou en grillant de la pyrite de fer ; l'acide sulfureux se dégage par le tuyau T en entraînant l'acide nitrique et les produits nitreux qui au moyen d'appareils spéciaux prennent aussi naissance dans le foyer F<sup>1</sup> ; 2° un appareil rempli de morceaux de coke, dans lequel circule de haut en bas un courant d'acide sulfurique nitreux ; 3° une série de chambres en plomb (chambres de plomb) A, A', A'', dans lesquelles a lieu la formation de l'acide sulfurique sous l'influence de vapeurs aqueuses (vapeurs à une haute pression), et enfin 4° un plus grand appareil

<sup>1</sup> Pour la transformation de 1 kilogr. de soufre en acide sulfurique on emploie les quantités d'air suivantes, lorsque le soufre est à l'état :

de soufre libre.....	5 275 litres d'air (avec 4 220 litres d'azote),
de pyrite.....	6 595 — (avec 5 276 —

à coke K (appareil condensateur de *Gay-Lussac*), où circule de haut en bas un courant d'acide sulfurique à 66° B. (= un poids spécifique de 1,84) et qui est destiné à enlever aux gaz provenant de la dernière chambre, avant qu'ils arrivent à l'air libre, l'acide hypoazotique et l'acide azoteux (mais non le bioxyde d'azote, comme on le croyait avant les recherches de *Winkler*). Le foyer dans lequel s'effectue la combustion du soufre offre la disposition suivante (fig. 123). Sur des murs de briques reliés entre eux

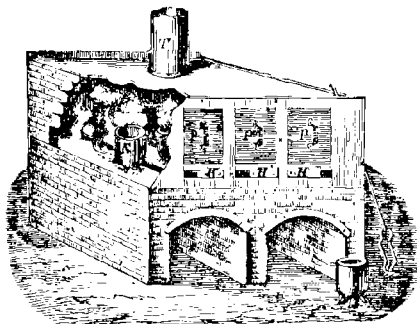


Fig. 123.

par des arcades, se trouve scellée à 80 centimètres du sol environ une plaque de fonte épaisse, légèrement inclinée en avant. Sur cette plaque reposent les murs latéraux, tandis que l'arrière du fourneau, ainsi que son plafond, sont formés comme la sole par des plaques de fonte. La partie antérieure du fourneau est également formée par une plaque de fonte percée d'un certain nombre (3 ou 6) de larges ouvertures P, P', P'', qui sont fermées par des portes en fonte munies d'un manche en bois. A l'intérieur, sur la plaque de fonte qui forme la sole, sont ajustées des bandes de fer longitudinales de 10 cent. de hauteur environ, qui divisent la sole en autant de compartiments qu'il y a d'ouvertures au fourneau. En H, H' et H'' sont pratiqués de petits trous communiquant avec l'air extérieur. Enfin dans la plaque formant le plafond s'adapte un large tuyau destiné au départ des vapeurs et des gaz formés dans le fourneau. Pour mettre le fourneau en activité, l'ouvrier introduit dans chaque compartiment environ 50 kilogr. de soufre concassé, puis il en allume la surface; le tirage par les trous H, H' est réglé de manière à ce que le soufre ne se transforme qu'en acide sulfureux et ne distille pas; si ce dernier cas se produisait, l'acide sulfurique formé serait trouble et laiteux <sup>1</sup>. Le four à

<sup>1</sup> D'après la théorie, il ne doit pas entrer dans le four à soufre plus de 3 molécules d'oxygène par chaque molécule de soufre, 2 pour former de l'acide sulfureux et la troisième pour transformer ce dernier en acide sulfurique; en d'autres termes, 1 kilogr. de soufre emploie 1500 gr. = 1055 litres d'oxygène = 5275 litres d'air (qui contiennent 4220 litres d'azote). Pour approcher le plus près possible de cette limite, on a proposé différents moyens. Ainsi, on emploie dans quelques fabriques pour régler l'entrée de l'air un anémomètre, celui de *Combes* surtout, qui au moyen d'un tube est mis en communication avec le fourneau à soufre, de manière à ce que tout l'air qui arrive dans le four soit obligé de passer sur l'anémomètre. En Belgique, on se sert quelquefois de la méthode proposée par *Stas*, méthode d'après laquelle on fait arriver d'une part l'air qui est seulement nécessaire pour la combustion du soufre et, d'autre part, la quantité d'air, exactement mesurée au moyen d'un tube muni de tiroirs, qui est nécessaire pour la conversion de l'acide sulfureux en acide sulfurique. Ce procédé peut aussi être employé; l'air qui sort des chambres ne doit pas contenir plus de 2 à 3 0/0 d'oxygène. En surveil-



soufre n'a pas seulement pour objet de fournir de l'acide sulfureux, il doit en outre produire en même temps que l'acide sulfureux des vapeurs nitreuses. Dans ce but, au milieu même du soufre fondu, on introduit dans chaque compartiment au moyen d'une pince à creuset un creuset N muni de pieds, qui contient un mélange d'azotate de sodium et d'acide sulfurique à 52° B. (= un poids spécifique de 1,56) <sup>1</sup>. Sous l'influence de la chaleur développée par la combustion du soufre, il se dégage de ce mélange de l'acide hypoazotique et de l'acide azotique, qui avec l'acide sulfureux s'échappent par le tuyau de fonte T. Celui-ci passe d'abord à travers un réfrigérant en bois B rempli d'eau froide, afin d'abaisser la température des vapeurs, et amène ensuite ces vapeurs dans la partie inférieure a de l'appareil condensateur c imaginé par *Goy-Lussac* et qui porte le nom de *dénitrificateur*. La figure 124 montre la disposition de cet appareil. Au-dessus de la partie vide de l'appareil, qui est formé de plaques de plomb ou de grès, se trouve une grille de fer G enrobé de plomb, au-dessous de laquelle les vapeurs arrivent par M. Au-dessus de la grille s'élève la colonne de coke, sur laquelle, comme il a déjà été dit, coule l'acide sulfurique nitreux provenant de la condensation des derniers produits des chambres. Cet acide sous l'influence de la pression de la vapeur arrive, comme dans un monte-jus, du vase S dans le flacon de Mariotte V, puis il arrive par T sur une sorte de trémie mobile et de là il pénètre par T' dans la colonne de coke, mais seulement après avoir passé par une espèce de poche fermée à la partie supérieure par un couvercle AF formant fermeture hydraulique, et terminée inférieurement par une pomme d'arrosoir qui laisse écouler l'acide sur le coke sous forme d'une pluie fine. Comme cet acide arrive en contact intime de gaz encore chauds, il abandonne toutes ses combinaisons nitreuses sous forme de vapeurs, qui se mélangent avec les gaz et arrivent par l'ouverture m (fig. 122), dans les chambres de plomb. L'acide dénitrifié s'écoule par le tube t dans le réservoir.

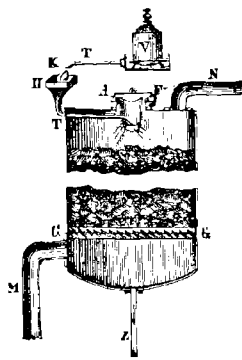


Fig. 124.

C'est dans les chambres de plomb que s'effectue la formation de l'acide sulfurique. Souvent il n'y a qu'une seule chambre qui, comme dans la figure 122, est divisée en trois compartiments par deux rideaux en plomb R, R', dont la partie inférieure plonge dans l'acide sulfurique, qui recouvre le sol de la chambre. La communication entre les compartiments a lieu, comme le montre le dessin, au moyen de tubes. Les tubes v, v', et

lant avec soin le fourneau à soufre, le fabricant est parvenu à obtenir avec 100 kilogr. de soufre du commerce 206 kilogr. d'acide sulfurique d'un poids spécifique de 1,843, tandis qu'avec la méthode ordinaire on obtient rarement plus de 280 à 290 kilogr.

<sup>1</sup> Pour 100 parties de soufre, on prend environ 6 ou tout au plus 8 parties d'azotate de sodium (ou une quantité correspondante d'acide azotique).

v", amènent dans la chambre des courants de vapeur, qui mélangent les gaz et amènent l'eau nécessaire pour la formation de l'acide sulfurique. Dans le compartiment moyen, le plus grand de tous, se forme la majeure partie de l'acide sulfurique, qui se précipite sur les parois de la chambre et se rassemble sur le sol de celle-ci combiné avec beaucoup d'eau (sous forme d'acide des chambres). Les gaz du dernier compartiment, qui ne contiennent que très-peu d'acide sulfureux et sont surtout composés d'agents atmosphériques et de vapeurs nitreuses, arrivent par le tube T' dans le réservoir de plomb D, dans lequel se précipitent les dernières portions d'acide sulfurique. Sur le parcours du tube T' se trouve un manchon de verre L, qui permet d'observer la couleur des gaz. Du réservoir D, les gaz passent par le tube T" dans l'appareil K imaginé par *Gay-Lussac* et *Lacroix*, dans lequel ils abandonnent toutes les combinaisons nitreuses. Cet appareil est basé sur la solubilité de l'acide azoteux dans l'acide sulfurique et sur la production d'une combinaison entre ces deux corps. Il consiste essentiellement en une colonne de coke de 8 à 10 mètres de hauteur sur laquelle arrive au moyen d'une trémie mobile de l'acide sulfurique à 62 ou 64° B. fourni par le flacon de Mariotte M. L'acide sulfurique enlève aux gaz tout l'acide azoteux et passe par les tubes de plomb h, h dans le réservoir J, duquel l'acide par la pression de la vapeur peut au moyen de h' être dirigé vers le flacon de Mariotte <sup>1</sup>. Enfin le tuyau T''' conduit le gaz dans la cheminée de la fabrique. — La capacité des chambres de plomb doit, pour chaque quantité de 20 kilogr. de soufre transformé en 24 heures, correspondre à 30 mètres cubes. Comme dans ces conditions 60 kilogr. environ d'acide sulfurique hydraté prennent naissance, l'espace précédent de 30 mètres cubes produit par heure environ 2 kilogr. 500 d'acide sulfurique.

**Production de l'acide sulfureux avec la pyrite de fer.** — L'acide sulfureux nécessaire pour la formation de l'acide sulfurique n'est pas toujours produit par combustion du soufre en substance, on l'obtient encore d'une autre manière ; ainsi par exemple on chauffe de la kieselérite avec du charbon ou bien on grille des sulfures métalliques (pyrite ferrugineuse, fer sulfuré magnétique, pyrite de cuivre, blende <sup>2</sup>, matte brute de cuivre<sup>3</sup>, etc.) dans un but métallurgique ou bien directement en vue de la fabrication de l'acide sulfurique. Sous ce dernier point de vue la *pyrite de fer* FeS<sup>2</sup> (avec 53 0/0 de soufre) est surtout digne d'attention. Il existe de riches gisements de ce minéral si important, par exemple dans la

<sup>1</sup> L'absorption des vapeurs nitreuses par l'acide sulfurique dans la colonne de coke a été dans ces derniers temps abandonnée dans beaucoup de localités par suite du bas prix de l'azotate de sodium.

<sup>2</sup> Dans la Rhenania, près d'Aix-la-Chapelle et à Zwickau, on emploie beaucoup de blende pour la préparation de l'acide sulfurique.

<sup>3</sup> Dans les usines à cuivre du Mansfeld, on a obtenu en 1868 par le grillage des mattes brutes dans le four de *Gerstenhöfer* environ 500,000 kilogr. d'acide sulfurique. La *Comunion-Bergamt Goslar* a produit, en 1867, 2,500,000 kilogr. d'acide sulfurique métallurgique, et les usines de l'Erzgebige 3,300,000.

province de Huelva en Espagne, dans le comté de Wicklow en Irlande, en Belgique, en Suède et en Norwège, en Angleterre (Dorset, Devon et Cornouailles), dans le Hartz, dans la forêt de Bavière, près de Meggen sur la route de Ruhr à Sieg, etc. Le résidu provenant du triage des houilles est aussi employé à la fabrication de l'acide sulfurique, lorsqu'il est riche en pyrite. En Angleterre, où on se sert beaucoup de ce résidu pour préparer l'acide sulfurique destiné à la désagrégation des phosphates dans les fabriques d'engrais, on lui donne le nom de *Scotch gold*. Le grillage des pyrites s'effectue dans des fours particuliers (*kilns*); les matières sont employées soit en poudre, soit en morceaux gros à peu près comme des noix. Les fours qui servent pour le grillage des pyrites sont construits de différentes manières, cependant ce sont fréquemment des fours à cuve, semblables aux fours à chaux ordinaires. Mais dans ces derniers temps les *kilns* ont été remplacés par des fours, dans lesquels on peut au moyen d'une clef imprimer un mouvement de rotation aux barreaux quadrangulaires de la grille, ce qui permet d'élargir ou de rétrécir à volonté l'intervalle compris entre ces barreaux. On peut par ce moyen régler la combustion de la manière la plus exacte. Cependant on obtient le grillage le plus complet avec le fourneau de *Gerstenhöfer* en usage depuis 1864 et dont l'efficacité a été éprouvée d'une manière éclatante. Dans ce fourneau (fourneau en terrasse) (fig. 125), on fait tomber le minerai dans une direction, tandis que l'air chauffé destiné à la combustion se meut dans une direction opposée. Afin de laisser séjourner le minerai un temps suffisant dans le fourneau, ce qui permet aussi l'introduction d'une poudre plus grossière, sans donner à la cuve une trop grande hauteur, on diminue la rapidité de la chute du minerai en le faisant tomber sur des supports, qui sont disposés dans la cuve de distance en distance. Le minerai divisé tombe par la trémie *a* munie de cylindres cannelés sur les supports en argile *b* et descend d'un étage à l'autre; pendant ce temps il s'enflamme sous l'influence de la chaleur communiquée par les parois rouges du fourneau, qui sont préalablement chauffées par le feu placé sur une grille mobile, et le grillage est continué par le contact de l'air poussé par *c* ou mieux latéralement au moyen d'une machine soufflante ou bien par l'action de l'air amené par un tirage naturel. Le produit du grillage tombé sur la sole du fourneau est retiré par une ouverture latérale. L'acide sulfureux arrive par les canaux *d*, *d'* ou par un canal latéral dans les chambres à acide sulfurique, après avoir traversé, si c'est nécessaire, des chambres de condensation.

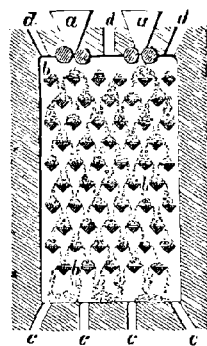


Fig. 125.

Si l'on produit les vapeurs nitreuses comme à l'ordinaire avec de l'azotate de sodium et de l'acide sulfurique, le mélange de ces deux corps contenu dans des creusets est également placé dans le fourneau. L'emploi

des pyrites pour la production de l'acide sulfureux offre cet inconvénient, que le volume des gaz de la combustion est beaucoup plus considérable que lorsqu'on se sert du soufre de Sicile ; cette augmentation est une conséquence de l'oxydation du fer des pyrites, oxydation qui produit un accroissement dans la quantité de l'azote contenu dans les gaz ( $2\text{FeS}^2 + 110 = 4\text{SO}^2 + \text{F}^2\text{O}^3$ ). Tandis que 1 kilogr. de soufre libre n'exige pour sa transformation en acide sulfurique que 3,275 litres d'air, 1 kilogr. de soufre sous forme de pyrite en emploie 6,595 litres. Les gaz émanant du fourneau, qui ne contiennent pas seulement de l'acide sulfureux, mais qui, comme l'a montré *Fortmann* (1868), renferment aussi des vapeurs d'acide sulfurique anhydre, passent, avant d'arriver dans les chambres de plomb, dans quatre chambres particulières où se déposent les corps entraînés mécaniquement et les substances volatiles plus facilement condensables (oxyde de fer, sélénium, combinaison de thallium, acide arsénieux, etc.). C'est en analysant ce dépôt que l'on a découvert le sélénium (1817) et le thallium (1862), qui se trouve dans un très-grand nombre de pyrites, notamment dans celles de Meggen (dans le pays de Sieg) <sup>1</sup>. Bien qu'une grande partie de l'acide arsénieux se dépose dans les premières chambres, il n'est cependant pas possible d'obtenir avec les pyrites un acide sulfurique exempt d'arsenic, de telle sorte qu'on emploie toujours le soufre de Sicile, lorsqu'on veut obtenir de l'acide sulfurique complètement dépouvé d'arsenic.

L'acide sulfureux, qui est contenu dans la fumée des usines et dans les *produits gazeux du grillage des minerais*, est depuis quelque temps employé dans beaucoup de localités pour la préparation de l'acide sulfurique ; c'est ce qui a lieu, par exemple, dans la fonderie de Freiberg, dans les usines de Mulden et de Halsbrücken en Saxe, à Oker dans le Harz inférieur. Dans cette dernière localité la fabrication de l'acide sulfurique s'effectue en grillant des minerais de cuivre et de plomb <sup>2</sup>.

**Acide des chambres.** — L'acide provenant des différentes chambres de plomb qui s'est rassemblé dans le réservoir principal (*acide des chambres*) en est retiré aussitôt qu'il a un poids spécifique de 1,5, ou 50° Baumé, ou 104° Twaddle. Cet acide est immédiatement employé, par exemple pour désagréger les phosphates dans les fabriques d'engrais, pour la fabrication de la soude, pour la préparation de l'acide stéarique, de l'acide azotique, du sulfate de fer, etc., ou bien, s'il doit être livré au com-

<sup>1</sup> *Carstanjen* a trouvé (1868) dans la partie non condensable de la fumée provenant des fours à griller les pyrites de la fabrique d'acide sulfurique de Oranienbourg, qui emploie des pyrites de Meggen, 3,5 0/0 de thallium.

<sup>2</sup> Le calcul suivant fait par *Leploy* en 1861 montre combien est grande la quantité du soufre qui se perd encore dans le grillage des minerais : le soufre mis en liberté chaque année dans les usines du sud du pays de Galles représente une valeur de 200,000 livres sterling (5,000,000 de francs) ; chaque année il se perd dans l'air environ 46,000,000 de kilogr. de soufre, qui introduisent dans l'atmosphère 92,000,000 de kilogr. d'acide sulfureux (représentant 70,000,000 de kilogr. d'acide sulfurique anglais) ! Par l'emploi du fourneau de *Gerstenhöfer*, cette perte est en grande partie évitée.

merce, on lui donne par évaporation un degré de concentration plus élevé. Lorsqu'il contient de l'arsenic, on l'en dépouille en le *traitant par l'hydrogène sulfuré* avant l'évaporation.

**Concentration de l'acide des chambres.** — La concentration de l'acide des chambres comprend deux phases différentes. La première peut être exécutée dans des vases de plomb, la seconde exige au contraire l'emploi de vases de platine ou de verre. Dans des chaudières de plomb l'acide sulfurique ne peut être porté que jusqu'à un certain degré de concentration, parce que sans cela le plomb serait attaqué et même entrerait en fusion. L'acide sulfurique faible n'attaque que peu le plomb, au contraire l'acide concentré et bouillant forme avec ce métal du sulfate de plomb en dégageant de l'acide sulfureux. Plusieurs fabricants concentrent leur acide jusqu'à 60° Baumé (= un poids spécifique de 1,71) dans les chaudières de plomb, quelques-uns seulement jusqu'à 55° (= un poids spécifique de 1,59), et d'autres jusqu'à 52° (= un poids spécifique de 1,54). Les *chaudières de plomb* employées pour la concentration sont quadrangulaires, larges et peu profondes; elles reposent sur des plaques de fonte de manière à ne pas être en contact immédiat avec le feu. Elles sont disposées en terrasse (fig. 126) : la première *m*, au-dessous

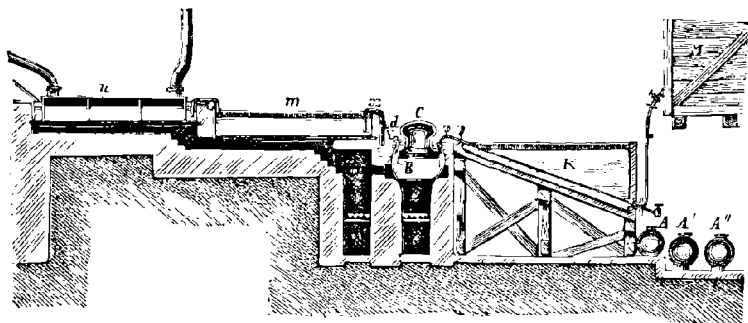


Fig. 126.

de la partie inférieure de laquelle se trouve la grille, occupe la position la plus basse et les deux autres *n* sont chauffées par l'air chaud qui circule au-dessous. Par conséquent, l'acide sulfurique est chauffé le plus fortement dans la première chaudière, et le plus faiblement dans la dernière. Dans les chaudières de plomb l'acide doit s'élever à une hauteur tout au plus égale à 24 ou 36 centimètres. Lorsque l'acide est arrivé dans les chaudières de plomb au degré de concentration désiré, on le transporte pour le concentrer encore plus dans des vases de verre, de grès ou de platine.

*Concentration dans le platine.* — L'appareil à concentration de platine <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Un appareil à concentration établi dans la fabrique de produits chimiques de Griesheim, près de Francfort-sur-le-Mein, pour une production d'environ 2,500 kilogr. d'acide

(fig. 127), maintenant fréquemment employé, se trouve à côté des chaudières de plomb; l'appareil est disposé de telle sorte que le foyer de la cucurbitte communique avec le foyer A. Il est alimenté par la chaudière, dans laquelle le niveau est à peu près invariable en *n*, au moyen du siphon de plomb *x*; la longue branche de ce dernier plonge dans un vase,

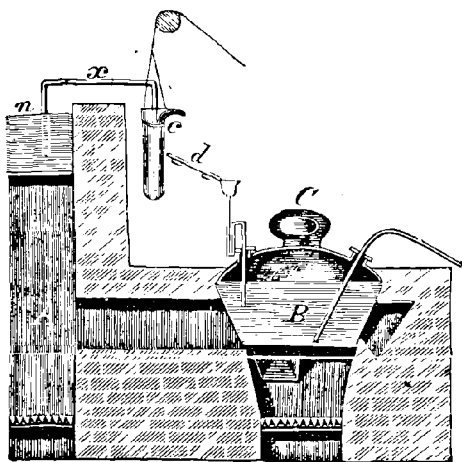


Fig. 127.

qui à l'aide d'une poulie fixe peut être élevé au-dessus du niveau *n* ou bien être abaissé jusqu'à la rigole *d*. Dès que le vase est élevé, l'acide sulfurique se trouve au même niveau que dans la chaudière et le siphon est fermé; mais lorsque le vase est abaissé, le siphon commence à fonctionner et l'acide coule par le bec *c* et l'entonnoir *d* dans la cucurbitte B. Le petit chapiteau *c* qui surmonte celle-ci, communique avec le serpent

tin d'un réfrigérant, dans lequel se condense l'acide distillé étendu. Le liquide condensé se compose d'a-

bord d'eau avec très-peu d'acide. Mais dès que la température de l'acide bouillant s'est élevée jusqu'à 310 ou 320°, l'acide le plus concentré se condense dans le réfrigérant. On a dernièrement apporté à l'intérieur de l'alambic de platine une modification au moyen de laquelle le liquide condensé sur les parois latérales, au lieu de retomber dans l'acide concentré, est conduit à l'extérieur. Par ce moyen la concentration de l'acide a lieu beaucoup plus rapidement que dans les appareils ordinaires<sup>1</sup>.

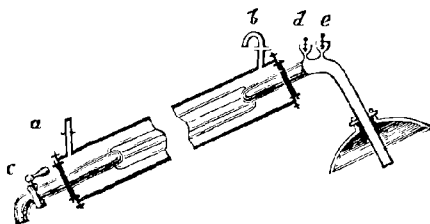


Fig. 128.

(fig. 128); cet appareil est en platine. La branche qui se trouve en des-

ulfurique et acheté dans la fabrique de platine de *Johnson, Matthey et Cie* à Londres, a coûté 9,816 florins (environ 25,000 francs), y compris le port et les droits de douane.

<sup>1</sup> Un alambic de platine de 3 hectolitres de capacité, fournissant en 24 heures 300 à 350 kilogr. d'acide, coûtait autrefois 44,000 fr. avec ses accessoires.

<sup>1</sup> Un alambic de platine de 3 hectolitres de capacité, fournissant en 24 heures 300 à 350 kilogr. d'acide, coûtait autrefois 44,000 fr. avec ses accessoires.

hors de la cucurbite a environ 5 mètres de long et est munie d'un tube de cuivre de 15 centimètres de diamètre et de 36 centimètres de long, qui par *a* est rempli avec de l'eau froide venant de *M*, tandis que l'eau échauffée s'écoule par *b*. Afin d'augmenter la surface du siphon, le tube principal se divise en quatre tubes étroits. Pour amorcer le siphon, on ferme le robinet *C* et l'on verse de l'acide sulfurique par les soupapes *b* et *c*; on fait ensuite couler un peu d'acide sur celles-ci afin qu'elles soient hermétiquement fermées et l'on ouvre le robinet *C* par lequel s'écoule l'acide sulfurique. Si l'on devait attendre, avant d'extraire l'acide, qu'il se soit refroidi dans la cucurbite, on perdrait du temps et l'alambic ne rendrait pas des services en rapport avec son prix élevé. L'acide s'élève bouillant dans la courte branche du siphon, mais il se refroidit en arrivant dans la longue branche placée dans le réfrigérant *K* et de là il s'écoule assez froid dans les cruches ou les ballons *A*, *A'*, *A''*, qui servent pour le transporter.

*Concentration dans le verre.* — Dans les localités où l'on peut se procurer des *cornues de verre* à bas prix, on concentre l'acide sulfurique dans ces vases, qui sont disposés dans un bain de sable dans un fourneau de galère (fig. 129). Ces cornues sont livrées en grande quantité et de bonne

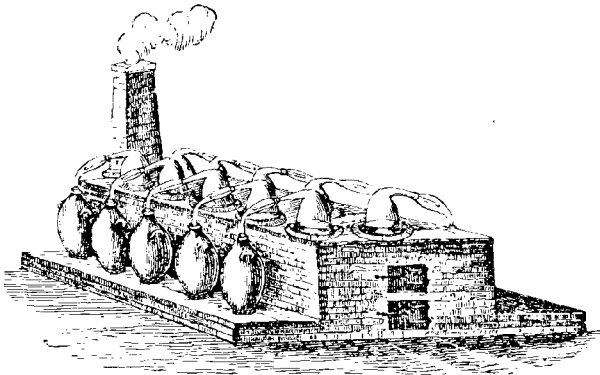
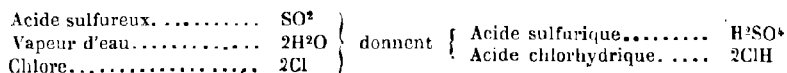


Fig. 129.

qualité par la maison *Stone, Fawdry and Stone* de Birmingham. Les cornues sont munies d'allonges qui plongent dans des bonbonnes, afin de condenser les vapeurs qui se dégagent; on emploie aussi des cornues munies d'un chapiteau de verre. En Angleterre on concentre dans le verre 70 0/0 de tout l'acide fabriqué. Depuis quelque temps on se sert aussi quelquefois de *chaudières de fonte* pour la concentration de l'acide sulfurique.

**Autres méthodes de préparation de l'acide sulfurique.** — Un grand nombre de méthodes de préparation de l'acide sulfurique, outre le procédé ordinaire, ont été proposées dans ces derniers temps; nous

mentionnerons quelques-unes des plus importantes. *Hahner* oxyde l'acide sulfureux par le chlore en présence de la vapeur d'eau :



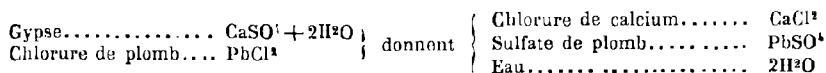
Le chlore est produit au moyen de l'acide chlorhydrique qui prend naissance dans la fabrication de la soude. Si l'acide sulfurique doit de nouveau servir pour la décomposition du sel marin, on comprend qu'il n'est pas besoin de le débarrasser de l'acide chlorhydrique. Le procédé de préparation de l'acide sulfurique décrit par *Persoz* est basé sur les deux réactions suivantes :

1° Oxydation de l'acide sulfureux par l'acide azotique; dans ce but on dirige l'acide sulfureux dans de l'acide azotique chauffé à 100° et préalablement étendu avec quatre ou six fois son volume d'eau, ou bien dans un mélange d'azotates et d'acide chlorhydrique, dans lequel cas il se forme de l'acide chlorohypoazotique  $\text{Az}^2\text{Cl}^4\text{O}^2$ ; 2° les vapeurs d'acide hypoazotique sont de nouveau transformées en acide azotique à l'aide de l'oxygène de l'air en présence de la vapeur d'eau, et l'acide azotique ainsi obtenu est ensuite employé pour l'oxydation d'une nouvelle quantité d'acide sulfureux. Le procédé de *Persoz* offre les avantages suivants : 1° il rend inutiles les chambres de plomb; 2° il permet d'employer de l'acide sulfureux de provenance quelconque, même si ce gaz est mélangé avec de l'azote, de l'acide carbonique et d'autres gaz. L'acide sulfureux peut par conséquent être produit non-seulement par combustion du soufre et par grillage de sulfures métalliques, mais encore en exposant les sulfates de fer, de cuivre et de zinc à une température élevée à l'action de l'oxygène, de l'oxyde de carbone, du charbon ou des matières organiques, réaction dans laquelle il se dégage de l'acide sulfureux, tandis qu'il reste un métal ou un oxyde, de telle sorte que la fabrication de l'acide sulfurique peut être alliée avec l'extraction de certains métaux; on emploie toujours le même acide azotique.

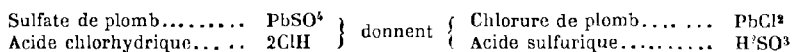
Pour préparer l'acide sulfurique avec le *gypse* et des sulfates analogues, de très-nombreuses méthodes ont déjà été proposées, sans que jusqu'à présent une seule ait pu être introduite dans la pratique. Nous mentionnerons dans les lignes suivantes quelques-unes de ces méthodes : *Tilghmann* chauffe au rouge intense des morceaux de gypse dans un cylindre vertical d'argile revêtu intérieurement avec de la magnésite, au moyen de tubes d'argile chauffés au rouge et en communication avec le fond du cylindre, il y fait arriver de la vapeur d'eau et il fait passer à travers le couvercle les produits gazeux de la combustion (oxygène, acide sulfurique et acide sulfureux) pour les conduire dans les chambres de plomb. Il reste dans le cylindre de la chaux caustique; le sulfate de magnésium est traité de la même manière. *Shanks* introduit dans un vase de pierre du gypse pulvérisé et du chlorure de plomb, puis de l'eau chauffée à 50



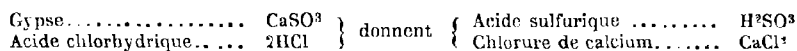
ou 60°. Le mélange doit être brassé avec soin. Les deux sels se décomposent très-rapidement :



Le chlorure de calcium reste en dissolution, tandis que le sulfate de plomb forme un précipité, qui, après que le chlorure de calcium a été séparé, est traité avec de l'acide chlorhydrique, dont la quantité doit être plus grande qu'un atome, pour que la décomposition soit complète :



Le mélange est brassé et chauffé à environ 60° : le chlorure de plomb se rassemble au fond du vase et l'acide sulfurique entre en dissolution. L'acide sulfurique est concentré à la manière ordinaire. Le chlorure de plomb sert de nouveau pour la décomposition du sulfate de calcium. Un procédé analogue a été décrit par *V. Seckendorff*. Si l'on dirige un courant d'acide chlorhydrique gazeux sur du gypse chauffé au rouge, il se dégage de l'acide sulfurique et il reste du chlorure de calcium :



**Propriétés et usages de l'acide sulfurique.** — L'acide sulfurique anglais très-concentré, ayant pour formule  $\text{H}^2\text{SO}^4$ , contient 18,46 0/0 d'eau; il a un poids spécifique de 1,848 et à l'état pur il constitue un liquide complètement incolore, mais qui ordinairement est coloré en jaunâtre ou en brunâtre par des particules de poussière qui y tombent accidentellement. Sa consistance est épaisse et oléagineuse. Il décompose un grand nombre de substances organiques avec séparation de charbon, il ne fume pas à l'air et il est tellement hygroscopique qu'il peut absorber peu à peu quinze fois son volume d'eau. Mélangé avec de l'eau, il développe une grande quantité de chaleur. De tous les acides volatils, c'est l'acide sulfurique qui possède la plus grande affinité pour les bases, et, sous l'influence de la chaleur, il déplace tous les autres acides volatils de leurs sels; mais l'acide sulfurique est à la chaleur rouge chassé de ses combinaisons salines par les acides silicique, borique et phosphorique. L'acide sulfurique très-concentré bout à 338°.

Tableau indiquant la richesse de l'acide sulfurique anglais en acide sulfurique anhydre aux différentes densités et à la température de 15°, 5 :

ACIDE SULFURIQUE hydraté.	POIDS SPÉCIFIQUE.	ACIDE ANHYDRE.	ACIDE SULFURIQUE hydraté.	POIDS SPÉCIFIQUE.	ACIDE ANHYDRE.
100	1,8485	81,54	76	1,6630	61,97
99	1,8475	80,72	75	1,6520	61,15
98	1,8460	79,90	74	1,6415	60,34
97	1,8439	79,09	73	1,6321	59,55
96	1,8410	78,28	72	1,6204	58,71
95	1,8376	77,40	71	1,6090	57,89
94	1,8336	76,65	70	1,5975	57,08
93	1,8290	75,83	69	1,5868	57,26
92	1,8233	75,02	68	1,5760	55,45
91	1,8179	74,20	67	1,5648	54,63
90	1,8115	73,39	66	1,5503	53,82
89	1,8043	72,57	65	1,5390	53,00
88	1,7962	71,75	64	1,5280	52,18
87	1,7870	70,94	63	1,5170	51,37
86	1,7774	70,12	62	1,5066	50,55
85	1,7673	69,31	61	1,4960	49,74
84	1,7570	68,49	60	1,4860	48,92
83	1,7465	67,68	59	1,4060	48,11
82	1,7360	66,86	58	1,4660	47,29
81	1,7245	66,05	57	1,4560	46,58
81	1,7120	65,23	56	1,4460	45,68
79	1,6993	64,42	55	1,4360	44,85
78	1,6870	63,60	54	1,4265	45,03
77	1,6750	62,78	53	1,4170	43,22

Les degrés Baumé (échelle rationnelle) et Twaddle correspondent aux poids spécifiques suivants :

Degrés Baumé.	Degrés Twaddle.	Poids spécifiques.
66	168	1,84
63	154	1,77
60	140	1,70
57	130	1,65
59	104	1,52
45	88	1,44
40	76	1,38
35	62	1,31
30	52	1,26
25	42	1,21

L'aréomètre de *Baumé* est très-fréquemment gradué par les fabricants d'une manière empirique et *erronée*; en effet ceux-ci marquent 66° au point où l'instrument s'enfonce dans l'acide sulfurique ayant la concentration usuelle (?), ils divisent en 66 parties l'espace compris entre ce point et le point d'affleurement de l'aréomètre dans l'eau et ils prolongent la graduation au-dessus de 66°. L'acide sulfurique anglais concentré est composé artificiellement d'après la formule  $\text{SO}^3 + 1\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$ , il contient 91 à 92 0/0 d'hydrate d'acide sulfurique  $\text{SH}^2\text{O}^4$  ou  $\text{SO}^3, \text{H}^2\text{O}$  et il a pour poids spécifique 1,82 ou 1,83.

Les usages de l'acide sulfurique sont extrêmement répandus et variés; nous mentionnerons les suivants: préparation d'un grand nombre d'a-

cides (acides azotique, chlorhydrique, sulfureux, carbonique, tartrique, citrique, stéarique, palmitique et oléique, phosphorique), du phosphate acide de calcium (employé comme engrais pour les betteraves, les céréales et les graminées fourragères), du chlore, des bougies stéariques (pour la décomposition du savon de chaux), du phosphore (pour la décomposition de la cendre d'os), fabrication du sulfate de sodium destiné à la préparation de la soude, du sulfate de potassium (avec le chlorure de potassium de la carnallite) destiné à la préparation de la potasse d'après la nouvelle méthode, préparation du sulfate d'ammonium (par exemple avec les produits de la purification du gaz d'éclairage), de l'alun, du vitriol (sulfate de fer et sulfate de cuivre), du sulfate de baryum, décomposition de la cryolithe (quelquefois), préparation de l'hydrogène, du nitrobenzol dans les fabriques de couleurs de goudron, séparation de l'or de l'argent, désargentation de la matte de cuivre et du cuivre noir par le procédé dit lixiviation par l'acide sulfurique, raffinage de l'huile de colza, de l'huile sidérale, du pétrole et de la paraffine, saponification des graisses et des huiles, dissolution de l'indigo, préparation de la garance et des autres préparations de garance (et en outre de l'alizarine artificielle au moyen de l'anthracène), fabrication du glycose destiné à la préparation de l'alcool (d'après *Leplay*; au lieu du malt pour la transformation de l'amidon en dextrine), préparation du papier parchemin, préparation de l'esprit minéral avec la houille, du cirage; il sert aussi comme désinfectant, pour déshydrater l'air destiné à l'alimentation des hauts-fourneaux, pour dessécher l'air des étuves (par exemple pour la dessiccation de la colle forte), pour décaper la tôle avant sa transformation en fer-blanc, etc.

### SULFURE DE CARBONE.

**Préparation du sulfure de carbone.** — Le *sulfure de carbone* (alcool de soufre, sulfide de carbone  $CS_2$ ), découvert à Freiberg en 1796 par *Lampadius* et contenant pour 100 parties 15,8 parties de carbone et 84,2 parties de soufre, se prépare en mettant de la vapeur de soufre en contact avec du charbon rouge, ou bien en distillant avec du charbon certains sulfures métalliques, tels que le fer sulfuré, le sulfure d'antimoine, la blende, etc <sup>1</sup>. On obtient le rendement le plus élevé (d'après *Sidot* et *W. Stein*) lorsqu'on fait agir la vapeur de soufre sur le charbon au rouge modéré.

L'appareil de *Péroncel* (fig. 130) est très-convenable pour la fabrication du sulfure de carbone. A est une cornue à gaz en argile, qui repose sur le support de pierre B et qui est fixée dans un fourneau. Sur le couvercle du cylindre se trouvent deux tubulures E, E; dans l'une est mastiqué un

<sup>1</sup> La proposition de *Sussex* (voy. *B. Kerl*, *Hüttenkunde*, 1863; t. II, p. 475) d'éliminer le soufre des minerais sulfurés de cuivre sous forme de sulfure de carbone en les réduisant avec du charbon, mérite la plus grande attention.

tube de porcelaine, qui descend presque jusqu'au fond du cylindre ; il repose sur une couche de morceaux de charbon, qui recouvre le fond du vase ; celui-ci est d'ailleurs rempli avec des morceaux de charbon. Par l'ouverture E munie du tube de porcelaine on introduit le soufre, et par l'autre ouverture on ajoute de temps en temps du charbon. Les vapeurs de sulfure de carbone qui prennent naissance se dégagent par le tube latéral H ; le tube I les amène dans le récipient de grès J, où une

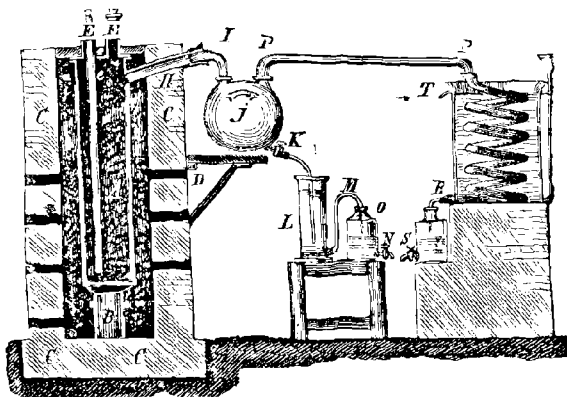


Fig. 130.

partie du sulfure de carbone se condense ; le liquide condensé s'écoule par K dans le récipient florentin L rempli avec de l'eau et de là il arrive dans le vase O par la branche M, duquel il peut être retiré par le robinet N. Les vapeurs non condensées dans le ballon J passent par le tube PP dans le réfrigérant T, duquel elles s'écoulent par R dans le récipient S. Le sulfure de carbone ainsi obtenu est rectifié dans un appareil distillatoire en zinc chauffé au bain-marie ou à la vapeur. Cloëz recommande, avant de rectifier le sulfure de carbone, de le faire digérer pendant 24 heures avec un peu de bichlorure de mercure. De cette manière on peut préparer avec facilité 100 kilogr. de sulfure de carbone, en supposant que le cylindre A ait une hauteur d'environ 2 m. 10 et un diamètre de 30 centimètres.

Bien que l'on refroidisse avec tout le soin possible, on n'obtient jamais la quantité de sulfure de carbone que, d'après le calcul, le poids du soufre employé devrait fournir ; cela tient non-seulement à la volatilisation inévitable d'une partie du sulfure de carbone pendant la préparation et la rectification, mais encore vraisemblablement à la formation de *monosulfure de carbone* (CS, correspondant à l'oxyde de carbone), qui se produit en grande quantité en même temps que le bisulfure de carbone ordinaire. Le sulfure de carbone ainsi obtenu contient 10 à 12 0/0 de soufre en dissolution et en outre de l'hydrogène sulfuré, qui lui donnent une odeur extrêmement désagréable. On le purifie par rectification : dans ce but on in-

roduit dans l'appareil rectificateur une solution de chlorure de chaux, qui décompose l'hydrogène sulfuré, et l'on opère ensuite la rectification en dirigeant sous l'alambic de la vapeur d'eau à une atmosphère. Afin d'empêcher l'évaporation du sulfure de carbone dans les vases à condensation, on le maintient sous une couche d'eau de 20 à 30 cent. de haut.

**Propriétés et usages du sulfure de carbone.** — A l'état pur le sulfure de carbone est un liquide clair comme de l'eau, très-fluide et très-mobile ; il décompose très-fortement la lumière et pour cette raison jette de très-vifs reflets, il a une odeur particulière rappelant celle du chloroforme et un goût aromatique. Son poids spécifique = 1,2684. Il bout à environ 46°,5 et il émet par conséquent d'une manière très-notable des vapeurs à la température ordinaire. A — 95° il ne se solidifie pas dans les conditions ordinaires, mais si l'on dirige à sa surface un courant d'air énergique, on peut (d'après *Wartha*) l'obtenir solide sous forme d'une croûte semblable à de la neige. Il ne se combine pas avec l'eau, il se mélange en toutes proportions avec l'alcool, l'éther et les liquides analogues. Il dissout en grande quantité les résines, les huiles, le caoutchouc, la gutta-percha, le camphre, le soufre, le phosphore et l'iode (100 parties de sulfure de carbone dissolvent à 15° cent. 37,15 parties de soufre et à 38° cent. 94,37 parties). Il s'enflamme avec une extrême facilité et il brûle avec une flamme bleu rougeâtre en se transformant en acide sulfureux et en acide carbonique. Un mélange de sa vapeur avec l'oxygène ou avec l'air atmosphérique donne une combinaison fortement explosible. Un mélange de bioxyde d'azote et de sulfure de carbone produit, lorsqu'on l'enflamme, une lumière intense, qui a été employée en photographie.

Jusque dans ces derniers temps le prix élevé du sulfure de carbone était un obstacle à son emploi dans l'industrie. L'auteur de la découverte de ce corps, *Lampadius*, avait déjà prévu qu'il trouverait dans l'industrie des applications importantes ; il l'avait proposé, par exemple, pour préparer des vernis (vernis de succin et de mastic) et des mastics et pour travailler le caoutchouc. Le véritable promoteur des applications modernes du sulfure de carbone à l'industrie est *Jesse Fischer*, de Birmingham (1843). *E. Deiss* et *Seyfferth* (de Brunswick) marchèrent plus tard sur ses traces. Depuis longtemps on prépare en 24 heures dans trois appareils dans la fabrique de *Deiss* à Pantin une quantité de sulfure de carbone égale à 500 kilogr., et chaque kilogramme de liquide ne revient au fabricant qu'à 50 centimes. Maintenant (1870) il est livré au commerce au prix de 30 francs les 100 kilogr. Jusqu'en 1850 la seule application industrielle sur une grande échelle du sulfure de carbone consistait dans la vulcanisation et la dissolution du caoutchouc. Dans ces derniers temps on a proposé d'employer le sulfure de carbone aux usages suivants : 1° extraction de la graisse des os qui sont destinés à la fabrication du noir animal. On pourrait de cette manière extraire 10 à 12 0/0 de graisse ; 2° extraction des huiles des graines oléagineuses (olives, colza, graines de navets, graines de lin, graines de chanvre), du soufre de la terre sulfurifère, traitement

des roches bitumineuses; 1° 3° dégraissage de la laine; la graisse extraite de la laine peut être employée pour la fabrication des savons; 4° traitement des épices (poivre, girofle, ail, oignon) pour préparer des épices solubles; 5° fabrication du prussiate de potasse d'après le procédé de *Gelis* (voyez page 53) et du sulfocyanure d'ammonium pour la préparation des *serpents de Pharaon*; 6° purification de la paraffine brute (d'après la méthode d'*Alcan*); 7° préparation du *feu fenian* ou *feu liquide*, qui est une dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone avec laquelle on remplit les projectiles incendiaires pour les canons rayés; 8° dans l'argenture galvanique on ajoute au bain d'argent une petite quantité de sulfure de carbone pour obtenir immédiatement un dépôt *brillant*; 9° on emploie avec beaucoup de succès le sulfure de carbone pour la destruction des rats, des chareçons, des teignes. La préparation des huiles par extraction avec le sulfure de carbone, ou extraction *chimique* des huiles, a pris maintenant une extension considérable. A Moabit près Berlin, à Ludwigshafen sur le Rhin, à Stargardt en Poméranie et à Grimma en Saxe on prépare de cette manière des huiles de colza, de lin, de coton, de palme, etc., qui se distinguent par leur grande pureté. *Deiss* a fondé à Bruxelles et à Londres, ainsi qu'à Pise, à Séville et à Lisbonne, de grandes fabriques, dans lesquelles on prépare par extraction de l'huile d'olives soit avec les olives, soit avec les marcs d'olives; 10° on a employé à titre d'essai le sulfure de carbone pour l'alimentation des chaudières à vapeur.

**Chlorure de soufre.** — Nous citerons ici sous forme d'appendice le *chlorure de soufre* ( $\text{Cl}_2\text{S}_2$ ), combinaison qui dans ces derniers temps a été employée pour la vulcanisation du caoutchouc. Le chlorure de soufre est un liquide oléagineux, d'une densité de 1,60, d'une couleur brunâtre et d'une odeur suffocante; il répand des vapeurs à l'air et bout à 144°. Il est plus lourd que l'eau et il se décompose au contact de ce liquide en donnant naissance à de l'acide sulfureux, à de l'acide chlorhydrique et à un peu d'acide sulfurique et de soufre. Le chlorure de soufre est un bon dissolvant du soufre; l'huile de colza est transformée par le chlorure de soufre en une masse semblable à du caoutchouc, et l'huile de lin en un vernis. On obtient le chlorure de soufre en faisant passer un courant de chlore lavé et desséché dans du soufre fondu, et chauffé à 125° ou 130°. Il se produit immédiatement du chlorure de soufre, qui distille dans un récipient refroidi en entraînant des vapeurs de soufre. Afin de débarrasser le chlorure de soufre ainsi obtenu du soufre qui s'y trouve mélangé mécaniquement, on le distille, et le soufre reste comme résidu.

#### ACIDE CHLORHYDRIQUE ET SULFATE DE SODIUM.

**Acide chlorhydrique.** — Comme on l'a déjà indiqué dans la description de la fabrication de la soude avec le sel marin, le gaz acide chlo-

<sup>1</sup> Des appareils à extraction ont été construits dans ce but par *Seyfferth*, *Lunge*, *Moussu*, etc.

hydrogène qui se dégage des fours à sulfate (voyez page 304), est recueilli dans de l'eau et la dissolution est livrée au commerce sous le nom d'*acide chlorhydrique*. Pour opérer la condensation, on dispose un tube, qui partant du vase où s'effectue la décomposition du sel marin par

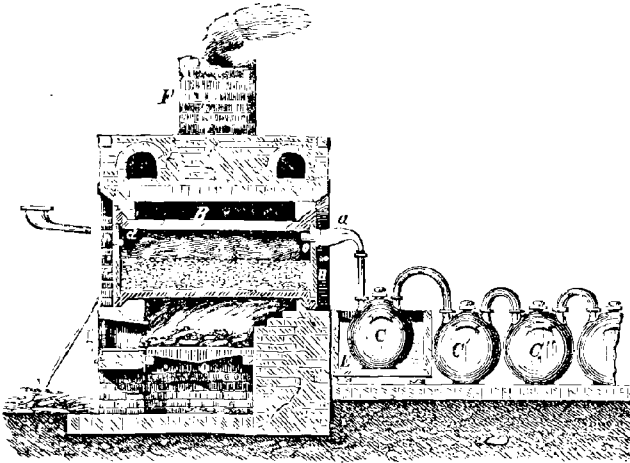


Fig. 131.

l'acide sulfurique, conduit le gaz dans une colonne à coke et dans des condensateurs, ou bien on se sert de l'appareil représenté en coupe et en plan dans les figures 131, 132 et 133. Cet appareil se compose de plusieurs

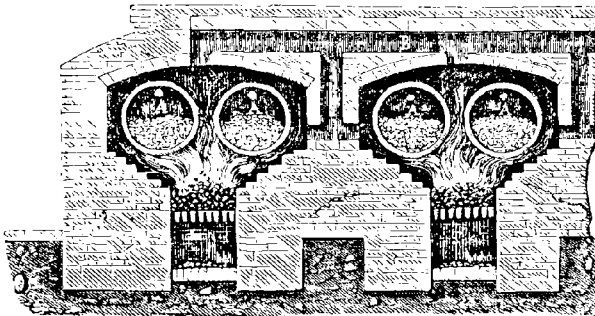


Fig. 132.

vases cylindriques en fonte placés les uns à côté des autres, dont la longueur est égale à 1 m. 70 et le diamètre à 70 cent. ; leurs parois ont une épaisseur de 3 cent. Ces cylindres sont ouverts aux deux bouts et peuvent être fermés avec des couvercles de fonte (absolument comme

des cornues à gaz), qui sont fixés au moyen d'un lut d'argile. Le couvercle antérieur est muni d'une ouverture *o* destinée à la sortie des vapeurs chlorhydriques. Dans cette ouverture est fixée une allonge *a* de grès ou de plomb, qui conduit les vapeurs dans l'appareil condensateur. Le couvercle postérieur est également muni d'une ouverture *d* dans laquelle se trouve un entonnoir de plomb. L'appareil est disposé de telle sorte que la flamme du foyer *O* ne passe dans la cheminée *E* qu'après avoir contourné les cylindres, qui sont ordinairement au nombre de deux paires dans chaque fourneau (fig. 132). Ce fourneau est fermé par une voûte plate *B*. Lorsque le travail doit commencer, on introduit dans chaque cylindre 150 kilogrammes de sel gemme (ou une quantité correspondante de

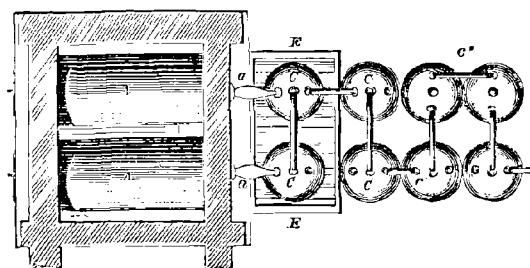


Fig. 133.

chlorure de potassium, si l'on veut préparer du sulfate de potassium), que l'on y étend uniformément, on lute le couvercle et, par l'entonnoir de plomb, on introduit de l'acide sulfurique à 66° B. en quantité suffisante pour la décomposition du sel. Cela fait, on retire l'entonnoir et l'on ferme l'ouverture avec un bouchon d'argile. Lorsque la réaction est terminée, on retire le sulfate, qui pèse 180 kilogrammes, on charge de nouveau le cylindre de sel et ainsi de suite. Les appareils condensateurs (fig. 131 et 133) se composent de séries de flacons de *Woulf* en partie remplis d'eau, et dont la première paire est souvent refroidie par le réfrigérant *EE*, contenant de l'eau froide. Pour condenser les dernières portions du gaz chlorhydrique, on emploie des chambres à pluie ou des colonnes à coke.

La propriété que possède le chlorure de magnésium en solution aqueuse, tel qu'on l'obtient dans le traitement de la carnallite, d'abandonner tout son chlore sous forme d'acide chlorhydrique, lorsqu'on l'évapore à sec et qu'on chauffe le résidu, mérite d'attirer l'attention relativement à l'extraction de l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique constitue un liquide incolore, mais fréquemment coloré en jaunâtre par du perchlore de fer; il a une saveur piquante. A 20° l'eau peut absorber 475 fois son volume de gaz acide chlorhydrique; le liquide saturé contient 42,85 p. 100 de gaz acide chlo-



rydrique, son poids spécifique = 1,21. Le tableau suivant indique le poids spécifique de l'acide chlorhydrique à ses différents degrés de concentration et la richesse correspondante en gaz acide chlorhydrique pur (à 7° cent.).

POIDS SPÉCIFIQUE.	DEGRÉS		ACIDE POUR 100.	POIDS SPÉCIFIQUE.	DEGRÉS		ACIDE POUR 100.
	BAUMÉ.	TWADDLE <sup>1</sup> .			BAUMÉ.	TWADDLE <sup>1</sup> .	
1,21	26	42	42,85	1,10	14,5	20	20,20
1,20	25	40	40,80	1,09	12	18	18,18
1,19	24	38	38,88	1,08	11	16	16,16
1,18	23	36	36,36	1,07	10	14	14,14
1,17	22	34	34,34	1,06	9	12	12,12
1,16	21	32	32,32	1,05	8	10	10,10
1,15	20	30	30,30	1,04	6	8	8,08
1,14	19	28	28,28	1,03	5	6	6,06
1,13	18	26	26,26	1,02	3	4	4,04
1,12	17	24	24,24	1,01	2	2	2,02
1,11	15,5	22	22,22				

**Usages de l'acide chlorhydrique.** — L'acide chlorhydrique est employé en très-grande quantité pour la préparation du chlorure de chaux, du chlorate de potassium et des autres préparations de chlore, il sert en outre pour la fabrication du chlorure d'ammonium, du chlorure d'antimoine, de la gélatine et du phosphore, pour la préparation de l'acide carbonique destiné à la fabrication des eaux minérales, pour la préparation du bicarbonate de sodium ; pour purifier le noir animal dans les fabriques de sucre de betteraves <sup>2</sup> ; dans le blanchiment comme succédané de l'acide sulfurique ; pour convertir le sucre dextrogyre en sucre lévogyre dans le traitement des mélasses de betteraves pour alcool ; pour l'extraction hydrométallurgique du cuivre, du nickel, du cadmium, du zinc et du bismuth, pour le traitement de certains minerais de fer, afin de les dépouiller d'acide phosphorique avant de les soumettre au traitement métallurgique, pour la préparation des superphosphates dans les fabriques d'engrais, pour dissoudre différents métaux (étain), soit seul, soit unélangé avec l'acide azotique, sous forme d'eau régale ; pour détruire les incrustations des chaudières, ainsi que pour s'opposer à leur formation, pour purifier le sable ferrugineux dans la fabrication du verre, pour éteindre et purifier le coke, pour préparer l'argile réfractaire. Enfin l'acide chlorhydrique trouve dans l'industrie du coton une application importante : il sert pour la décomposition du savon de chaux, qui se forme

<sup>1</sup> Les degrés de l'échelle de l'aréomètre de *Twaddle* usité en Angleterre offrent pour l'acide chlorhydrique ce fait remarquable, de coïncider assez exactement avec les richesses centésimales en acide.

<sup>2</sup> On peut évaluer à au moins 400 ou 500 touries la quantité de l'acide chlorhydrique employé par une fabrique de sucre de betteraves qui traite dans la campagne 9,000,000 de kilogr. de betteraves.

lors du coulage avec de la chaux du tissu de coton imprégné de graisse. Depuis quelques années on emploie de grandes quantités d'acide chlorhydrique pour la régénération du soufre des résidus de soude. Autrefois on transportait l'acide chlorhydrique dans des ballons de verre ou dans des touries de grès, qui souvent ont une valeur plus grande que l'acide lui-même; maintenant on emploie en Angleterre des tonneaux qui sont revêtus intérieurement d'une couche de gutta-percha de 1/4 de pouce d'épaisseur.

**Sulfate de sodium.** — Le *sulfate de sodium* ou *sel de Glauber* ( $\text{Na}^2\text{SO}^4 + 10\text{H}^2\text{O}$ , contenant pour 100 parties 19,3 parties de soude, 24,7 parties d'acide sulfurique et 56 parties d'eau, à l'état anhydre  $\text{Na}^2\text{SO}^4$  se composant de 43,6 parties de soude et de 56,4 parties d'acide sulfurique) est, ainsi qu'il résulte de ce qui précède, préparé en très-grande partie par décomposition du sel marin à l'aide de l'acide sulfurique. Il se trouve en outre dans la nature, dans la *thénardite* ( $\text{Na}^2\text{SO}^4$ ) et la *brongniartine* ou *glaubérite* ( $\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{CaSO}^4$ ), dans un grand nombre d'eaux minérales; comme dans celles de Carlsbad et de Pullna, dans l'eau de la mer et dans la plupart des eaux salées.

Le sulfate de sodium ne peut pas seulement être préparé par décomposition du sel marin par l'acide sulfurique (préparation *directe*), ou par décomposition de l'azotate de sodium en vue de la préparation de l'acide azotique, on peut encore obtenir ce sel *indirectement*, c'est-à-dire sans acide sulfurique. Les méthodes les plus importantes proposées dans ce but sont les suivantes : 1° procédé de *Balard et Merle*, d'après lequel on produit du sulfate de sodium et du chlorure de magnésium en faisant agir l'un sur l'autre à une basse température (en opérant en hiver ou en produisant artificiellement du froid à l'aide de l'appareil de *Carré*) du sel marin et du sulfate de magnésium (ou de la *kiésérite*, d'après *Grüneberg*, et les méthodes proposées par le prince de *Schönaich-Carolath*, et par *Clemm*), de l'eau de la mer et des eaux mères de salines; 2° procédé de *Longmaid*, dans lequel on grille avec du sel marin de la pyrite de fer et des minerais de cuivre pyriteux au milieu d'un courant d'air desséché avec de la chaux vive ou de l'acide sulfurique. Il se dégage du gaz chlore. Le produit du grillage est lessivé et l'on obtient ainsi une dissolution de sulfate de sodium, tandis que le résidu est traité pour cuivre; 3° procédé de *de Luna* et *Clemm*; du sulfate de magnésium ou de la *kiésérite* calcinée avec du sel marin, donne en produisant un dégagement d'acide chlorhydrique un mélange de sulfate de sodium et de magnésie; 4° procédé de *Kuhlmann* (voyez page 249). Du sulfate de magnésium chauffé au rouge avec de l'azotate de sodium produit un dégagement d'acide hypoazotique et donne du sulfate de sodium; 5° dans l'oxydation des déchets provenant du traitement des goudrons de lignite et de tourbe pour paraffine et huile d'éclairage, on obtient (d'après *Perutz et Breitenlohner*) des quantités considérables de sulfate de sodium. Le sulfate de sodium, tel qu'on l'obtient dans les fabriques de soude comme produit intermédiaire, contient en

moyenne 93 à 97 p. 100 de sulfate de sodium et 2 à 3 p. 100 de chlorure de sodium.

**Usages du sulfate de sodium.** — La plus grande partie du sulfate de sodium est employée pour la fabrication de la soude, de l'outremer et du verre; dans ce dernier cas c'est seulement la soude qui est prise en considération; on fond ce sel avec du charbon et de la silice (quartz), par l'action du charbon l'acide sulfurique du sulfate de sodium est transformé en acide sulfureux, celui-ci est chassé par la silice (acide silicique) et il reste du silicate de sodium. Le sulfate de sodium destiné à la fabrication du verre est préalablement dépouillé du fer : dans ce but on précipite l'oxyde de fer du sel en dissolution, on évapore la solution claire et l'on dessèche le produit. De la même manière, on peut avec du sulfate de potassium fondu avec du sable et du charbon préparer du silicate de potassium soluble, et, en se basant sur un principe analogue, obtenir de l'aluminate de sodium en fondant le sulfate de sodium avec de l'alumine ou de la bauxite. En outre, des quantités importantes de sulfate de sodium sont employées dans le traitement des minerais d'antimoine (par exemple à Bouc et à Septèmes, près de Marseille). Depuis quelque temps on se sert du sulfate de sodium avec beaucoup d'avantage dans la teinture, notamment dans la teinture sur laine.

**Bisulfate de sodium.** — Le *bisulfate de sodium* ( $\text{NaHSO}_4$ ), que l'on obtient en gros cristaux transparents, lorsqu'on dissout dans l'eau 1 molécule de sulfate de sodium et 1 molécule d'acide sulfurique anglais et qu'on fait évaporer la solution, est employé depuis quelque temps mélangé avec le sel de déblai contenant du chlorure de magnésium pour éliminer le zinc du plomb (après la désargentation de celui-ci par le zinc; voyez page 163). On obtient le bisulfate de sodium comme produit secondaire dans la préparation de l'acide azotique avec l'azotate de potassium et l'acide sulfurique, et dans le traitement de la cryolithe par l'acide sulfurique.

## CHLORURE DE CHAUX ET CHLORURES ALCALINS.

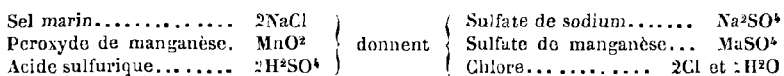
**Du chlore en général.** — Une des propriétés les plus importantes du chlore gazeux, que l'on obtient, par exemple, en chauffant l'acide chlorhydrique avec un peroxyde tel que le peroxyde de manganèse, est de décomposer les pigments organiques et les miasmes, et c'est sur cette propriété que reposent les nombreuses applications du chlore comme matière décolorante et désinfectante, applications auxquelles il faut encore ajouter l'emploi de ce corps comme oxydant et dissolvant, comme, par exemple, dans l'extraction de l'or des minerais siliceux, etc.

Le chlore à la température et sous la pression ordinaires est un gaz jaune verdâtre d'un poids spécifique de 1,33, d'une odeur suffocante, qui est absorbé en grande quantité par l'eau (2,5 volumes de gaz par 1 volume d'eau) et donne alors naissance à l'eau de chlore. La propriété déco-

lorante du chlore gazeux ou en dissolution dans l'eau repose sur la grande affinité de ce corps pour l'hydrogène, affinité en vertu de laquelle il enlève directement l'hydrogène aux matières organiques et les décompose de cette manière, ou bien, et cela a lieu dans la plupart des cas, qui produit une décomposition d'eau, par suite de laquelle les matières colorantes sont oxydées par l'oxygène de l'eau séparé (ou décomposé ?) sous forme d'ozone, et transformées en acide carbonique et en eau. Dans les deux cas il forme de l'acide chlorhydrique, ce qui, lorsqu'on emploie le chlore pour le blanchiment, doit être pris en sérieuse considération. Le chlore mis en contact avec un corps organique enlève une partie de l'hydrogène de la combinaison organique et forme de l'acide chlorhydrique, tandis que fréquemment l'hydrogène expulsé est remplacé par du chlore dans le corps organique. Dans le blanchiment par le chlore des tissus de lin et de coton, de la pâte du papier, la fibre n'est pas attaquée, mais c'est seulement la matière riche en carbone colorant la fibre qui est transformée par oxydation en un corps incolore sous l'influence de l'ozone devenu libre par suite d'une décomposition d'eau. Il n'y a que les corps organiques non azotés qui puissent être blanchis par le chlore, ceux qui sont azotés prennent une couleur jaune. Le chlore ne peut être transporté ni à l'état gazeux ni en solution aqueuse; c'est pourquoi on n'emploie pas le chlore en substance pour le blanchiment, mais une combinaison du chlore avec l'oxygène, l'acide hypochloreux, et comme celui-ci ne peut pas exister à l'état de liberté, on s'en sert sous forme d'hypochlorite. On combine l'acide hypochloreux avec le calcium, le potassium ou le sodium, quelquefois aussi avec le magnésium, l'aluminium, le baryum et le zinc. La combinaison de l'hydrate de chaux avec l'acide hypochloreux est l'élément essentiel du *chlorure de chaux*. Le chlorure de chaux a été fabriqué en grand pour la première fois en 1799 par *Ch. Tennant*, de Glasgow. Presque toujours sa préparation constitue une branche accessoire de la fabrication de la soude d'après le procédé *Leblanc*.

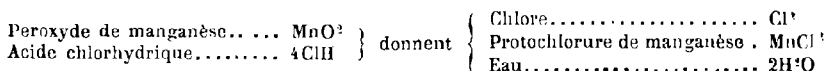
**Préparation du chlorure de chaux.** — On prépare en grand le chlorure de chaux de la manière suivante : dans les fabriques où l'on prépare en même temps la soude et le chlorure de chaux, on obtient le chlore en mélangeant et en chauffant avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique; le sel marin qui doit être transformé en sulfate de sodium par l'acide sulfurique.

La réaction a lieu de la manière suivante :

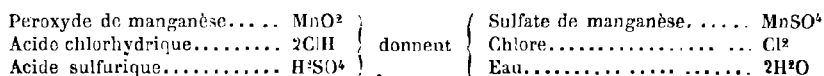


Dans d'autres fabriques on emploie pour la préparation du chlore du peroxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique, ou du peroxyde de manganèse, de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique; dans le premier cas on obtient seulement la moitié du chlore contenu dans l'a-

cide chlorhydrique, tandis que l'autre moitié reste combinée au manganèse sous forme de protochlorure :



Dans le deuxième cas on obtient toute la quantité du chlore contenu dans l'acide chlorhydrique :



Comme l'a montré *Clemm*, on peut employer pour la préparation du chlore le chlorure de magnésium que l'on obtient en si grande quantité dans le traitement de la carnallite et de la kainite : dans ce but on concentre la solution du chlorure de magnésium jusqu'à 44° B. (= un poids spécifique de 1,435) et on la mélange avec de la poudre de peroxyde de manganèse, dans la proportion de 1 molécule de  $\text{MnO}^2$  pour deux molécules de  $\text{MgCl}^2$ . La masse refroidie réduite en petits fragments est soumise à l'action de la vapeur d'eau à 200 ou 300° cent. et il se dégage du chlore.

*Préparation du chlore sans peroxyde de manganèse.* Parmi les méthodes dans lesquelles on n'emploie pas le peroxyde de manganèse les plus importantes sont les suivantes :

1° Procédé de *J. Sanks* basé sur les indications de *Mac-Dougal* et *Rawson*, qui est employé en grand dans la fabrique de produits chimiques de Saint-Helens dans le Lancashire. D'après ce procédé on décompose le chromate de calcium par l'acide chlorhydrique, et il se forme du chlorure de chrome et du chlorure de calcium, et une partie du chlore devient libre ( $2\text{CaCrO}^3 + 16\text{HCl} = \text{Cr}^2\text{Cl}^6 + \text{CaCl}^2 + 3\text{H}^2\text{O} + 6\text{Cl}$ ). Par conséquent avec 158 parties d'acide chromique on peut obtenir 106 parties de chlore. Le chlorure de chrome obtenu est précipité par le carbonate de calcium et transformé en chromate par calcination avec de la chaux, et ainsi de suite. Bien que ce procédé ne puisse être employé que dans des circonstances particulières, il est cependant digne d'attention. Mais il a cet inconvénient, que les 3/8 seulement du chlore de l'acide chlorhydrique sont mis en liberté, tandis qu'avec le peroxyde de manganèse la moitié devient libre.

2° La méthode de *Schlösing* a pour but de rendre utile tout le chlore contenu dans l'acide chlorhydrique. Si l'on fait agir sur du peroxyde de manganèse un mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique, on observe que, au-dessus d'un certain degré de concentration, il se dégage, lorsqu'on chauffe, un mélange de chlore avec les produits rougeâtres de l'eau régale, mais qu'à un degré de concentration moindre on peut chauffer jusqu'à l'ébullition sans qu'il se dégage un autre gaz que le chlore,

parce que l'acide azotique se combine entièrement avec le protoxyde de manganèse formé, tandis que du chlore et de l'eau prennent naissance aux dépens de l'acide chlorhydrique. D'un autre côté, il reste, lorsqu'on grille le nitrate obtenu, du peroxyde de manganèse, tandis que les vapeurs rouges qui se dégagent, produisent de l'acide azotique en présence de l'air et de l'eau. Par conséquent l'oxyde de manganèse et l'acide azotique, abstraction faite des pertes inévitables, peuvent toujours resservir pour la préparation du chlore; l'acide azotique joue ici le même rôle que dans la préparation du chlore parce qu'il apporte, en le prenant dans l'air, l'oxygène nécessaire pour la décomposition de l'acide chlorhydrique. La décomposition du nitrate commence à 150° et continue régulièrement jusqu'à la fin à 175° ou 180°; l'oxyde qui reste est assez dense et très-riche en peroxyde (dans un cas il contenait 93,3 0/0 de peroxyde pur avec un peu de chaux et de fer).

3° D'après le procédé de *A. Vogel* on décompose par la chaleur le bichlorure de cuivre : 3 molécules de bichlorure de cuivre cèdent 1 molécule de chlore (d'après *Laurens*, la réaction serait la suivante :  $2\text{CuCl}^2 = \text{Cl}^2 + \text{Cu}^2\text{Cl}^2$ ). Le bichlorure de cuivre cristallisé est mélangé avec la moitié de son poids de sable et déshydraté complètement; le mélange sec est chauffé à 250° ou 300° dans des cornues d'argile, et il se dégage du gaz chlore. Le résidu contenu dans la cornue, qui consiste en une combinaison de protochlorure et de bichlorure de cuivre, est transformé en bichlorure, et dans ce but on l'expose à l'air pendant 12 heures après l'avoir mélangé avec de l'acide chlorhydrique. Avec le bichlorure ainsi régénéré on prépare de nouveau gaz chlore. *A. Mallet* a essayé d'introduire dans la pratique ce procédé digne d'attention, il a construit un appareil qui peut être employé en même temps pour la préparation industrielle de l'oxygène. 100 kilog. de protochlorure de cuivre donnent de 6 à 8 mètres cubes de chlore. Comme, d'après les indications de *Mallet*, on peut, dans l'espace de 24 heures, effectuer 4 ou 5 opérations, 200 à 300 kilog. de chlorure de chaux peuvent dans cet intervalle être préparés avec 100 kilog. de matière brute.

4° Si, d'après *Péligot*, on chauffe 3 parties de bichromate de potassium avec 4 parties d'acide chlorhydrique concentré et un peu d'eau assez doucement pour qu'il ne se produise pas de dégagement de chlore, on obtient lors du refroidissement du liquide des cristaux de *bichromate de chlorure de potassium*  $\text{KCl}$ ,  $\text{CrO}^3$ . Ces cristaux chauffés à 100° abandonnent presque tout leur chlore. On peut, en dissolvant le résidu dans l'acide chlorhydrique, reproduire le sel primitif.

5° D'après un brevet de *Dunlop* (1863), on prépare dans la fabrique de *Tenant* à Glasgow le chlore nécessaire pour la préparation du chlorure de chaux en faisant agir de l'acide sulfurique sur un mélange de 3 molécules de sel marin et 1 molécule d'azotate de sodium, ce qui donne lieu à un dégagement de gaz chlore et d'acide hypoazotique. On fait absorber l'acide hypoazotique du mélange par de l'acide sulfurique concentré, qui

sert sous forme d'acide sulfurique nitré pour la préparation de l'acide sulfurique. Il reste du sel de Glauber (ou plutôt du bisulfate de sodium, parce que pour des raisons pratiques on emploie 6 molécules d'acide sulfurique).

6° Dans le grillage chlorurant des sulfures métalliques il se dégage du chlore. *Longmaid* a indiqué en 1850 un procédé de préparation du sel de Glauber avec le sel marin et la pyrite de fer, dans lequel il se produit en même temps un dégagement de chlore; depuis lors ce procédé a acquis une certaine renommée et trouvé de nombreux imitateurs. Une méthode de préparation du chlore décrite par un chimiste belge est basée sur le même principe : on prépare d'abord du sulfate de fer par combinaison directe du fer avec l'acide sulfurique, on mélange ensuite ce sulfate avec du sel marin et l'on chauffe le mélange dans un courant d'air sec; tout le chlore du sel marin se dégage.

7° D'après *Oxland*, on obtient du chlore avec le gaz acide chlorhydrique (desséché par l'acide sulfurique) en faisant passer à travers un tube chauffé au rouge 1 volume du gaz sec mélangé avec 2 volumes d'air; il se forme du chlore et de l'eau.

8° Enfin, d'après *Maumené*, on obtient du gaz chlore (mélangé avec de l'azote) lorsqu'on chauffe un mélange de 1 partie de chlorure d'ammonium, de 3 parties d'azotate d'ammonium et 16 parties de sable quartzeux ( $\text{AzH}^4\text{Cl} + 2 (\text{AzH}^4) \text{AzO}^3 = \text{Cl} + 5\text{Az} + 6\text{H}^2\text{O}$ ). L'addition du sable est nécessaire pour éviter une explosion.

**Appareils pour la préparation du chlore.** — On se sert des appareils suivants pour le dégagement du chlore. Lorsqu'on emploie de l'acide chlorhydrique et du peroxyde de manganèse pour la préparation du chlore on se sert de grands vases de grès, qui sont munis d'une large ouverture pour les remplir et les vider et d'orifices plus étroits dans lesquels on adapte les tubes abducteurs. Le chauffage s'effectue avec de la vapeur d'eau. Dans ce but on établit plusieurs vases de cette sorte dans une boîte de bois ou une maçonnerie munie d'un couvercle de bois, de manière à ce qu'il n'y ait que les cols et les tuyaux de décharge fixés dans les parois latérales qui sortent de la boîte, et en outre les joints sont soigneusement fermés avec du feutre, afin d'empêcher le dégagement de la vapeur d'eau, qui de la chaudière à vapeur est amenée dans la boîte. On continue de chauffer jusqu'à ce que les tubes de dégagement commencent à devenir chauds dans le point où le gaz y pénètre. La figure 134 représente en coupe un appareil de ce genre. A, vase pour le dégagement du chlore; a, ouverture pour remplir; c, tuyau de décharge; b, tube de dégagement pour le gaz; B, boîte où est placé le vase et dans laquelle de la vapeur d'eau peut

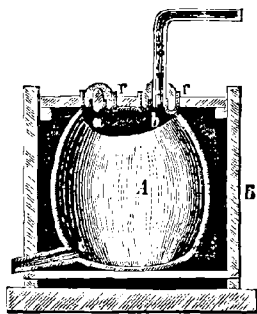


Fig. 134.

être amenée. Les cols *a* et *b* font saillie au-dessus du couvercle; ils sont entourés d'un rebord *r* dans lequel on peut mettre un mastic d'argile, qui recouvert avec un cuir mou constitue une fermeture hermétique.

Lorsqu'on se sert pour le dégagement du chlore de *sel marin*, d'*acide sulfurique* et de *peroxyde de manganèse*, l'appareil doit être chauffé plus fortement. La figure 135 représente la coupe d'un appareil convenable pour

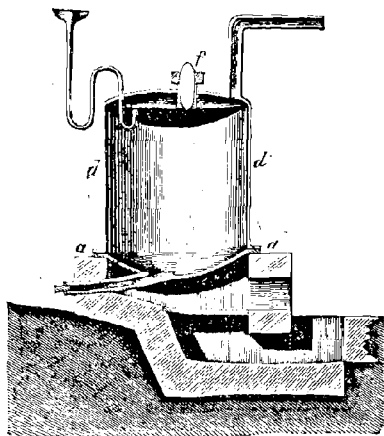


Fig. 135.

cet usage. Il est construit partie en fer, partie en plomb. La portion en fer est une capsule plate en forme de chaudière, dont le collet *aa* est percé de trous de distance en distance, afin de pouvoir y introduire des vis de fer. Elle est munie d'un tuyau de décharge *b*; le fer peut avoir une épaisseur de 3 à 5 centimètres, mais pour le bord *aa* une épaisseur de 2 à 3 centimètres est suffisante; c'est à l'aide de cette partie de l'appareil que le chauffage peut être effectué sans danger; elle est établie dans une maçonnerie comme le sont ordinairement les chaudières. La partie en plomb augmente la capacité du vase et est munie des ouvertures nécessaires pour le remplissage et la sortie du gaz. C'est un cylindre *dd* fait sans soudure avec une plaque de plomb de 1 centimètre à 1 1/2 d'épaisseur et dont les bords sont réunis simplement par fusion du plomb. La partie inférieure est ouverte et munie d'un collet s'adaptant exactement sur celui de la capsule de fer et dans lequel sont percés des trous correspondant avec ceux pratiqués dans le plomb. Un anneau de fer placé sur le collet, pour en augmenter la force, permet de serrer au moyen de vis le collet de plomb sur le collet de fer assez fortement pour que les joints soient imperméables aux liquides. La partie supérieure du cylindre forme une voûte dans laquelle se trouvent un entonnoir de plomb avec un tube recourbé en dedans et en dehors, un tube de dégagement pour le chlore et enfin une ouverture avec col en plomb épais. Dans cette ouverture se place un coin en bois recouvert de plomb que l'on enfonce solidement et l'on recouvre d'un lut d'argile. L'ouverture *b* sert pour l'introduction du mélange des matières qui sont employées pour la préparation du chlore. L'acide sulfurique est versé par l'entonnoir de plomb. On chauffe jusqu'à ce que les tubes abducteurs commencent à s'échauffer.

**Condensateurs.** — Le gaz chlore arrive par *M* dans une chambre quadrangulaire construite avec des dalles de grès ou des briques réunies ensemble avec un mastic d'asphalte et enduites avec du goudron ou un vernis d'asphalte. On emploie aussi quelquefois des chambres de plomb. La cham-



bre (fig. 136) est formée de plusieurs étages dont le fond est recouvert d'une couche de chaux éteinte, épaisse de 6 à 7 centimètres. Le gaz chlore est absorbé rapidement et avec dégagement de chaleur. La température ne doit pas s'élever au-dessus de 25°, parce que sans cela il se forme du chlorate de calcium, qui est dépourvu de propriétés décolorantes. On évite

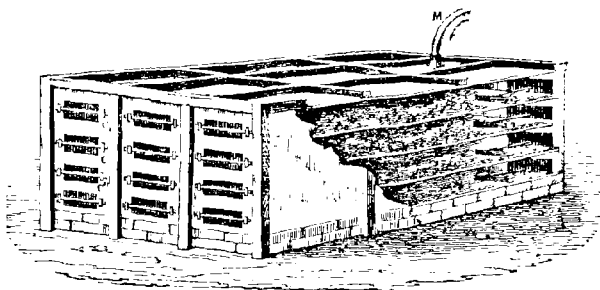


Fig. 136.

cette élévation nuisible de température en faisant arriver le gaz lentement. Dès que le chlore n'est plus absorbé, on retire le chlorure de chaux contenu dans les chambres par les portes qui se trouvent à la partie antérieure et l'on charge de nouveau les chambres et l'appareil à chlore. — Le chlorure de chaux saturé est souvent étendu dans la fabrique avec de l'hydrate de chaux.

Lorsqu'il s'agit de préparer du *chlorure de chaux liquide*, l'appareil suivant est très-convenable pour cet usage (fig. 137). Deux ou quatre va-

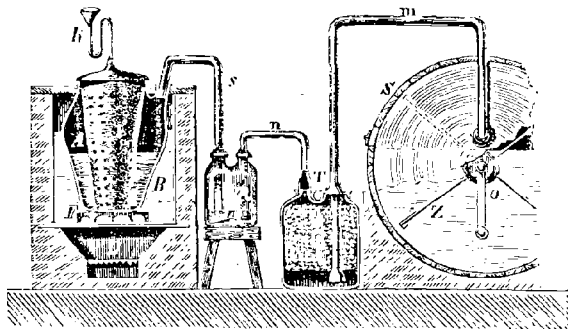


Fig. 137.

ses de grès A d'environ 2 hectolitres de capacité sont placés dans un vase de plomb B, dont le fond repose sur une plaque de fonte C, au-dessous de laquelle est placé le foyer D. Les vases où s'effectue la production du chlore sont placés sur des supports de grès F. Une solution de chlorure de

calcium contenue dans B sert de bain. Le peroxyde de manganèse est placé dans un tube de grès I percé de trous comme un crible. L'acide chlorhydrique est versé par le tube à entonnoir K. Par le tube de plomb s le gaz passe d'abord dans le flacon laveur R et de là par le tube *n* dans le vase de plomb T rempli avec des fragments de peroxyde de manganèse, dans lequel les vapeurs d'acide chlorhydrique mélangées avec le chlore sont décomposées avant d'arriver par le tube *m* dans le vase à absorption S. Ce dernier est un tonneau couché horizontalement dont l'intérieur est revêtu de plomb et dans lequel se trouve un arbre de bois muni de bras disposés comme les raies d'une roue et sur lesquels sont étendues des feuilles trouées de gutta-percha. Les tourillons de l'arbre sont en bois de gaïac et les coussinets en caoutchouc durci. A l'une des extrémités du tonneau l'arbre passe à travers une boîte à étoupe et il est muni en ce point d'une boule *o* pour régler le mouvement. Le chlore arrive au-dessus de la surface du liquide, il est continuellement poussé par l'agitateur dans le lait de chaux Z et de cette manière rapidement absorbé. Un tube conduit de l'appareil à absorption dans un petit vase, où il plonge dans l'eau à une profondeur de 24 à 48 centimètres; de ce dernier un tube débouche à l'air libre, afin que, si l'absorption n'est pas aussi rapide que le dégagement du chlore, il ne se reproduise pas une tension trop grande dans le vase A. Comme pour le chlorure de chaux solide, il faut aussi éviter ici la saturation complète par le chlore, il faut aussi s'opposer à l'élévation de la température, parce que, d'après *Schlieper*, des solutions concentrées dégagent de l'oxygène, tandis que celles qui sont étendues donnent du chlorate de calcium.

**Utilisation des résidus de la préparation du chlore.** — Comme la préparation du chlorure de chaux s'effectue presque toujours avec du peroxyde de manganèse et de l'acide chlorhydrique, les résidus de chlore se composent essentiellement d'une dissolution de protochlorure de manganèse contenant du chlore libre. Les nombreux procédés proposés dans le but d'utiliser les résidus de chlore peuvent être divisés en deux catégories :

A. Les uns ont pour but de régénérer le peroxyde de manganèse;

B. Dans les autres on utilise les résidus sans régénérer le peroxyde de manganèse.

Les premiers sont de beaucoup les plus importants et ils ont une portée industrielle d'autant plus grande que, dans la plupart des cas, l'utilisation des résidus de chlore est combinée avec celle des résidus de soude (voyez page 329).

*A. Régénération du peroxyde de manganèse.* — *Procédé de Dunlop.* Si l'on fait abstraction du procédé de *Balmain* (d'après ce procédé on neutralise le protochlorure de manganèse avec l'eau ammoniacale des fabriques de gaz, on traite pour chlorure d'ammonium le liquide surnageant le précipité, et l'on chauffe celui-ci dans un fourneau à réverbère, jusqu'à ce qu'il commence à brûler comme de l'amadou et qu'il soit transformé

en partie en peroxyde de manganèse, qui peut de nouveau servir pour la préparation du chlore), la méthode indiquée par *Dunlop* pour la régénération du peroxyde de manganèse et qui est employée dans la fabrique de *Ch. Tennant* à Glasgow, est une des plus anciennes et des meilleures. *Forchhammer* a découvert il y a longtemps que le carbonate de manganèse chauffé à 260° cent. se transformait en peroxyde. Après un chauffage de trois heures tout l'acide carbonique est expulsé et l'on a une combinaison de  $2\text{MnO}_2 + \text{MnO}$ . Sur ce principe repose le *procédé de Dunlop*, qui se divise en deux phases :

1° Transformation du protochlorure de manganèse en carbonate ;

2° Conversion du carbonate en peroxyde de manganèse.

Lorsque les résidus de chlore se sont éclaircis, on ajoute du carbonate de calcium (et depuis quelque temps un lait de chaux) et l'on neutralise ainsi l'acide en excès. En même temps on précipite aussi le peroxyde de fer à l'état insoluble. Après avoir laissé le précipité se déposer, on obtient une solution de protochlorure de manganèse assez pure, que l'on mélange intimement dans de grands vases plats avec de la craie finement pulvérisée. Le liquide laiteux ainsi obtenu est introduit, pour être soumis à une nouvelle décomposition, dans une grande chaudière en fonte de 3 mètres de diamètre sur 27 mètres de long. La chaudière est traversée dans toute sa longueur par un gros arbre de fer muni de bras de fonte servant d'agitateurs. A l'une des extrémités de l'arbre, qui traverse les parois de la chaudière dans une boîte à étoupe, se trouve une machine à vapeur, au moyen de laquelle l'arbre est mis en mouvement et qui sert à tenir le carbonate de calcium continuellement en suspension dans le protochlorure de manganèse. Dans ce cylindre on fait arriver de la vapeur à une haute pression et la masse est travaillée sous une pression de deux atmosphères; à cette pression et à la température qui lui correspond, s'effectue la décomposition du protochlorure de manganèse par le carbonate de calcium. Le carbonate de manganèse, ainsi obtenu, est débarrassé par des lavages de tout le chlorure de calcium, puis on le met en gros tas pour laisser écouler l'eau, et ensuite on l'introduit dans le four à griller, où l'acide carbonique est d'abord éliminé et où le protoxyde est en même temps converti en peroxyde. Le milieu de la sole du four est parcouru dans toute sa longueur par un carneau en briques, terminé par deux tubes en fonte épaisse, qui retournent des deux côtés du carneau et de cette façon distribuent aussi uniformément que possible la chaleur sur toute la surface de la sole du four. Suivant sa hauteur le four est divisé en quatre étages par des rails, sur lesquels de petits wagons bas, contenant des boîtes plates de tôle, peuvent être mus lentement au moyen de chaînes dans toute la longueur du four. Le carbonate de manganèse est d'abord placé encore demi-humide dans un wagon de l'étage supérieur, il arrive ensuite à la partie postérieure du four complètement desséché, et après avoir déjà perdu une partie de son acide carbonique; on le descend ensuite dans l'étage immédiatement au-dessous, où la température est déjà plus

élevée, puis dans le troisième étage où l'oxydation fait des progrès de plus en plus grands, jusqu'à ce que enfin le carbonate de manganèse primitif, après avoir passé par l'étage inférieur, soit retiré du four sous forme de peroxyde de manganèse; la couleur de la masse, à mesure que l'oxydation avance, passe du brun au noir. Les extrémités antérieure et postérieure du four ne sont fermées que par des portes de tôle mobiles, de telle sorte qu'il peut toujours entrer dans le four une quantité d'oxygène suffisante pour l'oxydation. Le foyer se trouve au-dessous de la tôle et le chauffage doit être réglé avec un soin extrême, parce que tout dépend de la température. A une température trop élevée on obtiendrait à la place du peroxyde une combinaison de sesquioxyde et de protoxyde, tandis que à une température trop basse le carbonate de manganèse ne serait que partiellement décomposé.

*Procédé de Gatty.* Un autre procédé digne d'attention a été indiqué par *Gatty* pour la régénération du peroxyde de manganèse. Les résidus se composent soit de protochlorure de manganèse, soit de sulfate de manganèse; on transforme ces sels en nitrate de manganèse, que l'on décompose par la chaleur, ou bien on mélange les résidus avec du nitrate de sodium et l'on chauffe. Les résidus sont dans ce but évaporés à consistance sirupeuse et ensuite mélangés avec de l'azotate de sodium :

Pour 79 kilogr. de protochlorure de	}	on emploie 106 kilogr. d'azotate de sodium.
95 — de sulfate de manganèse,		
nèse,		

Le mélange est desséché à une chaleur modérée et ensuite chauffé dans un cylindre de fer jusqu'au rouge sombre. On emploie les vapeurs d'acide azoteux qui se dégagent pour la fabrication de l'acide sulfurique. Le résidu contenu dans le cylindre se compose d'un mélange de peroxyde de manganèse et de chlorure de sodium ou de sulfate de sodium, suivant que l'on s'est servi de protochlorure de manganèse ou de sulfate de manganèse. Par lixiviation on obtient le peroxyde de manganèse pur. Si du chlorure de sodium est mélangé avec ce dernier, on ne fait pas la lixiviation et l'on emploie le mélange tel quel pour la préparation du chlore.

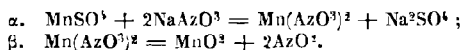
*Procédé de Hofmann.* Les méthodes dans lesquelles l'utilisation des résidus de chlore est combinée avec celle de résidus de soude (voyez page 329) sont plus importantes que les procédés de régénération qui précèdent. Le procédé indiqué par *P. W. Hofmann* de Dieuze et confirmé par les travaux de *E. Richter* consiste à transformer le protochlorure de manganèse en sulfure de manganèse au moyen de la lessive jaune, que l'on obtient par lixiviation des résidus de préparation de la soude. Le précipité qui se forme contient :

Sulfure de manganèse.....	55,0
Soufre.....	40,0
Protoxyde de manganèse.....	5,0
	100,0

Après la dessiccation on grille le précipité et l'on amène dans les chambres de plomb l'acide sulfureux qui prend naissance. La cendre qui reste se compose des substances suivantes :

Sulfate de manganèse.....	44,5
Peroxyde de manganèse.....	18,9
Protoxyde de manganèse.....	36,6
	100,0

On la mélange avec de l'azotate de sodium et on chauffe jusqu'à 300°. Il se forme du sulfate de sodium et du nitrate de manganèse, qui est immédiatement décomposé en peroxyde de manganèse et acide hypoazotique :



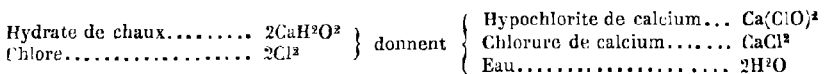
Le sulfate de sodium est lessivé. Les vapeurs rouges sont amenées dans les chambres de plomb ou bien elles sont converties en acide azotique. Le résidu constitue une source de chlore égale en valeur au peroxyde de manganèse (d'après les indications de *P. W. Hofmann*; on ne sait pas si cela a toujours lieu ou bien si c'est seulement pour quelques échantillons préparés avec un soin particulier). Il est exempt de fer.

*Procédé de Weldon.* Le procédé de régénération de *Weldon* paraît digne de la plus grande attention. Il consiste simplement à ajouter aux résidus qui se composent essentiellement de protochlorure de manganèse 2 molécules d'hydrate de chaux pour chaque molécule de protochlorure de manganèse, et à introduire ensuite de l'air atmosphérique comprimé dans le mélange consistant en protochlorure de manganèse, hydrate de chaux et chlorure de calcium. L'hydrate de protoxyde blanc est ainsi rapidement porté à un degré d'oxydation plus élevé de couleur très-foncée, qui se combine avec la chaux en donnant naissance à du *manganate de calcium* ( $\text{CaMnO}^3$  ou  $\text{MnO}^2, \text{CaO}$ ). Lorsque cette combinaison s'est déposée, on décante la plus grande partie de la solution de chlorure de calcium qui surnage, et celle-là est alors prête à être traitée par l'acide chlorhydrique pour en dégager du chlore. Dans ce traitement il se forme une quantité de protochlorure de manganèse exactement égale à celle qui précédemment avait été transformée en oxyde. Cette série d'opérations simples est répétée de la même manière et continuée aussi longtemps que l'on veut. De cette façon le manganèse est soumis dans un seul et même vase à une série non interrompue de transformations se répétant régulièrement, c'est-à-dire que de protochlorure, il est d'abord changé en protoxyde, et de protoxyde en peroxyde (sous forme de manganite de calcium), qui, traité par l'acide chlorhydrique, peut fournir du chlore, et est de nouveau converti en protochlorure, et ainsi de suite. L'extrême simplicité du procédé de *Weldon* lui assure un avantage incontestable sur les autres méthodes plus ou moins compliquées proposées dans le même but, méthodes qui par

conséquent ne peuvent pas être mises en pratique sans des difficultés plus ou moins grandes et qui en outre exigent des appareils coûteux.

B. *Utilisation des résidus du chlore sans régénération du peroxyde de manganèse.* — Dans le traitement des résidus de chlore on n'a pas toujours en vue la production du peroxyde de manganèse. Ainsi *M. Schaffner*, d'Aussig, précipite le protochlorure de manganèse avec de la chaux et il calcine dans un four à réverbère le précipité préalablement desséché. On obtient ainsi une combinaison de sesquioxyde et de protoxyde de manganèse contenant du fer, qui est employée dans les hauts-fourneaux comme fondant. Le fer obtenu contient alors une grande quantité de manganèse, qui le rend convenable pour le procédé Bessemer. De la solution de chlorure de calcium qui prend en même temps naissance on précipite avec de l'acide sulfurique des chambres du sulfate de calcium (annaline), qui est très-convenable dans la fabrication du papier comme remplissage. Dans la méthode de fabrication de la soude au moyen du sulfure de sodium et du fer (voyez page 329) proposée par *Maleherbe* et perfectionnée par *E. Kopp* le peroxyde de fer et le carbonate de fer peuvent être remplacés par les combinaisons correspondantes de manganèse. Le carbonate de manganèse peut en outre transformer le sulfure de sodium en carbonate de sodium et être employé pour la fabrication des manganates. *Anton Leykauf* (de Nuremberg) propose d'employer les résidus de soude pour la préparation d'une couleur violette (*violet de Nuremberg*), qui est une combinaison de sesquioxyde de manganèse et d'ammoniaque avec l'acide phosphorique. Enfin, nous devons aussi mentionner que les résidus de chlore peuvent tout aussi bien que le sulfate de fer, le sulfate de zinc et le chlorure de zinc, servir comme substances désinfectantes.

**Théorie de la formation du chlorure de chaux.** — La théorie de la formation du chlorure de chaux est la suivante : lorsqu'on met en contact du gaz chlore et de l'hydrate de chaux ( $\text{CaH}^2\text{O}^2$ ), une partie de l'oxygène de la chaux se combine avec le chlore en donnant naissance à de l'acide hypochloreux, qui s'unit avec la chaux non décomposée pour former de l'hypochlorite de calcium, tandis qu'un autre équivalent de chlore se combine avec le calcium en produisant du chlorure de calcium, car :



Un chlorure de chaux ainsi composé contient dans 100 parties :

Hypochlorite de calcium.....	49,31
Chlorure de calcium.....	38,78
Eau.....	12,41
	100,00

ou :

Chlore.....	48,90
Chaux.....	38,69
Eau.....	12,41
	100,00

Un chlorure de chaux idéal, tel que celui qui correspondrait à la composition précédente, ne se rencontre pas dans le commerce. Une bonne espèce de chlorure de chaux, qui contiendrait 26,52 0/0 de chlore actif, a la composition suivante :

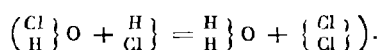
Hypochlorite de calcium.....	26,72
Chlorure de calcium.....	25,51
Chaux.....	23,05
Eau combinée et humidité.....	24,72
	100,00

qui peut être plus convenablement représentée de la manière suivante :

Hypochlorite de calcium.....	26,72
Chlorure de calcium (actif).....	20,72
Chlorure de calcium (en excès).....	4,79
Hydrate de chaux (CaH <sup>2</sup> O <sup>2</sup> ).....	30,46
Autre eau combinée et humidité.....	17,31
	100,00

D'après *Fresenius* (1861), le chlorure de chaux est un mélange de 1 molécule de Ca (ClO)<sup>2</sup> avec 2 molécules de chlorure de calcium basique de la formule CaCl<sup>2</sup>, 2 CaH<sup>2</sup>O<sup>2</sup> + 2H<sup>2</sup>O.

**Propriétés du chlorure de chaux.** — Le chlorure de chaux se présente sous l'aspect d'une poudre blanche se composant d'hypochlorite de calcium, de chlorure de calcium et d'un excès de chaux éteinte; les combinaisons décolorantes se dissolvent dans 10 parties d'eau, tandis que la chaux en excès reste. Le chlore du chlorure de calcium condensé dans le chlorure de chaux agit également comme décolorant, parce que, lors du traitement du chlorure de chaux par les acides, l'acide hypochloreux et l'acide chlorhydrique mis en liberté se transforment en eau et en chlore :



L'action décolorante du chlore ne se fait pas sentir immédiatement, si l'on n'y ajoute pas en même temps un acide <sup>1</sup>. A la place d'un acide on peut aussi employer avec avantage du sulfate de zinc (ou du chlorure de zinc), il se précipite du gypse et de l'oxyde de zinc et l'acide hypochloreux reste en dissolution <sup>2</sup>. — L'usage du chlorure de chaux a déjà été indiqué. Dans la plupart des cas son action repose sur une oxydation par suite

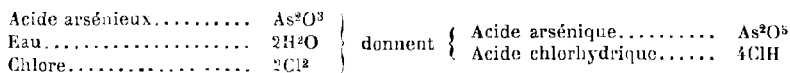
<sup>1</sup> On se sert de cette propriété du chlorure de chaux pour produire des dessins blancs sur des tissus colorés en rouge-turc; dans ce but, on imprime les dessins avec de l'acide tartrique épaissi avec de la gomme, et l'on plonge ensuite le tissu pendant environ une minute dans une dissolution de chlorure de chaux.

<sup>2</sup> Dans ces dernières années, des explosions de vases fermés contenant du chlorure de chaux se sont produites en plusieurs endroits [Ca(ClO)<sup>2</sup> + CaCl<sup>2</sup> = 2CaCl<sup>2</sup> + O<sup>2</sup>]. Pour rendre le chlorure de chaux moins facilement décomposable, on a proposé de le réduire en poudre fine aussitôt après sa préparation et de l'entasser fortement dans des tonneaux, où au bout de peu de temps il acquiert la dureté de la pierre.

de formation d'ozone. On emploie quelquefois le chlorure de chaux pour la préparation du gaz oxygène (1 kilogr. de chlorure de chaux de la formule  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  donne 132 gr. 2 ou 92 lit. 4 d'oxygène.

**Chlorométrie.** — Comme, lorsqu'il s'agit de se servir du chlorure de chaux, on ne doit tenir compte que de la quantité d'hypochlorite de calcium qu'il renferme et de son équivalent, le chlorure de calcium, on détermine la valeur de cette substance. L'opération à l'aide de laquelle on arrive à connaître la quantité du chlore utile contenu dans le chlorure de chaux est désignée sous le nom de *chlorométrie*. Depuis longtemps on se contentait de comparer la propriété décolorante du chlorure de chaux sur une dissolution d'indigo, dont on connaissait exactement la richesse, avec celle d'un égal volume de chlore sur la même solution ; mais comme une dissolution d'indigo éprouve une légère altération, et qu'en outre on ne peut pas toujours se procurer de l'indigo de la même qualité, cette méthode n'est pas exacte et elle est maintenant abandonnée.

*Méthode de Gay-Lussac.* Gay-Lussac se sert de la *propriété oxydante du chlorure de chaux sur l'acide arsénieux*. Comme terme de comparaison on emploie un volume de gaz chlore sec qui est dissous dans un volume d'eau. Si l'on verse cette dissolution dans un tube divisé (gradué) en 100 parties, chaque division correspond à un centième de chlore. D'un autre côté on prépare une solution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique et dans l'eau, d'une force telle qu'à volumes égaux les deux dissolutions se décomposent mutuellement. La décomposition a lieu (mais pas exactement) de la manière suivante :



L'eau est décomposée, son oxygène se combine avec l'acide arsénieux et forme de l'acide arsénique, tandis que l'hydrogène de l'eau s'unit avec le chlore. Ordinairement on prend 1 litre de gaz chlore, que l'on dissout dans 1 litre d'eau distillée ; d'un autre côté on prépare une *solution normale d'acide arsénieux*, qui est transformée complètement en acide arsénique par le litre d'eau de chlore. Si maintenant on prend une dissolution de chlorure de chaux ou d'une combinaison de chlore employée pour le blanchiment et dont on veut connaître le pouvoir décolorant, on peut, en versant ce liquide dans une dissolution d'acide arsénieux, tirer de la quantité de liqueur arsenicale, qui est nécessaire pour la décomposition de l'hypochlorite, une conclusion certaine sur la proportion du chlore contenu dans la dissolution primitive. Pour mettre ce procédé à exécution, on prend par exemple 10 grammes de chlorure de chaux, que l'on broie avec de l'eau et ensuite on ajoute autant d'eau distillée qu'il en faut pour faire exactement le volume d'un litre. A l'aide d'une pipette on mesure 10 centimètres cubes de la dissolution d'acide arsénieux dans un gobelet de verre, on y ajoute une goutte de solution

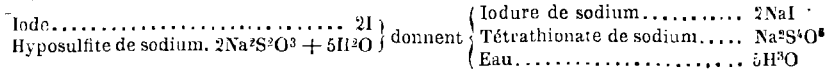


d'indigo, afin que le liquide paraisse faiblement coloré, et l'on y verse la solution de chlorure de chaux contenue dans la burette, jusqu'à ce que la coloration ait complètement disparu. On ajoute ensuite une nouvelle goutte de solution d'indigo, puis de la solution de chlorure de chaux, jusqu'à ce que le liquide soit décoloré et qu'il soit devenu clair comme de l'eau. — Pour la préparation de la solution d'acide arsénieux on emploie 414 grammes d'acide arsénieux, 32 grammes d'acide chlorhydrique pur et une quantité d'eau suffisante pour faire un litre. Si 10 grammes de chlorure de chaux contiennent un litre de gaz chlore, le chlorure de chaux est à 100 degrés.

*Méthode de Penot.* Penot a modifié la méthode de Gay-Lussac de la manière suivante : il emploie à la place de la solution acide d'acide arsénieux de l'arséniate de sodium et à la place de la solution d'indigo un papier iodé incolore, qui se colore en bleu sous l'influence de la plus faible quantité d'acide libre. Pour préparer le papier iodé, on chauffe jusqu'à dissolution et décoloration 1 gramme d'iode, 7 grammes de carbonate de sodium cristallisé et 3 grammes d'amidon avec 1/4 de litre d'eau, on étend jusqu'à 1/2 litre et l'on humecte du papier blanc avec ce liquide. La liqueur arsenicale titrée est une dissolution de 4 gr. 144 d'acide arsénieux et de 13 grammes de carbonate de sodium cristallisé dans un litre d'eau. Au moyen d'une burette on verse cette liqueur dans la solution de chlorure de chaux (10 grammes de chlorure de chaux pour 1 litre d'eau), jusqu'à ce qu'une goutte de cette dernière ne colore plus le papier iodé. Mohr a modifié la méthode précédente. Il prépare la liqueur arsenicale en dissolvant 4 gr. 95 d'acide arsénieux et 10 grammes de bicarbonate de sodium dans un litre d'eau; il prépare en outre une solution d'iode en dissolvant 12 gr. 7 d'iode dans une solution d'iodure de potassium et il étend le liquide à 2 litres. Le papier iodé est du papier d'amidon ioduré simple. Pour effectuer l'essai du chlorure de chaux, on procède de la manière suivante : on broie du chlorure de chaux avec un peu d'eau, ensuite avec une plus grande quantité, jusqu'à ce que toutes les particules du chlorure soient en suspension dans le liquide, puis on ajoute la solution d'acide arsénieux, jusqu'à ce qu'une goutte du mélange déposée sur un papier d'amidon ioduré ne produise plus de taches bleues, on ajoute ensuite une petite quantité de solution d'amidon et l'on titre jusqu'au bleu avec la solution d'iode. Si l'on avait ajouté à 1 gramme de chlorure de chaux 72 centimètres cubes d'arséniate de sodium, et si l'on avait employé 2 centimètres cubes de solution d'iode (dont le titre correspond volume à volume à celui de la solution arsenicale), il resterait 72,8 centimètres cubes d'arséniate de sodium. Le chlorure de chaux contient par conséquent 25,460 0/0 de chlore actif, parce que chaque centimètre cube de la solution d'arsenic employée représente 0 gr. 00355 de chlore ( $0,00355 \times 71,8 = 0,2546$ ).

*Méthode de R. Wagner.* D'après ma méthode (1859) l'essai du chlorure de chaux s'effectue par voie iodométrique : dans ce but on précipite au

moyen de la solution de chlorure de chaux précédente l'iode d'une dissolution peu concentrée d'iode de potassium acidulée par l'acide chlorhydrique (10 KI et 1 HCl) et l'on dose par l'hyposulfite de sodium l'iode précipité :



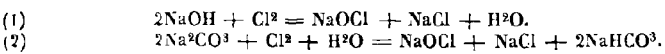
L'essai s'effectue de la manière suivante : on mélange avec 24 centimètres cubes de solution d'iode de potassium 100 centimètres cubes de la solution laiteuse de chlorure de chaux (= 1 gramme de chlorure de chaux) obtenue en dissolvant 10 grammes de chlorure de chaux dans un litre d'eau et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide faible. La solution claire et brun foncé est titrée jusqu'à décoloration avec l'hyposulfite de sodium (contenant 24 gr. 8 du sel pour 1 litre d'eau; 1 centimètre cube de la dissolution correspond à 0 gr. 0127 d'iode ou à 0 gr. 00355 de chlore).

*Degrés chlorométriques.* En Allemagne, en Russie et en Amérique on exprime la force du chlorure de chaux en *degrés*, qui représentent la richesse centésimale en chlore actif; en France (ainsi que dans quelques fabriques allemandes) les degrés indiquent le nombre de litres de gaz chlore à 0° et à la pression barométrique de 760 millimètres, qui peuvent être dégagés de 1 kilogramme du chlorure de chaux à essayer. Le tableau suivant indique les *degrés chlorométriques* pour la France et pour l'Allemagne (et l'Angleterre) :

FRANCE.	ALLEMAGNE.
33 .....	20,02
65 .....	20,65
70 .....	22,24
75 .....	23,83
80 .....	25,42
85 .....	27,01
90 .....	28,60
100 .....	31,80
105 .....	33,36
110 .....	34,95
115 .....	36,54
120 .....	38,13
125 .....	39,72
126 .....	40,01

Pour calculer la richesse centésimale avec les degrés français, on multiplie ces derniers par 0 gr. 318 (1 litre de gaz chlore pèse 3 gr. 18).

**Chlorures alcalins.** — Parmi les *chlorures alcalins* on emploie l'*hypochlorite de potasse* ou *chlorure de potasse (eau de javel)* et la *combinaison de soude* correspondante (*eau de Labarraque*). On prépare ces liquides décolorants (eaux à détacher) en faisant passer un courant de gaz chlore à travers une dissolution des alcalis caustiques (1) ou carbonatés (2) :



ou bien en lessivant du chlorure de chaux avec de l'eau et en traitant le liquide par du carbonate ou du sulfate de sodium ; il se sépare du carbonate ou du sulfate de calcium, tandis que l'hypochlorite et le chlorure alcalins restent en dissolution.

L'*hypochlorite d'alumine* (chlorure d'alumine ou liquide décolorant de *Wilso*) s'obtient en mélangeant une dissolution de chlorure de chaux avec du sulfate d'aluminium ; il agit uniquement en mettant de l'ozone en liberté, et il se produit du chlorure d'aluminium. L'*hypochlorite de magnésie* (chlorure de magnésie, liquide décolorant de *Ramsay* ou de *Grouvelle*) préparé par décomposition du chlorure de chaux à l'aide du sulfate de magnésium est comme la combinaison d'alumine un décolorant énergique. Pour le blanchiment des tissus fins il a (d'après les expériences de *Jokisch*) sur le chlorure de chaux l'avantage de ne pas agir, en même temps comme une terre alcaline caustique. L'hypochlorite de zinc (sel décolorant de *Varrentrapp*) a été recommandé dans ces derniers temps comme un décolorant énergique ; on mélange du chlorure de chaux avec du sulfate ou du chlorure de zinc, dans le premier cas il se précipite du sulfate de calcium et de l'oxyde de zinc et il reste en dissolution de l'acide hypochloreux, qui dans le second cas est mélangé avec du chlorure de calcium. L'*hypochlorite de baryte*, qui, mélangé avec de l'acide sulfurique étendu, donne de l'acide hypochloreux en même temps qu'un précipité de sulfate de baryum, est aussi digne d'attention.

**Chlorate de potassium.** — Le *chlorate de potassium*  $\text{KClO}_3$  (contenant dans 100 parties 38,5 parties de potasse et 61,5 parties d'acide chlorique), qui cristallise en tables rhomboïdales, est un sel blanc, que l'on préparait autrefois en faisant passer un courant de chlore à travers une solution concentrée de carbonate de potassium, dont l'acide carbonique se dégageait et il se produisait une solution contenant du chlorate de potassium et du chlorure de potassium. Le chlorate de potassium cristallise le premier dans le liquide. L'eau mère donne par évaporation du chlorure de potassium. Les cristaux de chlorate de potassium sont lavés avec de l'eau froide et purifiés par une nouvelle cristallisation. 100 kilogrammes de carbonate de potassium donnent 9 à 10 kilogrammes de chlorate. Maintenant on prépare le chlorate de potassium d'après la méthode indiquée par *Graham* et perfectionnée par *V. Liebig*, méthode qui consiste à faire agir le gaz chlore sur un lait de chaux à une haute température ; il se produit du chlorate et du chlorure de calcium, qui est décomposé par du chlorure de potassium. La méthode ordinaire de préparation consiste à faire passer un courant de chlore dans un mélange de 1 molécule de chlorure de potassium et de 6 molécules d'hydrate de chaux réduits en une bouillie claire avec de l'eau. En évaporant et en laissant ensuite refroidir la dissolution, le chlorate de potassium cristallise, tandis que le chlorure de calcium reste dans l'eau mère.

On se sert dans ce but de l'appareil représenté fig. 138. B, B... sont des vases de grès producteurs de chlore, qui sont placés dans un bain-marie

ou dans un bain de chlorure de calcium. Par le tube de plomb FF le chlore passe d'abord dans le vase de plomb C maintenu froid, où il se dépouille de la vapeur d'eau et du liquide qui s'y trouve mélangé; par *g* il arrive ensuite dans le vase à absorption A garni de plomb dans lequel se trouve un lait de chaux. E est un agitateur de fer recouvert de plomb, *h* un tube pour emmener le gaz non absorbé et *d* un tube pour extraire le contenu du vase. Le lait de chaux est introduit chauffé à 50 ou 60° dans le vase A ou bien il y est chauffé par de la vapeur à cette température; sous l'influence du chlore la température s'élève ensuite presque jusqu'au point d'ébullition. Malgré cette haute température il se produit toujours un peu d'hypochlorite de calcium avec le chlorate de calcium. Dès que le chlore n'est plus absorbé, on abandonne le liquide trouble dans un réservoir de

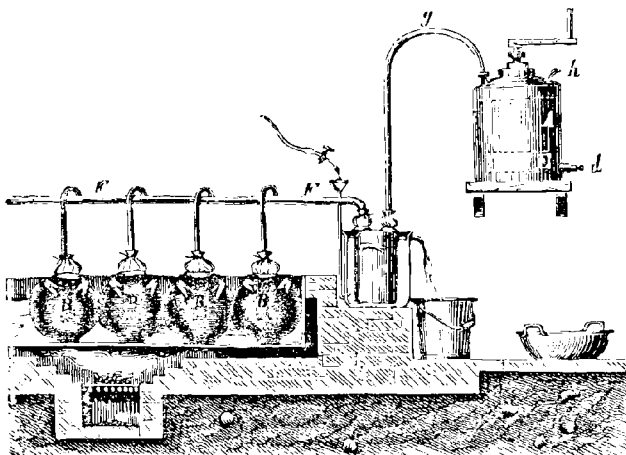


Fig. 138.

plomb ou seulement garni de plomb pour que les parties non dissoutes se déposent. On évapore le liquide clarifié dans des chaudières de plomb à 25 ou 30° B.; l'hypochlorite de calcium se transforme alors immédiatement en chlorate, on ajoute ensuite le chlorure de potassium dissous dans l'eau chaude, on évapore encore un peu et on laisse cristalliser. D'après le calcul, pour 2 parties  $\frac{1}{4}$  de chaux employées 1 partie de chlorure de potassium est nécessaire; cependant on a coutume de prendre pour 3 parties de chaux 1 partie de chlorure de potassium. En faisant bouillir une dissolution de chlorure de chaux et en l'évaporant à sec, il se forme du chlorate de chaux qui est converti en chlorate de potassium par le carbonate de potassium ou le chlorure de potassium. Du chlorure de chaux ancien, qui a déjà perdu la plus grande partie de sa force décolorante, contient du chlorate de calcium et peut être encore employé avec avantage pour la fabrication du chlorate de potassium.

Le chlorate de potassium cristallise en lamelles nacrées qui sont inaltérables à l'air, et solubles dans 16 parties d'eau à 15°, dans 8 à 35° et dans 1,6 à 100° ; lorsqu'on chauffe le chlorate de potassium, il abandonne son oxygène, et lorsqu'on le broie avec des corps combustibles, il donne lieu à une explosion très-vive. 1 kilogramme de chlorate de potassium donne lorsqu'on le calcine ou qu'on le chauffe avec 100 grammes de peroxyde de manganèse ou 1 kilogramme de peroxyde de fer, 391 gr. 2 gr. ou 273 lit. 5 d'oxygène. Maintenant il est employé principalement dans la pyrotechnie, il entre dans la composition de la pâte des capsules et des amorces des fusils à aiguille, c'est un élément de la poudre blanche ou américaine, il sert pour préparer les matières à allumer et le permanganate de potassium ; et on l'emploie comme oxydant dans l'impression des tissus, par exemple pour la production du noir d'aniline. Dans ce dernier but on ajoute aux couleurs à imprimer quelques centièmes de chlorate de potassium et l'on fixe la couleur après l'impression par de la vapeur d'eau à une haute pression (3 ou 4 atmosphères). A cette haute température il se produit une décomposition du chlorate de potassium en contact avec la substance organique, ce qui occasionne une oxydation et une destruction partielle de la matière colorante. Fréquemment la matière colorante devient sous l'influence de ce traitement plus vive et plus belle.

Depuis quelques années l'*hypochlorate de potassium* ( $\text{KCl}^2 \text{O}^4$ ) est employé dans la pyrotechnie pour remplacer le chlorate de potassium dont l'usage est dangereux. Les compositions d'artifice préparées avec ce sel produisent, à cause de la richesse plus forte de celui-ci en oxygène, un éclat plus grand et une lumière plus intense.

#### ALCALIMÉTRIE.

La *potasse* (qu'elle ait été préparée avec la cendre de bois, avec le charbon des vinasses de betteraves, avec le kelp, ou dans une fabrique de produits chimiques avec le chlorure de potassium de l'eau de la mer ou de la carnalite ou avec le sulfate de potassium de la kainite) est un mélange de carbonate de potassium avec d'autres sels de potasse ou de soude, et la *soude* un mélange de carbonate de sodium avec des sels étrangers (principalement du sulfate de sodium et du sel marin). Dans la plupart des cas la valeur de ces deux corps est basée sur la quantité du carbonate alcalin qu'ils renferment. Depuis que l'on s'efforce de faire progresser l'industrie en s'appuyant sur des bases scientifiques, on a songé à découvrir un procédé au moyen duquel on puisse d'une manière facile et rapidement exécutable, et avec une exactitude suffisante pour les usages industriels, déterminer la richesse de la potasse en carbonate de potassium pur. La chimie offre pour cela deux voies différentes :

a. On peut déterminer la quantité d'acide qui est nécessaire pour neutraliser le carbonate de potassium ;

b. On peut déterminer la quantité de l'acide carbonique qui peut être expulsé de la potasse par l'addition d'un acide fort.

Les deux procédés ne peuvent, on le comprend, être employés que si, indépendamment du carbonate alcalin, la potasse ne renferme pas d'autres carbonates. Toutes les méthodes qui ont pour but de déterminer la richesse de la potasse en carbonate de potassium, sont appelées *méthodes potassimétriques* et leur ensemble porte le nom de *potassimétrie*. On comprend aussi fréquemment sous la dénomination d'*alcalimétrie* les méthodes d'essai de la potasse et de la soude (*sodamétrie*).

**Méthode volumétrique.** — D'après l'ancienne méthode employée d'abord par *Descroizilles* et perfectionnée plus tard par *Gay-Lussac* et dont l'idée a été empruntée à *Richter*, la quantité d'hydrate d'acide sulfurique que l'on emploie pour expulser tout l'acide carbonique du carbonate de potassium de la potasse, est la mesure qui sert pour la détermination de la valeur de cette dernière substance. Les pesées, que d'ailleurs on a coutume d'employer dans les essais chimico-techniques, sont ici, autant que cela est possible, remplacées par des *mesures*, c'est pourquoi la méthode est nommée *méthode volumétrique*, ou, parce qu'on doit employer un acide ayant un *titre* exactement déterminé, *méthode par les liqueurs titrées*. On obtient l'*acide titré* en mélangeant 100 grammes d'acide sulfurique pur d'une densité de 1,842 avec 1,000 grammes (= 1,000 centimètres cubes = 1 litre) d'eau distillée. Au lieu de peser cette quantité, on peut aussi mélanger 54,268 centimètres cubes d'acide sulfurique avec un litre d'eau. 50 centimètres cubes de l'acide titré sont suffisants pour transformer 4,807 grammes de potasse en sulfate. Les burettes dont on se sert pour l'essai sont celles que l'on emploie ordinairement dans l'analyse par les liqueurs titrées. Avec l'acide titré on remplit jusqu'au 0 la burette qui est divisée en 100 demi-centimètres cubes, on pèse ensuite 4,807 grammes de carbonate de potassium, on dissout cette quantité dans l'eau bouillante et au moyen de la burette on ajoute l'acide titré, jusqu'à ce que la saturation soit achevée. Afin de pouvoir déterminer exactement le point de saturation, on colore en bleuâtre la solution de potasse avec un peu de teinture de tournesol; on ne cesse l'addition de l'acide titré que lorsque la dissolution a acquis une couleur rouge vineux. Du nombre des demi-centimètres cubes d'acide titré employés on déduit la richesse de la potasse essayée. Pour procéder avec une certitude complète, on retranche 1/2 degré de la quantité employée. Par conséquent, si l'on avait employé, par exemple, 60 demi-centimètres cubes pour la saturation de la potasse, la potasse serait à 59 degrés 1/2. Si, outre le carbonate de potassium, la potasse contient des sulfures, des sulfites et des hyposulfites, il se produit dans cette méthode d'essai de la potasse des erreurs, qui pour les potasses ordinaires peuvent cependant ne pas être prises en considération. De la richesse centésimale en potasse caustique trouvée par l'analyse, on déduit la richesse centésimale en carbonate de potassium, en multipliant la première par 1,47. Si, par exemple, une potasse a une richesse en potasse caustique ( $K^2O$ ) de 50 0/0, elle contient  $50 \times 1,47 = 73,5$  0/0 de carbonate de potassium.

**Méthode de Mohr.** — *Mohr* a beaucoup perfectionné la méthode d'essai des potasses par les liqueurs titrées. Ces perfectionnements sont relatifs soit aux appareils, soit à l'acide titré. L'ancienne burette de *Gay-Lussac*, a plusieurs inconvénients qui se font sentir lorsqu'on s'en sert. Avant tout il est difficile de remplir l'instrument exactement jusqu'au 0; en outre il n'est pas possible, quand on verse, de lire la quantité du liquide employé. *Mohr* fait disparaître ces inconvénients par l'emploi de l'acide oxalique cristallisé ( $C^2H^2O^4, 2H^2O = 126$ ;  $1/2$  molécule = 63), qui se recommande pour cet usage par les avantages suivants: 1° il est fortement acide et il n'est pas inférieur à l'acide sulfurique sous le rapport de son action sur la teinture de tournesol; 2° à l'état sec il est inaltérable, il n'est ni déliquescent ni efflorescent, et pour ces raisons il peut être pesé en quantité quelconque avec une grande exactitude; 3° sa dissolution peut être conservée sans altération et elle ne moisit pas comme la solution des acides tartrique et citrique; 4° dans les liquides chauds et bouillants il ne se volatilise pas. 63 gr. d'acide oxalique (=  $1/2$  molécule) sont dissous dans l'eau de manière à ce que la dissolution ait exactement le volume de 1 litre. A cette liqueur acide titrée en correspond une deuxième qui consiste en une dissolution de potasse caustique (KOH). Cette dernière est titrée de telle sorte que, lorsqu'on la mélange avec un égal volume d'acide oxalique titré, la dernière goutte de la solution de potasse fait passer du rouge au bleu la couleur de teinture de tournesol ajoutée, ce qui est toujours produit par une seule goutte lorsque la solution est exempte d'acide carbonique. Pour un essai potassimétrique on pèse en grammes  $1/20$  de molécule de la potasse calcinée et anhydre, par conséquent 6,911 grammes de potasse ou 3,32 de soude. Comme la liqueur titrée contient dans 1,000 centimètres cubes  $1/2$  molécule d'acide oxalique, 100 centimètres cubes de ce liquide saturent exactement  $1/20$  de molécule de l'alcali. On introduit la potasse avec un peu de teinture de tournesol dans un petit ballon et l'on y verse l'acide titré, qui décompose la potasse avec effervescence. La couleur passe du bleu au violet et l'effervescence devient plus faible. On porte maintenant le liquide à l'ébullition, et l'on ajoute encore de l'acide titré, jusqu'à ce que la couleur soit devenue tout à fait rouge-pelure d'oignon, on ajoute une nouvelle quantité d'acide titré de manière à ce qu'il y en ait un excès et un nombre entier de centimètres cubes. L'alcali est maintenant certainement sursaturé; en faisant bouillir et agitant le liquide, en soufflant dans le ballon et enfin en aspirant avec un tube de verre, on enlève les dernières traces d'acide carbonique. Le point de saturation est maintenant dépassé d'environ 2 à 5 centimètres cubes et il doit être déterminé exactement. Dans ce but on remplit jusqu'au zéro avec de la potasse caustique une pipette graduée par dixièmes de centimètre cube, et l'on en fait tomber goutte à goutte le contenu dans le liquide alcalin rouge, pendant que l'on imprime à celui-ci un mouvement de rotation. La couleur passe maintenant rapidement du rouge clair au violet et ensuite subitement au bleu clair. On lit les centimètres

cubes de potasse caustique employés et on les retranche des centimètres cubes d'acide titré; le reste donne la richesse centésimale en carbonate de potassium pur. 3 gr. 45 = 1/40 de molécule de potasse ont employé, par exemple, 30 centimètres cubes d'acide titré et 3 centimètres cubes de potassium caustique titrée = 33 centimètres cubes d'acide titré = 66 0/0 de carbonate de potassium (comme au lieu de 1/20 de molécule on n'en a employé que 1/40, on a dû doubler les centimètres cubes de l'acide pour obtenir la richesse centésimale).

**Méthode de Fresenius et Will.** — Parmi les procédés potassimétriques, qui reposent sur la détermination de la quantité d'acide carbonique qui peut être expulsée de la potasse par addition d'un acide fort, celui de *Fresenius et Will* tient le premier rang. L'appareil employé pour cela est représenté sur la figure 139. Dans le ballon A on introduit la potasse

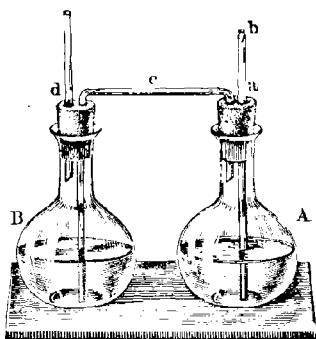


Fig. 139.

pesée et l'on remplit ensuite le ballon jusqu'au tiers avec de l'eau; B est rempli à moitié avec de l'acide sulfurique anglais ordinaire, le tube *a* est fermé à son extrémité *b* par une boule de cire. Les bouchons sont ensuite mis en place et l'appareil est pesé. On aspire maintenant un peu d'air par le tube *d* et l'on raréfie par conséquent l'air dans tout l'appareil. Il en résulte que l'acide sulfurique qui se trouve en B s'élève au sommet du tube *c* et s'écoule dans le ballon A. L'acide carbonique qui se produit en A ne peut se dégager qu'à travers l'acide sulfurique, où il abandonne toute son eau. Lorsque après avoir aspiré plusieurs fois, il ne se dégage pas d'acide carbonique sous l'influence d'une nouvelle quantité d'acide sulfurique, on enlève la cire de l'extrémité du tube *a* et l'on aspire en *d*, jusqu'à ce que tout l'acide carbonique qui remplissait encore l'appareil soit remplacé par de l'air. On laisse refroidir l'appareil, on le dessèche et on le pèse, après avoir replacé la boule de cire sur *a*. Comme la diminution de poids doit être nécessairement égale au poids de l'acide carbonique dégagé, cette diminution fait connaître la quantité de l'acide carbonique, et par conséquent aussi celle du carbonate de potassium qui correspond à celui-ci. Il est clair que la méthode précédente doit subir certaines modifications en rapport avec la composition de la potasse. Tous les sels qui contiennent des acides volatils doivent, s'ils se rencontrent dans la potasse, constituer une source d'erreur; le carbonate de calcium ne doit pas ici être pris en considération, parce que, si ce sel est présent, il peut être séparé par un simple traitement de l'essai avec de l'eau. Au contraire, si la potasse contient du sulfure de potassium, un sulfite ou un hyposulfite, on ajoute à l'essai une petite quantité de chromate jaune de potassium; l'hy-



drogène sulfuré aussi bien que l'acide sulfureux sont décomposés par ce sel au moment où ils deviennent libres, et tous les produits (sulfate de chrome, eau et soufre) qui prennent naissance restent dans le ballon. Si la potasse contient de la potasse caustique, comme cela a lieu pour les potasses de l'Amérique du Nord, le procédé indiquerait une richesse en potasse trop faible. Dans ce cas, qui se rencontre rarement pour les potasses allemandes et russes, on humecte préalablement la potasse avec du carbonate d'ammonium, on la dessèche et on la calcine.

**Expression de la valeur commerciale.** — Comme la potasse est extrêmement hygroscopique, il ne suffit pas, pour déterminer exactement sa valeur commerciale, d'indiquer uniquement combien de carbonate de potassium s'y trouve contenu; cette indication doit se rapporter à la potasse anhydre et l'on doit en outre savoir combien d'eau elle renferme. Pour connaître la teneur en eau, on chauffe une quantité pesée de potasse, 10 grammes par exemple, dans une petite capsule de tôle au-dessus d'une lampe à alcool ou à gaz ou d'un feu de charbon, jusqu'à ce que toute l'eau soit expulsée, ce que l'on reconnaît, lorsqu'un disque de verre maintenu au-dessus de la capsule ne se couvre pas d'humidité; cinq minutes sont en général suffisantes pour cette opération. La perte de poids exprimée en décigrammes indique la teneur centésimale en eau. 6 gr. 23 de cette potasse ainsi desséchée sont pris et ensuite traités comme il a été dit précédemment. Comme 6 gr. 29 de carbonate de potassium et 4 gr. 84 de carbonate de sodium, s'ils étaient des carbonates purs, contiennent exactement 2 grammes d'acide carbonique, chaque quantité de 2 centigrammes de perte indique 1 0/0 de carbonate. Si dans l'essai d'une potasse la perte de poids de l'appareil s'élevait à 1,64 (= 164 centigrammes), cette potasse contiendrait  $164/2 = 82$  0/0 de carbonate de potassium. Pour les usages scientifiques il serait suffisant d'exprimer en centièmes les résultats ainsi obtenus et par exemple de dire une potasse contient dans 100 parties :

Car.	e de potassium.....	82
Se.	giers.....	8
Eau	.....	10
		<hr/>
		100

Pour les transactions commerciales et pour la représentation de la valeur commerciale (*titre*) cette méthode est incommode, parce que la potasse attire l'humidité et que sa composition varie avec sa teneur en eau. C'est pourquoi *Will et Fresenius* ont indiqué une autre méthode beaucoup plus convenable, qu'il serait désirable de voir admettre partout. Dans cette méthode l'indication de la richesse centésimale de la potasse se rapporte toujours à l'état anhydre; cette richesse centésimale est représentée par le numérateur invariable d'une fraction, dont le dénominateur variable indique la teneur variable en eau. Supposons que l'on veuille indiquer qu'une potasse à l'état anhydre contient 60 0/0 de carbo-

nate de potassium, on écrit alors 60/100; si maintenant on admet qu'elle a attiré assez d'humidité pour que 100 pfunds (= 50 kilogr.) pèsent 105 ou 109 pfunds, on a dans le premier cas 60/105 et dans le second 60/109. Par conséquent le prix de la potasse est fixé par le fabricant d'après ce mode de désignation, et la richesse de la marchandise est désignée par une fraction, dont le numérateur indique la teneur en carbonate de potassium, tandis que le dénominateur 100 désigne l'absence d'eau. De la potasse à 60/100 coûte par exemple 18 florins. Le dénominateur qui augmente avec la proportion d'eau absorbée indique immédiatement au marchand quelle quantité de la marchandise hydratée doit lui être livrée pour le même prix. Si de la potasse à 60/100 devient par absorption d'eau à 60/105 ou à 60/109, 105 ou 109 pfunds ne coûteront que 18 florins. Il est évident que ce mode de désignation, tout en étant aussi simple, est beaucoup plus sûr que l'ancien. Toute espèce de doute est ainsi éloignée, tout malentendu prévenu. Le marchand, s'il peut se confier dans la probité du fabricant, n'a besoin que d'effectuer une détermination d'eau, pour juger de la valeur réelle de la marchandise à acheter. En d'autres termes, il n'a besoin que de vérifier le dénominateur de la fraction, parce que ce nombre est variable, et il regarde comme exact le numérateur invariable. En général on indique la richesse de la soude en degrés. En France, les degrés indiquent la richesse centésimale en carbonate de sodium, et en Angleterre la richesse centésimale en soude caustique. Comme maintenant le carbonate de sodium se compose pour 100 parties de 58,6 parties de soude et de 41,4 parties d'acide carbonique :

80° français	=	46°,9	anglais,
86°	—	=	50°,5 —
96°	—	=	52°,8 —
			etc., etc.

**Procédé de Grüneberg pour la détermination de la valeur des potasses.** — Les méthodes d'essai des potasses mentionnées précédemment offrent un grave inconvénient; en effet, dans ces méthodes on ne tient pas compte de la soude qu'elles renferment et on ne s'occupe pas de la qualité des sels de potasse. Et cependant ces derniers ont pour l'industriel une valeur très-variable; le carbonate de potassium vaut plus que le chlorure de potassium, et ce dernier moins que le sulfate de potassium. Il n'y a par conséquent rien autre chose à faire, lorsqu'il s'agit de déterminer la valeur d'une potasse, que d'exécuter une analyse complète, c'est-à-dire de doser chaque sel qui s'y trouve contenu, de fixer pour chaque sel une valeur centésimale et ensuite de réunir ces valeurs en un total représentant la valeur du produit. Par l'emploi de l'analyse volumétrique cela est maintenant facile. La marche de la méthode décrite par H. Grüneberg est la suivante : on cherche la richesse alcalimétrique de la potasse à essayer d'après le procédé de Gay-Lussac, on détermine le chlore avec l'azotate d'argent, et l'acide sulfurique avec

l'azotate de plomb. La potasse est séparée à l'état de bitartrate, qui fait connaître la quantité de cette base. Tout le chlore trouvé est calculé sous forme de chlorure de potassium, et tout l'acide sulfurique à l'état de sulfate de potassium, le reste de la potasse qui n'est pas combiné avec le chlore et avec l'acide sulfurique, abstraction faite de petites quantités négligeables de silicate de potassium, qui est trouvé à l'état de carbonate, est sous forme de carbonate de potassium et calculé sous cette forme. Le carbonate de potassium ainsi déterminé est retranché du carbonate de potassium trouvé par l'alcalimétrie et le reste est transformé en carbonate de sodium suivant la proportion 69,4 : 53,0.

### AMMONIAQUE ET SELS AMMONIACAUX.

**Généralités sur l'ammoniaque.** — L'ammoniaque se trouve toute formée dans l'air et à l'état de sels ammoniacaux dans quelques minéraux, elle se rencontre aussi en assez grande quantité dans les produits volcaniques. La plus grande partie de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux qui est employée dans l'industrie, est cependant extraite par distillation sèche de la houille, des os et des substances animales analogues, par putréfaction de l'urine et distillation du liquide ainsi obtenu, et en faisant agir la vapeur d'eau surchauffée sur certaines combinaisons du cyanogène. L'extraction de l'ammoniaque par réduction de l'acide azotique et des gaz des hauts-fourneaux mérite également d'être mentionnée. Les sources d'ammoniaque utilisées par l'industrie sont les suivantes :

- |                           |   |  |
|---------------------------|---|--|
| a. Sources minérales..... | } | 1. Carbonate d'ammonium naturel.   |
|                           |   | 2. Préparation des sels ammoniacaux dans l'extraction de l'acide borique.  |
|                           |   | 3. Chlorure d'ammonium d'origine volcanique.   |
|                           |   | 4. Ammoniaque préparée avec l'acide azotique dans la purification de la soude.   |
|                           |   | 5. Ammoniaque préparée avec l'azote et l'acide azoteux.  |
|                           |   | 6. — — — l'azote de l'air.   |
|                           |   | 7. — — — certaines combinaisons cyaniques.   |
| b. Sources organiques.... | } | 8. La houille fournit de l'ammoniaque :<br>a. Dans la distillation sèche en vue de la préparation du gaz d'éclairage ;<br>b. Dans sa transformation en coke ;<br>c. Dans son emploi comme combustible. |
|                           |   | 9. Ammoniaque de l'urine putréfiée.  |
|                           |   | 10. — — — extraite par distillation des os.  |
|                           |   | 11. — — — du jus de betteraves.  |

L'ammoniaque  $AzH^3$  se compose de 1 volume d'azote et de 3 volumes d'hydrogène, qui se sont condensés en 2 volumes de gaz ammoniac ; c'est un gaz incolore, qui possède l'odeur pénétrante que l'on connaît et une saveur alcaline brûlante. L'eau absorbe à 15° 72 volumes de gaz ammoniac et à 0° 1050 ; l'ammoniaque liquide (esprit de sel ammoniac) ainsi obtenue a un poids spécifique de 0,824 (= 31,3 0/0  $AzH^3$ ). Mais pour les

usages industriels et pharmaceutiques un liquide moins concentré est plus convenable et d'une conservation plus facile; on prépare presque exclusivement l'ammoniaque avec un poids spécifique de 0,960 (= 9,75 O/O  $\text{AzH}^3$ ). Le tableau suivant indique la relation qui existe entre le poids spécifique de l'ammoniaque liquide et sa richesse en gaz ammoniac :

Poids spécifique.	$\text{AzH}^3$ O/O.	Poids spécifique.	$\text{AzH}^3$ O/O.
0,875	32,50	0,959	10,0
0,824	31,30	0,961	9,5
0,900	26,00	0,963	9,0
0,905	25,39	0,965	8,5
0,925	19,54	0,968	8,0
0,932	17,52	0,970	7,5
0,947	13,46	0,972	7,0
0,951	12,0	0,974	6,5
0,953	11,5	0,976	6,0
0,955	11,0	0,978	5,5
0,957	10,5		

Le gaz ammoniac se dissout aussi en grande quantité dans l'alcool. L'ammoniaque a de nombreuses applications industrielles; ainsi, par exemple, on l'emploie pour extraire l'orseille des lichens, le carmin de la cochenille, pour mouiller le tabac dans la fabrication du tabac à priser, pour enlever au gaz d'éclairage l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré, pour saponifier les graisses et les huiles, pour fabriquer le prussiate de potasse avec le sulfure de carbone, d'après le procédé de *Gélis*, pour dissoudre l'argent (le chlorure d'argent) des minerais; elle sert aussi comme antichlore dans le blanchiment, ainsi que dans les fabriques de laques et de couleurs. En ce qui concerne l'emploi de l'ammoniaque pour l'extraction du cuivre de ses minerais sulfurés, *G. Barral* a émis, en 1852, l'idée que ce métal pouvait sans grillage préalable être extrait des minerais (pyrite cuivreuse, cuivre gris) au moyen de l'ammoniaque. Dans ce but il faut faire traverser par un courant d'air le minerai finement pulvérisé et mélangé avec de l'ammoniaque. Le cuivre se dissoudrait complètement et resterait après la distillation du liquide ammoniacal à l'état d'oxyde de cuivre sous forme de lamelles noires micacées. *Von Hauer*, en essayant cette méthode, n'a pas obtenu des résultats satisfaisants. *Schönbein* a étudié les réactions qui se produisent dans l'extraction du cuivre par l'ammoniaque, et il a trouvé que ce n'est pas l'ammoniaque qui dissout le cuivre des minerais à l'état d'oxyde, mais plutôt l'acide azoteux formé par oxydation de l'ammoniaque. Indépendamment des résultats obtenus par *Schönbein*, *Tuttle* a découvert que l'oxydation de l'ammoniaque se produit en même temps que celle du cuivre et est occasionnée par celui-ci. En ce qui concerne l'application pratique de la méthode précédente, on a trouvé dans des expériences effectuées dans la vallée du Rhin, que l'ammoniaque, bien que l'on ait travaillé dans des vases hermétiquement clos, ne pouvait être récupérée qu'en partie. *Von Liebig* a cherché à expliquer ce phénomène en se basant sur l'obser-

vation de *Way* (qui en réalité a été faite par *Bronner* de Wierloch près Heidelberg); il pense que les éléments argileux du cuivre schisteux employé sur le Rhin enlèvent l'ammoniaque à la dissolution, absolument comme cela a lieu pour la terre arable. L'emploi de l'ammoniaque pour l'extraction du cuivre se trouve ainsi jugé, parce qu'il n'existe aucun moyen pour empêcher son absorption par la poudre du minerai. La propriété des terres riches en argile et des mélanges de composition analogue d'enlever de leur solution aqueuse l'ammoniaque et les sels ammoniacaux, ne doit jamais être perdue de vue dans les applications industrielles de l'ammoniaque. Lorsqu'il s'agit de dissoudre le cuivre contenu sous forme de malachite et d'azurite dans les minerais, la richesse en chaux de ceux-ci étant considérable, on peut employer l'ammoniaque (aussi bien caustique que carbonatée) avec succès, comme l'ont montré les expériences de *Langsdorff* à Thal-Itter. L'emploi de l'ammoniaque pour la *production artificielle de la glace* d'après le procédé *Carré*, mérite d'être mentionné; le principe de cette méthode de fabrication de la glace est le suivant : au moyen de la chaleur on expulse de sa dissolution aqueuse le gaz ammoniac, que l'on recueille immédiatement dans un condensateur suffisamment solide et qu'on liquéfie par refroidissement et pression. Si après l'expulsion du gaz ammoniac on place le vase dans de l'eau froide, il se produit un vide dans l'appareil et il s'ensuit une nouvelle évaporation de l'ammoniaque liquide renfermée dans le condensateur, qui est de nouveau absorbée par l'eau contenue dans le vase. Mais pour reprendre de nouveau son état gazeux, l'ammoniaque doit absorber une grande quantité de chaleur, qu'elle enlève à ce qui la touche immédiatement, et c'est ce qui produit l'abaissement de température nécessaire pour la production de la glace. La machine à glace de *Carré* donne par chaque kilogramme de charbon brûlé 40 kilogrammes de glace. Enfin, on ne doit pas passer sous silence la proposition faite par *Fournier*, d'employer le gaz ammoniac pour s'assurer de l'imperméabilité des tuyaux de conduite pour le gaz d'éclairage. Dans ce but on fait passer ce dernier à travers de l'ammoniaque, avant de le faire arriver dans le tuyau de conduite. Il suffit maintenant, le bec étant fermé, de promener dans toute la longueur du tuyau une baguette imbibée d'acide chlorhydrique ou du papier rouge de tournesol, pour découvrir s'il y a des fuites, que du reste l'odeur est souvent suffisante pour faire reconnaître. Pour ce qui est de l'importance de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux en général, nous pouvons dire qu'elle augmente de jour en jour, non-seulement en ce qui concerne son emploi en agriculture et en tant que l'ammoniaque est un corps indispensable pour la formation du salpêtre, mais encore parce que cette base est dans beaucoup de cas employée à la place de la potasse pour certains usages industriels.

Dans ces derniers temps, le gaz ammoniac a été aussi employé comme *moteur*. Le principe sur lequel reposent les *machines mues par le gaz ammoniac* consiste à expulser par la chaleur le gaz d'une solution aqueuse

d'ammoniaque. On fait agir le gaz dans une machine à piston, qui est disposée exactement comme une machine à vapeur munie de condenseurs. Lorsque le gaz ammoniac a agi dans le cylindre, il est absorbé par de l'eau froide. Des machines de ce genre ont été construites par *V. Wucyenberch* et *A. Tellier* ; on a proposé le gaz ammoniac pour faire le vide dans des tonneaux ; *Fromont* a construit des pompes mues par le gaz ammoniac.

**Préparation de l'ammoniaque.** — On prépare l'ammoniaque en décomposant à chaud le sel ammoniac ou le sulfate d'ammonium par la chaux caustique et en faisant absorber par de l'eau froide le gaz ammoniac qui se dégage. Dans la pratique la chaux est toujours employée en excès ; on prend parties égales de sel ammoniac et de chaux. Dans certaines opérations chimico-techniques, il se dégage du gaz-ammoniac en grande quantité, ainsi, par exemple, dans la préparation du carbonate d'ammonium par sublimation d'un mélange de sel ammoniac et de craie, opération dans laquelle pour 400 parties de carbonate d'ammonium obtenues, environ 14 parties de gaz ammoniac deviennent libres et peuvent être employées pour la fabrication de l'ammoniaque, après avoir été recueillies dans l'eau. *Wagner* a fait remarquer que dans certaines conditions locales la fabrication de l'ammoniaque (destinée aux usages industriels) peut être combinée avec celle du blanc de baryte (sulfate de baryum) ; dans ce but on précipite à l'état de blanc de baryte à l'aide

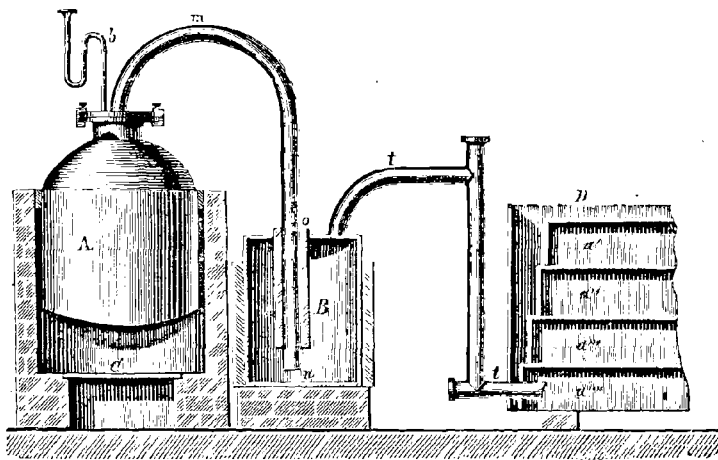


Fig. 140.

de la baryte caustique l'acide sulfurique d'une dissolution de sulfate d'ammonium et l'on sépare le liquide clair du précipité.

Pour préparer en grand l'ammoniaque, on emploie l'appareil représenté en coupe par la figure 140. L'appareil producteur du gaz est une chau-

dière de fonte A, qui est fixée dans un fourneau jusqu'au point où commence l'hémisphère qui la surmonte. Une plaque de fer fixée avec des vis et lutée avec un mastic de minium ferme le col de la chaudière; à travers cette plaque passe un tube de fer *m* qui conduit le gaz ammoniac dans le vase laveur B. Ce dernier est un vase de tôle fermé établi dans une cuve de bois, et dont l'ouverture supérieure est traversée par un large tube *o*, dans lequel pénètre le tube abducteur *m*. Le vase laveur doit seulement contenir assez d'eau pour que l'extrémité des tubes *n* et *o* plonge dans ce liquide, parce que dans le cours de l'opération une assez grande quantité de vapeur d'eau provenant de la chaudière vient se condenser dans ce vase. Dans la chaudière on introduit 100 parties de chaux éteinte et réduite avec de l'eau en un lait peu épais; lorsque le lait de chaux s'est complètement refroidi, on ajoute 100 parties de sel ammoniac pulvérisé ou de sulfate d'ammonium, en ayant soin de brasser le lait de chaux avec une baguette de fer. Lorsque le couvercle de la chaudière a été vissé et luté, on commence à faire le feu sur la grille C. Le manomètre à mercure *b*, qui se trouve sur le couvercle de la chaudière, permet d'observer la marche du dégagement. Le gaz ammoniac passe par le tube *t* du vase laveur dans l'appareil à absorption D imaginé par *Brunnquell*, et que l'on doit recommander partout où l'on opère sous une faible pression. Cet appareil se compose d'une grande caisse et de quatre plus petites *a'*, *a''*, *a'''*, *a''''*, dont les ouvertures sont tournées par en bas, et placées l'une sur l'autre. Le fond de ces dernières caisses est muni d'orifices occupant alternativement l'un des côtés étroits de chaque boîte. La grande boîte est remplie avec de l'eau. Si maintenant le gaz ammoniac arrive par le tube *t* dans la boîte *a''''*, il se répand au-dessous de celle-ci en formant une bulle prenant un accroissement de plus en plus grand (à peu près comme les bulles d'air au-dessous de la glace), jusqu'à ce qu'elle ait atteint les orifices par lesquels le gaz s'élève en bulles isolées, pour reproduire le même phénomène sous le fond de la deuxième, de la troisième et de la quatrième boîte. La grande boîte est placée dans une cuve de bois parcourue par un courant d'eau destiné à la refroidir. La chaudière de fonte A a une capacité telle qu'elle peut contenir 20 kilogr. de sulfate d'ammonium et 80 litres d'eau. L'opération est terminée lorsque le fond de la chaudière est chauffé au rouge sombre et que le mercure du manomètre occupe le niveau le plus bas. Le liquide qui se trouve dans le vase laveur B peut être employé pour délayer la chaux éteinte destinée à une autre opération. Depuis quelque temps on prépare de grandes quantités d'ammoniaque (destinée à des usages industriels) au moyen de l'eau du gaz provenant de la fabrication du gaz d'éclairage, en distillant ce liquide avec de l'hydrate de chaux (voyez plus loin).

Les recherches de *H. Rose*, de *Persoz* et de *Rammelsberg* ont montré que le chlorure de calcium absorbe le gaz ammoniac et le restitue lorsqu'on le chauffe; *Knab* a cherché à appliquer cette propriété pour l'emmagasinage du gaz ammoniac. Tandis que l'ammoniaque la plus forte ne con-

tient que 25 0/0 AzH<sup>3</sup>, la préparation de *Knab* en renferme 50 0/0. Au point de vue du transport la proposition de *Knab* n'est pas sans intérêt.

**Sources minérales de l'ammoniaque.** — Avant de décrire la préparation des sels ammoniacaux avec les os, la houille et l'urine, nous parlerons brièvement des *sources minérales de l'ammoniaque*, dont quelques-unes ont déjà acquis une importance industrielle.

1° Le *carbonate d'ammonium naturel* se trouve en grande quantité dans les dépôts de guano du Pérou, du Chili et de la côte occidentale de la Patagonie. Il a été importé pour la première fois en Allemagne comme article de commerce en l'année 1848. L'analyse d'un échantillon a donné 20,44 d'ammoniaque, 54,35 d'acide carbonique, 24,54 d'eau et 21,54 de substances insolubles, et d'après cette analyse l'ammoniaque se trouve à l'état de bicarbonate (AzH<sup>3</sup>) HCO<sup>2</sup>.

2° L'extraction du *sulfate d'ammonium naturel* comme produit accessoire de la fabrication de l'acide borique en Toscane a acquis depuis quelques années une extension considérable. Les *suffioni* contiennent, indépendamment de l'acide borique, des sulfates de potassium, de sodium, d'ammonium, de rubidium, etc. Une expérience effectuée à Travale montre combien est grande la quantité de ces substances. Quatre *suffioni* n'ont pas donné dans l'espace de 24 heures moins de 5,000 kilogr. de sel, se composant de 150 kilogr. d'acide borique, de 1,500 kilogr. de sulfate d'ammonium, de 1,750 kilogr. de sulfate de magnésium, de 750 kilogr. de sulfate de fer et de sulfate de manganèse, etc. L'ammoniaque est probablement un produit des corps organiques azotés qui se rencontrent en grande quantité dans les montagnes de la Toscane. La terre qui entoure les lagunes contient du sulfate d'ammonium en grande quantité; en combinaison avec les sulfates de fer, de sodium et de magnésium, ce sel forme la *boussingaultite*, minéral découvert par *Bechi*.

3° Les sels ammoniacaux d'*origine volcanique* offrent peu d'importance pour l'industrie. Le sulfate d'ammonium se trouve sous le nom de *mas-cagnin* comme produit de sublimation du Vésuve et de l'Etna. Il en est de même pour le sel ammoniac, qui se rencontre plus fréquemment et quelquefois en grande quantité; ainsi il s'est trouvé, par exemple, à l'Etna, dans les années 1635 et 1669, en quantité telle qu'il a pu être recueilli et mis en vente dans les villes de Catane et de Messine. Le courant de 1832 déposa une assez grande quantité de sel ammoniac pour que le guide du géologue *Élie de Beaumont* pût, en le recueillant, gagner une somme suffisante pour l'entretien de sa vie.

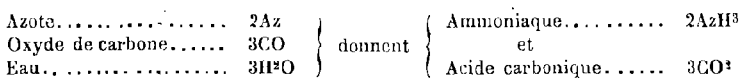
4° Dans un grand nombre d'opérations chimiques ayant pour but la fabrication de produits minéraux il se forme de l'ammoniaque, mais le plus souvent la quantité de cette base n'est pas suffisante pour que son extraction paraisse avantageuse. C'est ce qui a lieu, par exemple, dans la *préparation de la soude caustique* (voyez page 333), et dans la purification de celle-ci par le nitrate de sodium. La quantité d'ammoniaque qui se dégage dans ces dernières opérations est si considérable que la condensation



de l'alcali semble rémunératrice ; dans ce cas on n'aurait qu'à faire communiquer la chaudière qui sert pour l'évaporation de la lessive avec une colonne à coke ordinaire. Lorsqu'on prépare l'arséniate de sodium en dissolvant de l'acide arsénieux dans une lessive de soude, en évaporant à sec la dissolution d'arsénite de sodium et en chauffant le résidu mélangé avec du nitrate de sodium, il se produit également de grandes quantités d'ammoniaque.

5° On a aussi cherché à obtenir l'ammoniaque comme *produit accessoire de la fabrication de l'acide sulfurique*, en transformant en ammoniaque les vapeurs d'acide nitreux qui se dégagent. D'après *W. Neath*, on fait passer ces vapeurs mélangées avec de la vapeur d'eau à travers une cornue chauffée au rouge et remplie de morceaux de charbon de bois. L'ammoniaque qui se dégage est recueillie à la manière ordinaire dans de l'acide sulfurique. Il n'est pas probable que la méthode précédente puisse être employée avec avantage pour la condensation et l'utilisation des vapeurs qui se dégagent des chambres de plomb, parce que l'absorption des vapeurs nitreuses par l'acide sulfurique ne laisse rien à désirer ; cependant dans certaines circonstances elle pourrait peut-être être appliquée dans les fabriques de produits chimiques, ainsi, par exemple, pour la préparation du nitrobenzol dans les fabriques d'aniline, de l'acide oxalique, de l'acide picrique, etc.

6° Les nombreuses tentatives pour transformer directement l'azote de l'air en ammoniaque n'ont conduit jusqu'à présent à aucun résultat pratique. Le procédé proposé par *Fleck* est peut-être digne d'attention ; il consiste à faire passer un mélange d'azote, d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau sur de l'hydrate de chaux chauffé au rouge ; il se forme de l'ammoniaque et de l'acide carbonique :



1° L'utilisation *indirecte* de l'azote atmosphérique pour la production de l'ammoniaque est plus importante. D'après le procédé proposé par *Margueritte*, on prépare d'abord du *cyanure de baryum* et on en expulse l'azote à 300° à l'état d'ammoniaque au moyen d'un courant de vapeur. D'après le brevet anglais, on calcine dans un creuset du carbonate du baryum avec 20 ou 30 0/0 de goudron de houille, afin de diviser la masse et la rendre poreuse. Après avoir ainsi préparé de la baryte, on laisse refroidir le mélange carbonifère et on l'introduit dans une cornue d'argile ou de fer. On fait ensuite arriver un courant d'air, que l'on a préalablement saturé avec de la vapeur d'eau, en le faisant passer sur de l'eau en ébullition. Si l'on a soin de maintenir constamment le mélange à la température de 300°, il se dégage une abondante quantité d'ammoniaque, parce que tout l'azote du cyanure de baryum est expulsé sous forme d'am-

moniaque. La baryte qui reste sous forme de carbonate est de nouveau employée. La pratique ne s'est pas encore prononcée sur la valeur de la méthode précédente. A cette occasion nous mentionnerons le dégagement d'ammoniaque, qui se produit lorsque la soude brute sort du four, et qui se continue jusqu'au refroidissement de la masse. Cette ammoniaque se forme sans doute par l'action de l'air humide sur les cyanures alcalins, qui se trouvent dans la soude brute en quantité considérable. Dans la fabrique de produits chimiques de *Kuhlmann* à Lille, des expériences ont été effectuées dans le temps sur la production d'ammoniaque qui vient d'être mentionnée. La production de l'ammoniaque dans les hauts-fourneaux alimentés avec du coke doit aussi être indiquée; si l'on considère que, d'après *Bunsen* et *Playfair*, le haut-fourneau *Alfreton* produit chaque jour au moins 112 kilogr. 350 de cyanure de potassium et que dans ce même haut-fourneau on peut extraire par jour des gaz du gueulard 107 kilogr. de sel ammoniac, sans augmenter beaucoup la dépense et sans apporter le moindre trouble dans l'opération, il est présumable que cette ammoniaque est un produit de décomposition des cyanures qui se forment dans le haut-fourneau.

**Sources organiques de l'ammoniaque.** — Les sources organiques de l'ammoniaque sont pour l'industriel beaucoup plus importantes que les sources minérales, et parmi celles-là la houille occupe le premier rang. La houille cède sous forme d'ammoniaque son azote, qui en moyenne forme 0,75 0/0 du poids du charbon séché à l'air, dans trois applications de ce produit :

α. Dans la distillation sèche en vue de la *préparation du gaz d'éclairage* : dans ce cas l'ammoniaque se rend dans l'eau de condensation ou eau du gaz, qui consiste essentiellement en une dissolution aqueuse de sesquicarbonate d'ammonium. Cette source de l'ammoniaque est extrêmement abondante. A Londres seulement on distille annuellement 1 million de tonnes de houille pour la fabrication du gaz d'éclairage. En admettant qu'il soit possible d'extraire tout l'azote à l'état de sel ammoniac, on obtiendrait environ 9,723,000 kilogr. de ce sel comme produit annuel.

β. Dans la transformation de la houille en coke il se forme également de l'ammoniaque que l'on a dernièrement essayé de transformer aussi en sels ammoniacaux. Après de nombreuses expériences demeurées sans résultats on est parvenu récemment dans la grande usine à coke d'Alais en France à extraire avec avantage des sels ammoniacaux. Dans l'usine à coke de la *Société de carbonisation de la Loire* près Saint-Étienne, on extrait dans le four à coke de *Knob* de grandes quantités de sels ammoniacaux. Nous ferons remarquer à cette occasion, qu'en présence de l'importance toujours croissante des couleurs de goudron on devrait abandonner l'ancienne méthode de préparation du coke, et imaginer un nouveau procédé permettant l'extraction du benzol indispensable à l'industrie des couleurs de goudron et facilitant celle des sels ammoniacaux.

γ. Dans l'emploi de la houille comme combustible, une partie de

l'azote de cette matière se dégage sous forme d'ammoniaque. Bien que les conditions dans lesquelles la houille brûle le mieux et le plus complètement dans un foyer, soient précisément celles dans lesquelles la formation de l'ammoniaque est empêchée, et que la condensation de l'ammoniaque des gaz de la fumée offre de grandes difficultés, de nombreuses tentatives ont cependant été faites pour résoudre ce problème si important pour l'industrie. Il est difficile d'enlever l'ammoniaque aux gaz de la combustion en faisant passer ceux-ci sur du plâtre, du sulfate de fer, du protochlorure de manganèse, du lignite en poussière et des substances analogues; aussi semble-t-il plus avantageux de faire en sorte que, pendant la combustion même de la houille, l'ammoniaque se transforme en un sel facilement condensable, en chlorure par exemple, et s'échappe sous cette forme avec les gaz de la combustion. Dans ce but la houille est humectée avec une dissolution de chlorure de magnésium, telle que l'eau mère des salines et du traitement de la carnallite. L'acide chlorhydrique dégagé du chlorure de magnésium par la chaleur de combustion, se combine avec l'ammoniaque qui prend en même temps naissance et forme du sel ammoniac. Les gaz de la combustion sont amenés de la cheminée dans une chambre (peut-être à l'aide d'un appareil à épuisement), où se dépose le sel ammoniac, qui est purifié par sublimation. *Kuhlmann* procéda de la manière suivante avec les vapeurs mélangées aux gaz de combustion de la houille qui s'échappent du four dans lequel on brûle les os : avant leur arrivée dans la cheminée, il les fit passer dans un grand réservoir de pierre, où une solution de chlorure de manganèse était continuellement élevée à l'aide d'une sorte de roue à godets et versée sous forme de pluie. Du liquide contenant du sel ammoniac, on extrayait ensuite ce produit. Cependant le résultat ne répondit pas à ce qu'on attendait, parce que la suie qui se déposait rapidement devenait un obstacle pour l'absorption.

**Extraction de l'ammoniaque des eaux du gaz.** — Ainsi qu'il résulte des indications précédentes, les résultats des efforts tentés dans le but d'utiliser sous forme d'ammoniaque l'azote de la houille dans la préparation du coke et dans l'emploi de cette matière comme combustible, n'ont actuellement pour l'industrie qu'une importance secondaire, mais il n'en est pas de même pour la *distillation sèche de la houille*, en vue de la fabrication du gaz d'éclairage, qui constitue la source d'ammoniaque la plus importante qui existe. Dans la distillation de la houille il se forme, indépendamment des produits gazeux qui constituent le gaz d'éclairage, des vapeurs qui après leur condensation se présentent sous forme de goudron, et d'eau du gaz ou de condensation. Cette dernière consiste essentiellement en une solution aqueuse de sesquicarbonate d'ammonium qui contient en outre du sulfure d'ammonium et du cyanure d'ammonium, avec de petites quantités de sulfocyanure d'ammonium et de sel ammoniac. En outre elle est toujours colorée et rendue impure par des particules goudronneuses.

L'eau de condensation n'a pas, on le comprend, une richesse constante en ammoniacque ; cette richesse dépend du degré d'humidité de la houille, de la teneur en azote de celle-ci et de la température à laquelle la distillation s'est effectuée. Plus la température est élevée et plus longtemps elle a agi, plus est grande la quantité d'azote qui est expulsée à l'état d'ammoniacque, ainsi que celle qui est transformée soit en aniline, chinoline, lépidine, etc., soit en cyanogène. La houille telle qu'elle est employée dans les fabriques de gaz (avec environ 5 0/0 d'eau hygroscopique) contient 0,75 0/0 d'azote<sup>1</sup>. 100 kilogr. d'une houille de ce genre peuvent par conséquent dans des circonstances favorables fournir seulement 910 gram. d'ammoniacque. En moyenne on a trouvé que 1 mètre cube d'eau du gaz donne au moins 50 kilogr. de sulfate d'ammonium sec, de telle sorte que pour la préparation de 100 kilogr. de ce sel 20 hectolitres d'eau du gaz sont nécessaires.

L'ammoniacque de l'eau du gaz peut être extraite de diverses manières. Dans les localités où l'on a des débouchés pour le sel ammoniac impur (ou le sulfate d'ammonium) et du combustible à bas prix, on peut neutraliser directement l'eau du gaz par l'acide chlorhydrique et ensuite évaporer le liquide. Ce procédé est mis en pratique par exemple dans une fabrique de sel ammoniac de Liverpool, où pendant l'hiver on prépare environ 150 kilogr. de sel ammoniac brut par semaine.

Dans la plupart des cas l'eau du gaz est soumise à une distillation afin d'en éliminer le carbonate d'ammonium, qui est transformé soit en sulfate d'ammonium (comme dans l'appareil construit par *Mallet*, soit en ammoniacque (comme dans l'appareil de *Rose*).

**Appareil de Mallet.** — L'appareil de *Mallet*, employé dans plusieurs grandes fabriques de gaz, est représenté en coupe verticale par la fig. 141. Le principe de cet appareil est le suivant : de la vapeur d'eau est amenée dans un grand vase rempli avec de l'eau du gaz, la vapeur déplace l'ammoniacque pure ou carbonatée, suivant qu'on a ou qu'on n'a pas ajouté préalablement de la chaux, et cette ammoniacque arrive dans un liquide acide, où elle est convertie en sulfate d'ammonium. Il se compose de deux (ou trois) chaudières A et B en tôle forte disposées en gradins. A est placée directement sur le foyer, et son couvercle est muni d'un tuyau de plomb *c*, qui plonge dans la deuxième chaudière B, laquelle est chauffée graduellement. Chaque chaudière porte un trou d'homme *b* et *c* et un appareil agitateur *a* et *a'*. Les deux chaudières, A et B, communiquent entre elles non-seulement par *c*, mais encore par le tuyau *d*, au moyen duquel l'eau du gaz épuisée peut être amenée de B en A, pour être retirée de A à l'aide d'un tube muni d'un robinet (qui n'est pas visible dans le dessin). Ces deux chaudières sont remplies d'eau du gaz addi-

<sup>1</sup> D'après *A. W. Hofmann* (Report by the Juries, London, 1853, p. 57), la houille ne donne, même lorsqu'on la distille, que 1/3 de son azote ; 2/3 restent dans le coke. Cependant il n'existe pas d'expériences exactes sur ce point.

tionnée d'un lait de chaux. L'ammoniaque est mise en liberté et il se forme du carbonate et du sulfure de calcium, qui restent dans l'eau après l'expulsion de l'ammoniaque. Les eaux du gaz déjà chaudes arrivent du réfrigérant D dans les deux chaudières au moyen du tuyau *h*. Le réfrigérant D est alimenté par le réservoir E dont le liquide s'écoule dans le tube à entonnoir *g*. Le gaz ammoniac qui se dégage de la chaudière A passe avec un courant de vapeur dans la chaudière B, il échauffe

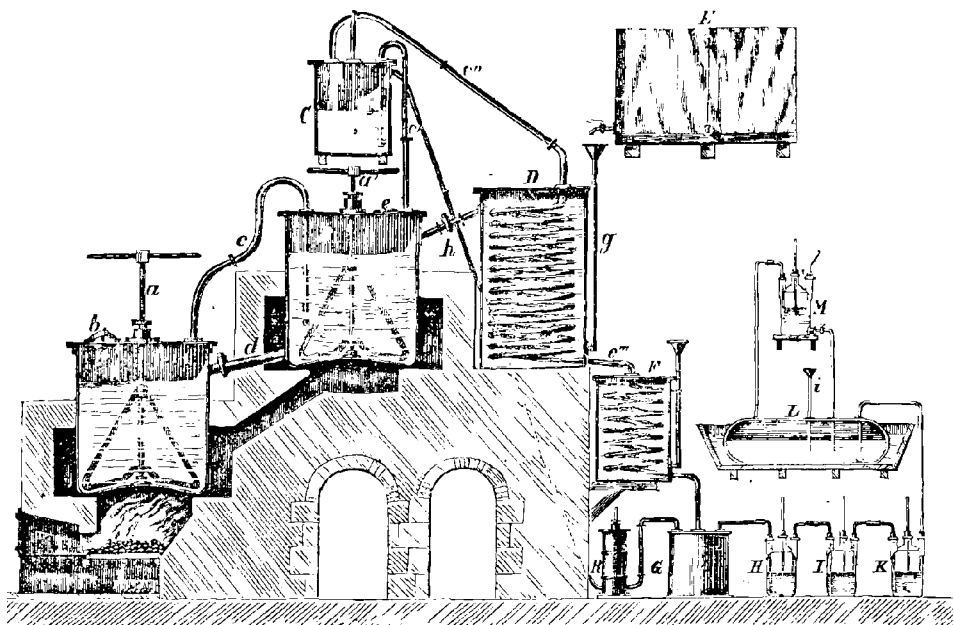


Fig. 141.

l'eau du gaz qui se trouve dans cette dernière et en chasse l'ammoniaque. Le gaz passe de B par le tube *e'* dans l'appareil laveur et de là dans le réfrigérant D, où il est refroidi avec de l'eau du gaz, et enfin dans le réfrigérant F, que l'on alimente avec de l'eau ordinaire. L'eau condensée dans les deux réfrigérants et le gaz ammoniac arrivent dans le vase G ; au moyen de la pompe R le liquide est amené de ce vase dans le vase C, duquel on le laisse écouler de temps en temps dans la chaudière B pour en chasser une seconde fois l'ammoniaque. Le gaz ammoniac non condensé passe du vase G dans un appareil de *Woulf*. Le premier flacon H contient de l'huile d'olives, qui doit retenir les hydrogènes carbonés mélangés avec l'ammoniaque, le flacon I une lessive de soude pour dépouiller le gaz de tous les corps étrangers, enfin le dernier flacon est rempli à moitié avec de l'eau pure. De ce dernier flacon laveur le gaz

ammoniac se rend dans un grand vase L garni de plomb, contenant de l'acide sulfurique étendu, si l'on veut préparer du sulfate d'ammonium, ou de l'eau, si c'est de l'ammoniaque liquide que l'on veut obtenir. Le vase L est refroidi avec de l'eau et il est muni d'un tube à entonnoir *i* pour verser l'acide, et d'un autre tube qui conduit le gaz non absorbé dans un vase rempli d'eau. Lorsque la neutralisation est achevée, le contenu du vase à saturation est évaporé à cristallisation.

**Appareil de Rose.** — Lorsqu'il s'agit de préparer de l'ammoniaque liquide, on peut recommander l'appareil construit par *Rose* de Schönning près de Brunswick, que la figure 142 représente en coupe verticale. Cet appareil se compose de la chaudière A chauffée directement, des caisses B et C, qui sont chauffées par les tubes condensateurs *d*, *e* et *f*; D, E et F sont des vases à absorption qui communiquent avec les condensateurs

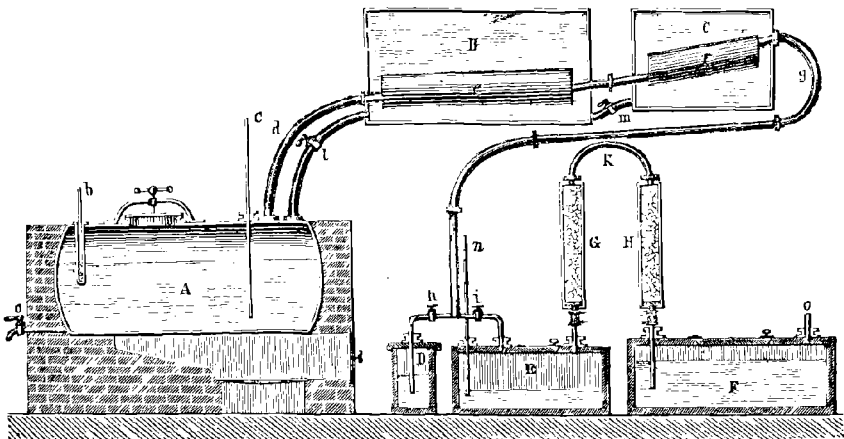


Fig. 142.

au moyen du tuyau *g*, et dont les deux derniers sont en communication l'un avec l'autre au moyen des filtres à gaz G et H. L'eau du gaz préalablement chauffée dans B et C peut être amenée dans la chaudière par les tubes *m* et *l* munis de robinets, tandis que l'eau du gaz froide n'arrive pas dans la chaudière, mais toujours dans les deux réfrigérants B et C. La chaudière est remplie aux deux tiers avec l'eau du gaz à laquelle on ajoute de l'hydrate de chaux. Les filtres à gaz G et H en fer-blanc communiquent ensemble au moyen d'un tube de plomb et sont chargés avec du charbon de bois fraîchement calciné, qui enlève au gaz qui le traverse toutes les matières empyreumatiques. Le vase à absorption D contient de l'acide chlorhydrique, les deux autres (E et F) de l'eau pure. Lorsque la chaudière, les caisses B et C et les vases à absorption sont chargés et que les filtres à gaz sont en place, on commence à chauffer sous

la chaudière A ; le gaz ammoniac mélangé avec de la vapeur d'eau perd dans les condensateurs *e* et *f* une partie de son eau qui retombe dans la chaudière. Dans le liquide de la chaudière on plonge un étui en fer-blanc *b* rempli avec de la limaille de laiton, au milieu de laquelle est placé un thermomètre. Dès que la température a atteint 92 ou 94° cent., on ouvre le robinet *h* et l'on ferme le robinet *i*, qui jusque-là était ouvert, afin que le gaz ammoniac arrive dans l'acide chlorhydrique du vase D. Lorsque les filtres à gaz où l'ammoniaque a été purifiée ont été remplacés par des nouveaux, on ferme *h* et l'on fait arriver de nouveau le gaz par *i* dans E, et de là, par les filtres à gaz G et H, dans le principal vase à absorption F. Les filtres à gaz sont renouvelés aussitôt que la température de la chaudière A s'est élevée à 96, 98 et 100°. Quand la température a atteint 103° cent. (en supposant le point d'ébullition de l'eau dans le lieu où l'on opère = 100° cent.), toute l'ammoniaque du liquide contenu dans A s'est dégagée et on laisse écouler celui-ci par le robinet D. La chaudière est chargée de nouveau avec de la chaux et de l'eau du gaz préalablement chauffée dans les caisses B et C. Pendant que la température s'élève peu à peu dans la chaudière A à 105°, la caisse B s'échauffe à 90 et C à 25 ou 32°. Le vase F contient 150 à 120 litres d'eau, qui est transformée en ammoniaque d'un poids spécifique de 0,910 à 0,920. L'appareil décrit précédemment, dans lequel on peut contrôler la grandeur de la pression gazeuse au moyen des tubes de sûreté *c* et *n*, peut dans les fabriques de gaz être disposé de manière à ce que les eaux de condensation à odeur infecte puissent au moyen de tubes de fonte être dirigées des citernes cimentées et fermées dans les caisses B et C, ce qui permet d'effectuer le traitement sans aucune gêne pour le voisinage.

**Appareil de Lunge.** — L'appareil indiqué par G. Lunge est bien préférable au précédent. *a* (fig. 143) est la chaudière distillatoire, *h* le tube de dégagement s'adaptant avec le serpent *c*, qui est placé dans le vase *d* de tôle (ou mieux de bois revêtu de plomb) rempli avec de l'eau ammoniacale. Le tube *e* muni d'un robinet permet de faire écouler le contenu de *d* dans *a*, quand après la fin de l'opération ce dernier a été vidé. Le tube de vidange *f* est disposé de manière à ce qu'il ne puisse pas être bouché par la chaux et qu'on puisse toujours le nettoyer sans difficulté. *g* est la soupape conique ou à boulet, qui ferme le tube de vidange pendant l'opération. L'agitateur *h* en forme de râteau sert pour empêcher la chaux d'adhérer au fond de la chaudière et pour la brasser avant de vider celle-ci. *k* est un tube destiné au remplissage du vase *d*, *i* est un tube qui met en communication le vase *d* avec le tube *h*; il est muni d'un robinet que l'on ouvre lorsque le liquide de *d* est trop chaud, ce qui permet aux vapeurs produites en *d* de se dégager, et celles-ci en passant par *i* vont vers *h* et *c* avec les vapeurs provenant de la chaudière *a*. En continuant leur marche, les vapeurs arrivent dans le vase laveur *k*, que l'on peut remplir avec un lait de chaux; on pourrait aussi mettre dans ce vase du charbon de bois, par exemple, et dans ce cas

il faudrait à la place de l'entonnoir pratiquer une ouverture plus large. Les vapeurs parviennent encore dans le vase à absorption *l*, qui est en bois revêtu de plomb. Le plomb ne doit pas être soudé, mais les bords des différentes feuilles qui garnissent le vase doivent être unies par fusion à l'aide de la flamme du gaz oxy-hydrogène. Le gaz pénètre par le tube de plomb *m* terminé inférieurement en forme d'entonnoir ; au-dessous de ce tube se trouve une capsule de plomb. L'emploi de cette capsule constitue un perfectionnement parce que la portion du fond de plomb où viennent crever les bulles gazeuses est très-rapidement détruite. On ne peut pas recourber en haut le tube de plomb, parce qu'il se boucherait

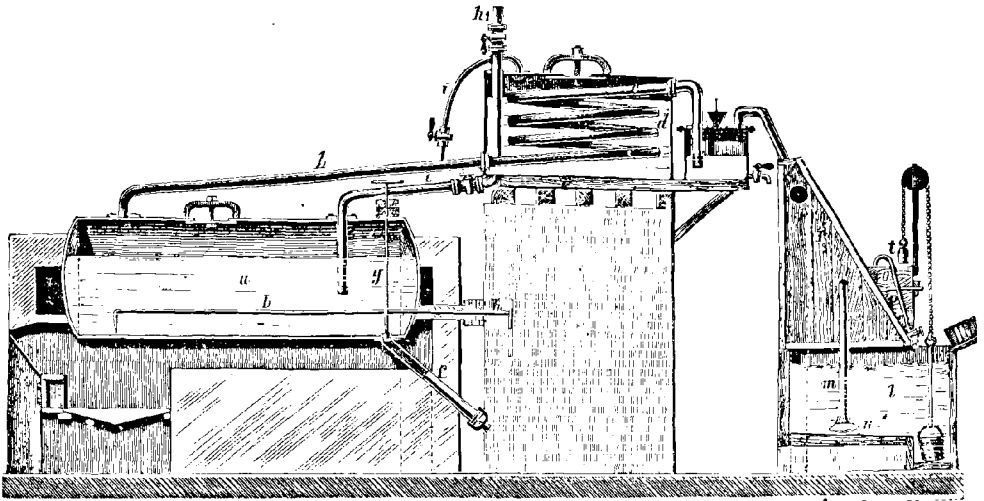


Fig. 143.

trop facilement. *o* est un petit vase de bois revêtu de plomb et ouvert par en haut dans lequel on vide les bonbonnes d'acide ; l'acide coule ensuite par le siphon *p* muni d'un robinet de verre dans le vase à saturation *l*, et on règle sa quantité de manière à ce que le liquide conserve toujours le même degré d'acidité. Les vapeurs qui se dégagent sont recueillies dans le dôme *r* et sont conduites au moyen d'un large tuyau (ponctué dans la figure) dans la cheminée la plus proche, ou mieux dans un foyer. On peut aussi amener les carneaux de la chaudière *a* sous le fond de *l*, qui alors ne doit pas être en bois, mais en fer ; mais cela est à peine nécessaire, parce qu'une quantité de sel très-abondante se dépose en *l*. Par l'ouverture placée à droite on fait tomber le sel du fond incliné dans la cavité *s*, où se trouve un seau de plomb percé de trous ; lorsque celui-ci est plein de sel, on l'élève au moyen de la chaîne et de la poulie représentées dans la figure, ce qui peut être fait sans peine au moyen du contre-poids *t*, on



le laisse égoutter quelques instants et ensuite on le vide dans les paniers d'osier *u*, dont un certain nombre se trouve sur le bord du vase *l*. On procède du reste comme avec l'appareil de *Rose*, seulement il n'y a pas besoin d'évaporation, parce que toutes les eaux mères retombent en *l*.

**Ammoniaque extraite de l'urine putréfiée.** — *L'urine putréfiée* est une source importante d'ammoniaque. Lorsque des matières organiques azotées entrent en putréfaction, il se forme toujours de l'ammoniaque, et si le corps organique est une substance protéique, il se transforme partie en carbonate d'ammonium, partie en sulfure d'ammonium; si au contraire le corps organique est exempt de soufre, et il n'y a que les substances de ce genre qui peuvent être employées pour la préparation de l'ammoniaque, il ne se produit que du carbonate d'ammonium. C'est ce qui a lieu dans la putréfaction de l'urine, où l'urée,  $\text{CH}^{\text{Az}}\text{2O}$ , passe à l'état de carbonate d'ammonium en absorbant de l'eau. L'urine putréfiée est employée telle quelle, par exemple pour désuinter la laine et pour dégraisser le drap, ou bien elle est soumise à la distillation. Le produit de celle-ci se nomme *esprit d'urine*.

L'appareil qui convient particulièrement pour cette distillation est celui qu'emploie *Figuera* dans sa fabrique de Bondy près Paris, et qui mérite aussi d'être connu en Allemagne. Le contenu des latrines et des cloaques de Paris, déposé à La Villette, est au moyen de pompes colossales envoyé dans un tuyau qui, longeant le canal de l'Ourcq, vient à quelques kilomètres de distance déboucher dans de vastes réservoirs établis près de Bondy, au milieu de la forêt de ce nom. Au bout de quelque temps il se sépare dans ces réservoirs une masse solide qui après fermentation et dessiccation est livrée au commerce sous le nom de *poudrette*. On fait écouler dans d'autres bassins le liquide assez clair qui surnage ce dépôt. On nomme ce liquide *eaux vanes*. Les eaux vanes à leur arrivée dans les bassins ne renferment que peu d'ammoniaque, mais il s'en forme une grande quantité dès qu'elles entrent en putréfaction. Au bout d'un mois environ, le liquide est bon à distiller. L'appareil de *Figuera* (fig. 144) consiste essentiellement en un générateur dont la vapeur arrive dans deux grands cylindres en tôle, qui sont remplis d'eaux vanes; le carbonate d'ammonium expulsé se condense d'abord dans le serpentín de plomb d'un réfrigérant et arrive à l'état liquide dans une solution acide, où il est transformé en sulfate d'ammonium. L'appareil est disposé de la manière suivante : la cuve de bois *A* contient 250 hectolitres et on la remplit d'eaux vanes au moyen du tuyau *h*. *C* et *C'* sont deux vases de tôle ayant chacun 100 hectolitres de capacité, *P* et *P'* sont des vases analogues, mais beaucoup plus petits, dont la destination sera indiquée ultérieurement. Au commencement de l'opération le générateur *W*, d'une contenance de 130 hectolitres, est rempli avec le liquide de *C* et *C'* presque épuisé par la distillation précédente; il contient encore de petites quantités d'ammoniaque et en outre il est assez chaud pour que l'opération puisse être continuée sans interruption. Les eaux vanes préalablement échauffées

en A passent par un tube qui traverse le fond de la cuve A dans le vase C et de là par le tuyau *h''* dans le vase C', après quoi A est de nouveau remplie avec des eaux vanes fraîches. Le générateur est muni de trois tubes; T est le tube qui donne issue à la vapeur, le tube *m* descend dans la chaudière jusqu'à quelques centimètres du fond et il s'élève au-dessus de la toiture de la fabrique; il sert de tube de sûreté et indique en même temps si le niveau du liquide du générateur est descendu au-dessous de son orifice inférieur; dans ce cas l'écume sort par l'extrémité de ce tube; enfin *n* est un tube ordinaire muni d'un robinet. La vapeur dégagée dans le générateur passe par le tube T et entraîne avec elle la petite quantité d'ammoniaque que contenait encore le liquide du générateur. La vapeur arrive d'abord en C, d'où elle dégage du carbonate d'ammonium, qui par le tube *t* est amené dans le vase P. Le rôle de ce dernier vase est le

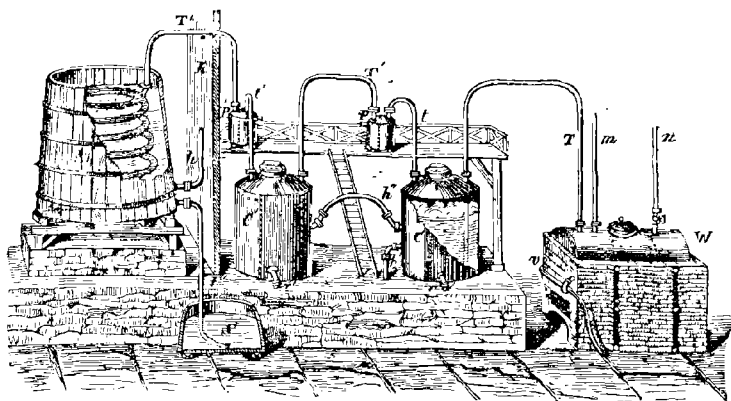


Fig. 144.

suivant : sous l'influence de l'ébullition que produit la vapeur en arrivant dans le liquide contenu dans C, celui-ci mousse et développe une écume considérable. Dans les circonstances normales l'écume doit s'élever dans le tube *t*; elle peut même atteindre une certaine hauteur dans le vase P, mais elle ne doit jamais s'élever jusqu'à la partie supérieure de celui-ci, parce que, s'il en était ainsi, il serait à craindre qu'entraînée dans le tube T', elle ne vint souiller le liquide du vase c'. Pour vérifier jusqu'à quelle hauteur l'écume s'élève dans le vase P, l'ouvrier enlève de temps en temps l'une des trois fiches en bois qui se trouvent à gauche de ce vase et regarde par lequel des orifices ainsi ouverts l'écume peut s'échapper. S'il juge par cet essai que l'opération marche trop rapidement, il doit diminuer le feu sous le générateur. Du vase P, au moyen du tube T', la vapeur pénètre dans le vase c' où elle agit de la même façon qu'en c, puis s'échappe par le tuyau *t'*, passe dans le deuxième vase témoin P' et de là au moyen du tube T'' dans le tube de plomb du réfrigérant où, refroidie par les

eaux vannes contenues dans celui-ci, elle se condense. Les produits condensés se rendent au moyen du tube *u* dans une cuve en bois doublée de plomb S, qui contient une quantité d'acide sulfurique suffisante pour la saturation de l'ammoniaque. Lorsque la distillation, qui dure environ douze heures, est terminée, on vidange au moyen du tube *v* le générateur, que l'on charge immédiatement avec le liquide de C et de C', et l'on recommence une nouvelle opération. La richesse en ammoniaque des eaux vannes traitées à Bondy n'est pas constante; mais en moyenne on peut admettre qu'elles fournissent de 9 à 12 kilogr. de sulfate d'ammonium par mètre cube. Chaque distillation produit environ 200 kilogr. de ce sel. Comme l'usine de Bondy possède onze de ces appareils en marche, elle produit par jour environ 2,500 kilogr. de sulfate d'ammonium, ce qui correspond à un traitement de 25,000 à 30,000 hectolitres d'eaux vannes. — L'extraction des sels ammoniacaux de l'urine est une industrie très-importante, qui le deviendrait bien davantage encore, si l'on transformait en ammoniaque les 800,000 mètres cubes d'urine qui à Paris se perdent chaque année dans les égouts et qui fourniraient environ 700,000 à 800,000 kilogr. de sulfate d'ammonium.

**Ammoniaque des os.** — En soumettant à la *distillation sèche* les *substances animales*, telles que les os, la corne (sabots des chevaux, des bêtes à cornes, tournures de corne), les rognures de peaux (queues, têtes et pieds provenant des tanneries), la chair des animaux morts, les excréments desséchés de l'homme ou des animaux, etc., la substance organique se décompose et la plus grande partie de celle-ci se transforme en carbonate d'ammonium, eau, cyanogène et sulfure d'ammonium et en une huile, huile animale ou huile d'os, dans laquelle *Anderson* a découvert, indépendamment de quelques bases encore inconnues dans leur constitution et d'un certain nombre de bases de la série de l'éthylamine, les bases organiques suivantes : pyridine  $C^5H^5Az$ , picoline  $C^6H^7Az$ , lutidine  $C^7H^9Az$  et collidine  $C^8H^{11}Az$ . La partie organique des substances dites animales contient de 12 à 18 0/0 d'azote, ainsi par exemple la matière animale des os en renferme 18 0/0, de telle sorte que la richesse en azote des os, dans lesquels la matière animale forme le tiers du poids, s'élève à environ 6 0/0. La corne de buffle contient 17 0/0 d'azote, les chiffons de laine en renferment 10 0/0, le vieux cuir en contient 6,7 0/0.

La quantité de l'ammoniaque contenue dans les produits de la distillation varie non-seulement avec l'espèce et la qualité des matières brutes, mais encore avec le mode de distillation et de refroidissement et aussi avec la température à laquelle celle-là est effectuée. Le carbonate d'ammonium, qui constitue le produit principal de la distillation sèche, se dépose en partie à l'état solide dans les réfrigérants sous forme de *sel de corne de cerf* (*sal cornu cervi*), ou bien il reste en partie dissous dans le liquide aqueux (esprit de corne de cerf, *spiritus cornu cervi*).

La fabrication des sels ammoniacaux par distillation sèche des substances animales, autrefois pratiquée d'une manière irrégulière et consti-

tuant la source la plus importante de l'ammoniaque, a perdu toute son importance depuis la généralisation de la fabrication du gaz d'éclairage à l'aide de la houille et la transformation des eaux de condensation en sels ammoniacaux, et elle ne se pratique que dans les localités où la carbonisation des substances animales a pour but la fabrication du noir animal, du prussiate de potasse et du phosphore. Dans presque tous ces cas la préparation des sels ammoniacaux est considérée comme un inconvénient impossible à éviter. Les substances animales, les os par exemple, sont carbonisées de la manière suivante : on les introduit dans des cornues ou cylindres en fonte, semblables à ceux où l'on distille la houille pour la préparation du gaz d'éclairage, et l'on recueille les produits qui se dégagent dans des récipients et des réfrigérants. La figure 145 représente un

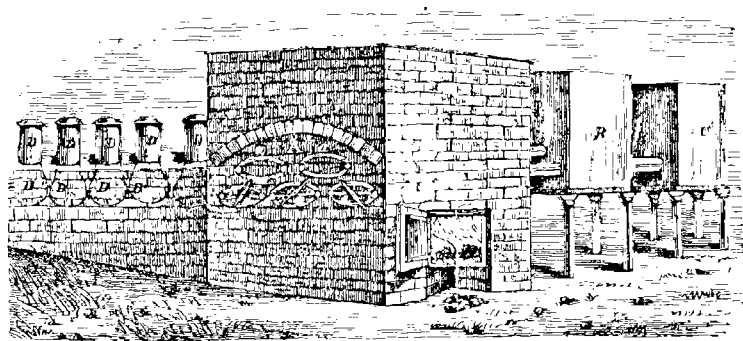


Fig. 145.

appareil de ce genre. Les cinq cornues qui servent pour la distillation des os sont établies dans la voûte d'un four et munies à leur extrémité postérieure de tubes *c, c*, qui conduisent dans la première chambre de plomb *B* les gaz et les vapeurs; ce qui ne se condense pas dans cette chambre passe par le tube *d* dans la deuxième chambre *C*. La masse condensée dans les chambres est purifiée par sublimation dans les vases de fonte *D, D* munis de couvercles de plomb. Si à la place des os on soumet à la distillation sèche d'autres substances animales, comme la corne, les chiffons de laine, les poils de veau ou des rognures de cuir, en vue de la préparation du prussiate de potasse, on n'obtient pas de carbonate d'ammonium solide, mais un liquide ammoniacal marquant  $13^{\circ}$  ou  $15^{\circ}$  B., qui peut être traité de différentes manières. L'eau ammoniacale est neutralisée telle quelle avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, ce qui en général donne lieu à un dépôt de particules goudroneuses brunes, et après la filtration on extrait du liquide le sel ammoniacal. L'eau ammoniacale peut encore être traitée d'une autre façon, ainsi *Gentele* a proposé le moyen suivant dans le cas où la fabrication du phosphore ne constitue pas une branche d'industrie indépendante, mais est

effectuée en même temps que la fabrication de la colle d'os, du sel ammoniac et du prussiate de potasse. L'opération est alors conduite de la manière suivante : les substances animales employées pour la préparation du prussiate de potasse sont carbonisées ; le charbon animal sert pour la préparation du prussiate de potasse, le carbonate d'ammonium extrait comme produit accessoire est employé à la préparation du sel ammoniac. Les os, après avoir été dégraissés, sont traités par l'acide chlorhydrique et la matière qui reste comme résidu est transformée en colle d'os. On précipite par le carbonate d'ammonium le phosphate de calcium dissous dans l'acide chlorhydrique et on l'emploie pour la préparation du phosphore. La solution de sel ammoniac qui surnage le précipité est traitée pour sel ammoniac.

Lorsque les circonstances locales le permettent, on emploie pour la préparation du sel ammoniac les eaux mères des sources salées, celles qui proviennent du traitement de la carnallite pour chlorure de potassium, celles de l'eau de mer, etc., qui toutes sont très-riches en chlorure de magnésium, et dans ce but on précipite ces liquides avec de l'esprit de corne de cerf. C'est à peine si l'on peut appliquer en grand les procédés proposés à différentes époques par *Dyar* et *Hemming*, *Schlösing*, etc., procédés qui consistent à mélanger le carbonate d'ammonium hydraté avec une solution de sel marin et à y faire ensuite passer un courant d'acide carbonique, afin d'obtenir du sel ammoniac et du bicarbonate de sodium.

**Ammoniaque des betteraves.** — Pendant la cuisson du jus de betteraves il se dégage une grande quantité d'ammoniaque, que l'on transforme en sulfate d'ammonium. L'ammoniaque est un produit de la décomposition de l'acide asparagique et de la bétaine, qui se trouvent dans le jus des betteraves. Une fabrique qui traite annuellement 10 millions de kilogrammes de betteraves, pourrait extraire comme produit accessoire 42,850 kilogrammes de sulfate d'ammonium (d'après *Renard*, 1869).

**Sels ammoniacaux importants au point de vue industriel.** — Le sel ammoniac (chlorure d'ammonium, chlorhydrate d'ammoniaque)  $AzH^4Cl$  se compose pour 100 parties de :

Ammoniaque.....	31,83	ou	Ammonium .....	33,75
Acide chlorhydrique....	68,22		Chlore.....	66,25

et il était autrefois importé de l'Égypte, qui du treizième siècle à la deuxième moitié du dix-huitième siècle posséda le privilège exclusif de fournir toute l'Europe de sel ammoniac. En Égypte on préparait le sel ammoniac en brûlant la fiente des chameaux, qui dans ce cas sert de combustible. La nourriture du chameau se compose presque exclusivement de plantes salées. Une portion du sel ammoniac se trouve toute formée dans la fiente de chameaux, tandis que l'autre portion, il est vrai la plus considérable, ne prend naissance que pendant la combustion des

excréments aux dépens des substances azotées et des chlorures métalliques (chlorure de potassium, chlorure de sodium), que renferment ces matières. Le sel ammoniac est contenu dans la suie qui se forme lors de la combustion de la fiente de chameau desséchée au soleil. La suie était recueillie avec soin, et ensuite soumise à la sublimation dans des appareils spéciaux.

En se basant sur le procédé usité autrefois en Égypte, on a tenté d'établir des fabriques de sel ammoniac dans les localités où le fumier n'a que peu de valeur et est employé comme combustible, et dans ce but on mélangeait les excréments des animaux avec du sel marin, on les desséchait et ensuite on les brûlait. En Europe, on a d'abord préparé le sel ammoniac en soumettant à la distillation sèche les tourteaux d'huile et au moyen de la suie résultant de la combustion de la houille brune. La première fabrique de sel ammoniac établie en Allemagne fut celle des frères *Gravenhorst* de Brunswick (1759). Aujourd'hui le sel ammoniac est

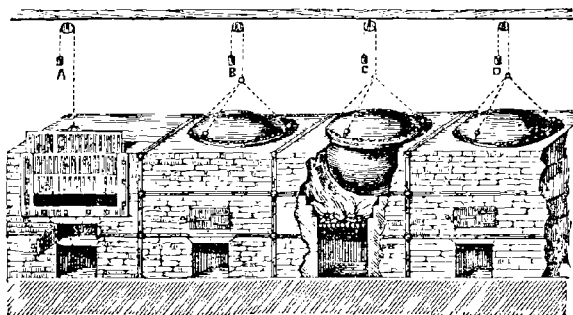


Fig. 146.

préparé avec l'ammoniaque obtenue comme produit de la distillation sèche des os et de la houille, ainsi que de la distillation de l'urine putréfiée. Comme on l'a expliqué précédemment, on obtient ce sel par neutralisation de l'eau du gaz au moyen de l'acide chlorhydrique (voyez page 412), comme produit accessoire de la fabrication de la colle d'os et du phosphore (voyez page 419), au moyen du carbonate d'ammonium et d'une solution de sel marin ou d'une eau mère contenant du chlorure de magnésium, etc. (voyez page 421), et enfin avec le sulfate d'ammonium et le sel marin. Le sel ammoniac brut préparé par l'une ou l'autre de ces méthodes est toujours coloré en jaunâtre et il doit être sublimé pour être purifié. La *sublimation* s'effectue dans des *chaudières* de fonte *w* (fig. 146) revêtues intérieurement de briques. Au-dessous des chaudières se trouve le foyer. Lorsque le sel ammoniac a été introduit dans la chaudière et fortement tassé, on commence à chauffer celle-ci avec précaution, jusqu'à ce que toute l'eau du sel ammoniac ait été expulsée. On dispose ensuite sur le bord de la chaudière un lut d'argile et l'on ap-

plique sur cette matière des couvercles de fonte F, G et H, qui ont la forme de verres de montre. Ces couvercles peuvent être élevés et abaissés au moyen des poulies et des poids B, C et D. A la place de ces couvercles on emploie aussi des chapiteaux de plomb dont l'ouverture supérieure peut être fermée lâchement à l'aide d'une tige de fer. Afin que pendant la sublimation le couvercle ne soit pas soulevé par la pression intérieure, on le charge avec des poids ou bien on le fixe sur la chaudière. Durant la sublimation la tige de fer est enlevée de temps en temps afin de donner issue aux vapeurs non condensées. Peu à peu on augmente le feu. La température doit être réglée avec beaucoup de soin; si la chaleur était trop faible, on obtiendrait un produit poreux et opaque et non le produit solide et transparent, tel qu'on l'exige dans le commerce. Au contraire, à une température trop élevée les substances organiques contenues dans le sel ammoniac brut pourraient se carboniser et les produits volatils qui prendraient alors naissance altéreraient la pureté du sel ammoniac. L'expérience a appris qu'il est avantageux d'employer des vases à sublimation aussi grands que possible, ayant environ 2 m. 50 à 3 mètres de diamètre intérieur. Lorsque le gâteau sublimé a atteint une épaisseur de 6 à 12 centimètres on interrompt la sublimation, on enlève du couvercle ou du chapiteau la masse solidifiée, et à l'aide d'un couteau on fait tomber les impuretés qui y adhèrent. Une étuve qui se trouve à côté du fourneau à sublimer et qui peut être fermée au moyen du tiroir E et du mécanisme A, sert pour la dessiccation du sel ammoniac à sublimer.

La sublimation du sel ammoniac se fait maintenant fréquemment dans

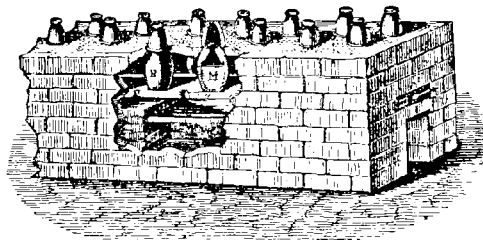


Fig. 147.

des *pots* ou dans des *ballons de verre*. Le sel ammoniac à sublimer est mélangé avec 20 ou 30 0/0 de son poids de charbon animal pulvérisé, et le mélange est chauffé, jusqu'à ce qu'il soit sec et pulvérulent, dans une capsule d'argile ou de plomb, et ensuite introduit dans les vases à sublimer. Dans quelques fabriques ces vases sont des pots de grès B et M. (*fig. 147*), qui sont placés sur deux rangs sur une voûte au-dessus d'un foyer G. Chaque pot a une hauteur de 50 centimètres. Aux deux tiers environ de leur hauteur, les pots se trouvent enchâssés dans une plaque de tôle percée de trous correspondant à chaque pot, qui est recouvert avec un

autre vase semblable à un pot, qui le plus souvent est un pot à fleurs. Les pots à sublimer sont enfoncés dans le sable jusqu'à la naissance du pot à fleurs. Dans les fabriques où l'on emploie des ballons de verre pour la sublimation, ces ballons ont une hauteur de 60 centimètres avec un diamètre de 30 centimètres, et ils ont un fond un peu aplati. Le col de ces ballons est coupé dès sa base. 16 ballons, qui tous sont chargés avec 9 kilogrammes du mélange de sel ammoniac et de charbon, sont disposés sur deux rangs dans un fourneau de galère et placés dans des capsules de tôle contenant du sable, de manière à ce que le tiers de leur hauteur dépasse le bord des capsules. Chaque ballon est recouvert presque jusqu'à la naissance du col d'une couche de sable de l'épaisseur du doigt; au commencement de l'opération on laisse les vapeurs de sel ammoniac se dégager pendant quelques minutes des ballons maintenus ouverts, afin que l'air contenu dans ceux-ci soit expulsé, et l'on couvre ensuite les vases avec une plaque de plomb fermant bien. Aussitôt que cette dernière paraît couverte d'un sublimé brillant et vitreux, on débarrasse de tout le sable la partie des ballons qui s'élève au-dessus des capsules, et maintenant on fait en sorte que les plaques de plomb n'adhèrent pas trop fortement aux ballons; dans ce but l'ouvrier frappe de temps en temps sur la face inférieure des plaques de plomb. Lorsque le sel ammoniac paraît vitreux et que les plaques de plomb ne sont plus soulevées avec dégagement de vapeur lorsqu'on les frappe, on laisse les plaques immobiles sur les ballons, afin que le sel ammoniac se sublime en une masse vitreuse. On doit éviter l'obstruction complète de l'ouverture des ballons en perçant de temps en temps la couche de sel à l'aide d'une pointe de fer. Au bout de 12 à 16 heures la sublimation est terminée. Les plaques de plomb sont ensuite enlevées et remplacées par des bouchons de liège ou des tampons de coton, et on laisse les capsules refroidir lentement. Pendant le refroidissement le sel ammoniac se dilate et brise les ballons. Du pain de sel ammoniac débarrassé des fragments de verre, on enlève à l'aide d'un couteau toutes les parties qui ne sont pas propres et ensuite on l'emballe. Le sel ammoniac sublimé de cette manière est cristallin et complètement blanc. Lorsqu'il s'agit de l'obtenir tout à fait exempt de fer, on mélange le sel ammoniac à sublimer avec 50/0 de phosphate acide de calcium ou 30/0 de phosphate d'ammonium. Le chlorure de fer est décomposé, et le fer reste dans le ballon sous forme de phosphate, tandis que le sel ammoniac est exempt de fer.

Le sel ammoniac qui se rencontre dans le commerce est soit sublimé, soit cristallisé. Le premier se présente sous forme de disques méniscoïdes du poids de 5 à 15 kilogrammes (les pains de sel ammoniac anglais pèsent jusqu'à 50 kilogrammes), qui sont blancs, transparents et sonores et qui sont formés de couches parallèles fibreuses et faciles à séparer. Ils sont ordinairement formés de plusieurs couches. Pour obtenir le sel ammoniac cristallisé ou fleur de sel ammoniac, on délaye en une bouillie épaisse avec une solution saturée bouillante le sel ammoniac purifié par



crystallisation, et l'on tasse ensuite cette bouillie dans des moules à sucre en grès ou en fonte émaillée; lorsque le liquide s'est écoulé, on retire le pain du moule, et quand il est complètement sec on le livre au commerce, emballé dans du papier bleu. Ce sel ammoniac est très-employé comme médicament. Dans l'industrie on s'en sert pour l'étamage et le zincage du cuivre, du fer et du laiton, ainsi que pour souder. On l'emploie en outre dans l'impression des tissus, la fabrication des couleurs; avant l'invention du procédé de *Deville*, il servait dans l'extraction du platine et dans la fabrication de la mousse de platine, enfin il est employé dans la fabrication du tabac à priser, pour préparer le mastic de fer (1 partie de sel ammoniac, 2 parties de soufre et 50 parties de limaille de fer), l'ammoniaque pure, le carbonate d'ammonium et les autres préparations d'ammoniaque.

*Sulfate d'ammonium.* — Le *sulfate d'ammonium*  $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$  se trouve dans la nature en petite quantité dans le minéral appelé *mascognin* et en grande quantité à côté de l'acide borique en Toscane; il fait en outre partie de la *bovvingaultite* (voyez pag. 408).

Comme il a été déjà dit dans les pages précédentes, on obtient le sulfate d'ammonium en neutralisant par l'acide sulfurique (acide des chambres) le carbonate d'ammonium des eaux de condensation des fabriques de gaz, les produits de la distillation sèche des os, l'urine putréfiée ou bien en décomposant ces substances par le plâtre ou le sulfate de fer. On l'extrait en évaporant et en faisant cristalliser la dissolution. Les cristaux généralement colorés en brun que l'on obtient lorsqu'on emploie l'eau de goudron peuvent être purifiés par dissolution, filtration de la solution à travers du charbon animal et cristallisation, ou bien en évaporant la solution jusqu'à cristallisation et en retirant du liquide les cristaux qui se séparent pendant l'évaporation; on laisse ensuite égoutter ceux-ci dans des paniers et ensuite on les dessèche avec soin sur des briques réfractaires chauffées. Les particules goudroneuses qui adhèrent au sel peuvent être chauffées jusqu'à décomposition complète, sans que le sulfate d'ammonium soit altéré, et l'on obtient maintenant ce sel complètement pur en le traitant avec de l'eau, filtrant et évaporant la dissolution. La propriété que possède le sulfite d'ammonium préparé par saturation du carbonate d'ammonium avec l'acide sulfureux (obtenu par grillage des pyrites, de la blende, etc.) de passer peu à peu au contact de l'air à l'état de sulfate d'ammonium offre une certaine importance relativement à la préparation de ce dernier sel. Le sulfate d'ammonium est le plus important de tous les sels ammoniacaux, en tant qu'il constitue le point de départ pour la fabrication du sel ammoniac, du carbonate d'ammonium, de l'ammoniaque, etc. Seul il est très-employé dans la fabrication des aluns et des engrais. Une solution aqueuse de sulfate d'ammonium (1 : 10) a été recommandée pour préserver de l'incendie les tissus facilement inflammables.

*Carbonate d'ammonium.* — Le *carbonate d'ammonium*, tel qu'il est em-

ployé dans l'industrie et dans la pharmacie, est du sesquicarbonate d'ammonium et il a la composition représentée par la formule  $(\text{AzH}^4)^4 \text{C}^3\text{O}^8$  ou  $2[(\text{AzH}^4)^3\text{CO}^3 + \text{CO}^2]$ . On l'extrait directement des produits de la distillation sèche des os ou par sublimation d'un mélange de sel ammoniac et de craie.

En ce qui concerne la première méthode, on obtient dans la distillation sèche des os outre l'esprit de corne de cerf, consistant essentiellement en une solution aqueuse de carbonate d'ammonium, un sublimé solide de carbonate d'ammonium (*sel de corne de cerf*), qui se dépose dans les chambres de condensation en pierre; ce sublimé par suite de son mélange avec du goudron animal et de l'huile possède une couleur jaune brunâtre et est transformé par sublimation en carbonate d'ammonium pur. Pour la pharmacie on prépare le carbonate d'ammonium par sublimation d'un mélange de craie et de sel ammoniac ou mieux de sulfate d'ammonium. Pour la sublimation on emploie le même appareil que pour la purification du sel de corne de cerf. Dans le vase à sublimer on introduit un mélange de 4 parties de craie, de 4 parties de sulfate d'ammonium et de 1 partie de poudre de charbon de bois. La température est élevée peu à peu, jusqu'à ce que le fond de la chaudière soit devenu rouge. On obtient toujours un sublimé pur et blanc. Si l'on veut préparer de l'ammoniaque, on fait absorber par des fragments de coke imprégnés d'acide sulfurique ou même par de l'eau le gaz ammoniac qui se dégage en grande quantité dans cette opération. *Kunheim* prépare le carbonate d'ammonium en décomposant le sel ammoniac par le carbonate de baryum, et il obtient comme produit secondaire du chlorure de baryum. Ce carbonate d'ammonium fraîchement sublimé constitue une masse blanche cristalline et transparente, qui au contact de l'air abandonne de l'ammoniaque en absorbant de l'eau et se transforme alors à sa surface en bicarbonate d'ammonium (hydrocarbonate d'ammonium  $\text{AzH}^4 \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CO}^3 \end{array} \right.$ ); ce dernier forme une couche de poussière cristalline blanche, qui peut être facilement enlevée par le râclage ou le brossage. A cause de son odeur pénétrante le carbonate d'ammonium porte le nom de *sel odorant* (sel volatil d'Angleterre). Le carbonate d'ammonium impur est la matière brute qui sert pour la préparation des autres sels ammoniacaux, on l'emploie en outre aux mêmes usages que l'ammoniaque caustique impure pour détacher, pour dissoudre la graisse, pour extraire la matière colorante des lichens, etc. Le carbonate d'ammonium pur est employé dans la thérapeutique et il sert en outre dans la préparation des pâtisseries et des pains d'épice pour faire lever la pâte.

*Nitrate d'ammonium.* — Le *nitrate d'ammonium* (azotate d'ammonium)  $(\text{AzH}^4)\text{AzO}^3$ , s'obtient en décomposant le sulfate d'ammonium par le nitrate de potassium; il se produit dans le liquide un précipité de sulfate de potassium et le nitrate d'ammonium qui reste en solution est extrait

par évaporation et cristallisation de la liqueur; il cristallise en prismes hexagonaux comme le sâlpêtre et il est extrêmement soluble dans l'eau. Lorsqu'on le dissout dans l'eau, il produit un abaissement de température tellement considérable qu'on l'a employé sous le nom de *sel réfrigérant* pour préparer de la glace dans les glaciers. Lorsqu'on le chauffe, il se dédouble en protoxyde d'azote et vapeur d'eau ( $\text{Az}^2\text{O} + 2\text{H}^2\text{O}$ ), propriété que l'on pourrait peut-être utiliser dans la préparation de la poudre de mine.

### FABRICATION DES SAVONS.

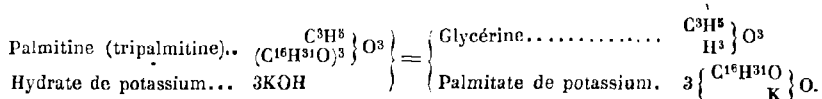
**Généralités.** — Le *savon*, dans le sens ordinaire du mot, est le produit de l'action d'alcalis caustiques sur des graisses, et il se compose essentiellement de stéarate, de palmitate et d'oléate de potassium ou de sodium. Le savon était connu très-longtemps avant notre ère, cependant sa fabrication n'a pu être effectuée d'une manière rationnelle et régulière que depuis que *Chevreul*, dans ses recherches classiques, nous a fait connaître la nature des graisses et la théorie de la saponification, et que le développement de l'industrie de la soude lui a donné une importante impulsion. Les inconvénients résultant de la cherté de la potasse et de la richesse en soude incertaine et toujours faible de la barille, de la blanquette, du kelp et du varech ayant disparu, l'industrie des savons a pu prendre un développement qu'autrefois il eût été impossible de pressentir. Comme fournissant un puissant appui à la fabrication de la soude, qui est confondue de la manière la plus intime avec presque toutes les branches de l'activité chimico-industrielle, la préparation du savon constitue un point des plus importants dans l'histoire du développement de l'industrie chimique tout entière.

**Matières brutes de la fabrication du savon.** — Les *matières brutes* employées pour la fabrication du savon sont de deux espèces différentes, ce sont des *substances grasses* et des *dissolutions d'alcalis caustiques* ou *lessives*.

Les plus importantes de ces *substances grasses* sont les suivantes :

L'*huile de palme* est une graisse végétale, qui est extraite, dans la Guinée et dans la Guyane, du fruit d'une espèce de palmier, l'*Avoira elais* ou *Elais guyanensis* et d'après d'autres du *Cocos butyracea*, du *Cocos nucifera* et de l'*Areca oleracea*. Elle a une couleur jaune-rouge, une consistance butyreuse et une odeur forte et agréable, qui rappelle celle de la racine de violette. A l'état frais elle fond à 27°, mais le point de fusion s'élève avec le temps à 31° et même à 36°, parce que les graisses contenues dans l'huile de palme se décomposent avec le temps en glycérine et en acides gras libres. Elle se compose en majeure partie de palmitine et de petites quantités d'oléine.

La palmitine, autrefois confondue avec la margarine, est saponifiée par les alcalis et convertie par ceux-ci en glycérine et en palmitate de potassium.



L'acide palmitique, très-analogue à l'acide stéarique et souvent confondu avec celui-ci, est un acide gras solide, blanc et cristallin, qui fond à 62°. L'huile de palme contient souvent 1/3 de son poids d'acide palmitique libre, et cette quantité augmente encore avec l'ancienneté de l'huile. La couleur jaune-rouge de l'huile de palme n'est pas détruite par la saponification, de telle sorte que le savon préparé avec l'huile de palme brute (savon d'huile de palme, *palm-soap*) possède une couleur jaune. Mais si l'on détruit la matière colorante de l'huile de palme par un moyen chimique, comme en traitant l'huile par le bichromate de potassium et l'acide sulfurique (*blanchiment de l'huile de palme*), on obtient une graisse qui n'est colorée qu'en rouge faible et qui fournit lors de la saponification un savon blanc.

L'huile d'*illipé* ou de *bassia*, graisse très-analogue à l'huile de palme, est extraite par expression du *Bassia latifolia*, arbre qui croît sur l'Himalaya. Elle est jaune, mais à la lumière elle devient peu à peu blanche et elle possède une odeur faible qui n'est pas désagréable. A la température ordinaire elle a la consistance du beurre. Son poids spécifique = 0,958. Elle fond à 27 ou 30°. Elle est peu soluble dans l'alcool, facilement soluble dans l'éther; la soude et la potasse la saponifient facilement, et il se forme dans cette saponification de l'acide oléique, ainsi que deux acides gras solides, ayant des points de fusion différents. Le *beurre de galam* du *Bassia butyracea* est quelquefois confondu avec l'huile de palme, avec laquelle il a beaucoup d'analogie; sa couleur est cependant plus rouge, il fond à la température de 20 ou 21°, et se comporte du reste comme l'huile de palme. Il vient de l'intérieur de l'Afrique. A ces deux espèces de graisses se rattache l'huile de *carapa* extraite de la graine oléagineuse d'une espèce de *Persoonia*, palmier qui croît au Bengale et sur la côte de Coromandel, et le *suif de vateria* (suif de Malabar) fourni par les fruits du *Vateria indica*; l'huile de *carapa* est jaune clair et à 18° elle se sépare en une huile et en une graisse solide; le suif de *vateria* est jaune blanchâtre, semblable à de la cire, et il fond à 35°. Une nouvelle substance grasse, qui est employée pour la préparation des savons, est le *suif de mafurra*, que les habitants de la côte de Mozambique extraient par ébullition avec de l'eau d'un fruit peu connu en Europe et de la grosseur des petits grains de cacao. Les grains de *mafurra* ne proviennent pas seulement de la côte de Mozambique, les îles de Madagascar et de la Réunion en fournissent aussi. Cette graisse est jaunâtre, elle a l'odeur du beurre de cacao et elle est plus facilement fusible que le suif. La graisse de la semence du *Brindonia indica*, qui à Goa est employée comme aliment, comme matière éclairante, en onctions et pour la préparation des savons, est presque blanche, elle fond à 40°, elle est

insoluble dans l'alcool froid, et très-peu soluble dans l'alcool bouillant.

L'*huile de coco* est extraite par expression et ébullition avec de l'eau de la graine oléagineuse des noix de coco (*Cocos nucifera*, *Cocos butyracea*), que l'on trouve dans les Indes Orientales, principalement sur la côte de Malabar et au Bengale, à Ceylan et aux Maldives, ainsi qu'au Brésil; dans ces derniers temps on a aussi préparé en Allemagne, par extraction à l'aide du sulfure de carbone, de l'huile de coco avec des graines importées. L'huile de coco est une graisse blanche de la consistance de la graisse de porc, mais elle est feuilletée et possède une odeur désagréable. Elle fond à 22° et ne se solidifie qu'à 18 ou 20°. Elle se compose en majeure partie d'une graisse particulière, la *cocinine*, et de petites quantités d'oléine. La *cocinine* se dédouble par la saponification en glycérine et en *acide cocinique* (acide cocostéarique)  $C^{13}H^{26}O^2$ . On a commencé à importer en Europe la graine oléagineuse des noix de coco, qui portent dans le commerce le nom de *copperah*, pour en extraire la matière grasse. W. Wicke a extrait du *copperah* 61,57 de graisse. L'huile de coco est devenue depuis environ vingt ans une des substances grasses les plus importantes pour la fabrication des savons, parce qu'elle convient particulièrement pour la préparation des *savons brassés*.

Le *suif* est extrait par fusion de la graisse accumulée dans la cavité abdominale du bœuf et du mouton. La dureté du suif dépend de l'espèce de l'animal qui l'a fourni, et du genre d'alimentation de celui-ci. Le suif atteint la plus grande dureté avec une nourriture sèche, et la plus faible avec une alimentation composée des résidus des brasseries et des distilleries. Le suif de Russie est beaucoup plus dur que le suif allemand, ce qui tient à ce que en Russie les animaux reçoivent une nourriture sèche pendant plus de huit mois. Le suif fond généralement à 37°, et il contient 75 0/0 de son poids de graisse solide, composés de stéarine (tristéarine) et de palmitine (tripalmitine), le reste est de l'oléine (trioléine). Le suif qui a été conservé trop longtemps avant d'avoir été extrait par fusion du tissu cellulaire, a une odeur très-désagréable et le plus souvent aussi une couleur foncée. La séparation de la graisse d'avec la substance celluleuse peut être effectuée de deux manières différentes : on chauffe simplement le suif brut, et la paroi des cellules, en se desséchant et en revenant sur elle-même, expulse le contenu ou la graisse, ou bien on détruit entièrement ou partiellement les membranes par des moyens chimiques, par l'acide sulfurique, l'acide azotique ou une lessive alcaline. Une des meilleures méthodes proposées est celle de *d'Arcet*, qui consiste à employer l'acide sulfurique et à opérer en vase clos. L'acide sulfurique décompose les vapeurs qui se forment et détruit en grande partie leur action nuisible, en même temps on obtient un suif plus abondant et de meilleure qualité. Lorsqu'on emploie une chaudière fermée, on dirige les vapeurs qui se dégagent soit dans un foyer, soit dans un appareil condensateur. D'après *d'Arcet*, on prend pour 100 parties de suif coupé en morceaux 1 partie d'acide sulfurique et 50 parties d'eau. Pendant la

fusion par le procédé ordinaire la perte s'élève ordinairement à 15 0/0, elle descend à 5 ou 8 0/0 dans le procédé de *d'Arcet*.

La *graisse de porc* (axonge, saindoux) n'est employée que rarement en Europe pour la fabrication des savons à cause de son prix élevé; on s'en sert au contraire beaucoup dans l'Amérique du Nord, notamment à Cincinnati, où l'on produit d'énormes quantités de cette matière grasse, que l'on sépare en grand en graisse solide (42 à 44 0/0) et en huile de saindoux liquide (*lardoil*), s'élevant à 56 ou 58 0/0 du poids primitif de la graisse. Cette huile serait employée en Amérique à la falsification de l'huile d'olives.

L'*huile d'olives* est extraite en Provence, en Italie, en Espagne, sur la côte méridionale de l'Afrique, etc., de l'olive, fruit de l'olivier (*Olea Europaea*), appartenant à la famille des jasminées. Il est indispensable pour la qualité de l'huile que la récolte des olives soit faite au moment le plus convenable, c'est-à-dire pendant les mois de novembre et de décembre. Il n'y a que les olives tout à fait mûres qui donnent une huile exempte de toute odeur étrangère à celle qui lui est propre, celles qui ne sont pas parvenues à une maturité suffisante fournissent une huile âpre et amère, au contraire celles qui sont trop mûres donnent une huile épaisse et devenant facilement rance. Dans la France méridionale on procède de la manière suivante à la préparation de l'huile d'olives : les olives mûres sont écrasées sous une meule et transformées ainsi en une bouillie; celle-ci est introduite dans des sacs de jonc ou mieux dans des bourses de crin que l'on soumet à l'action d'une presse. L'huile obtenue dans cette première compression est la meilleure sorte et elle porte le nom d'*huile vierge*. Après la première expression la bouillie contient encore une quantité d'huile assez considérable; pour extraire celle-ci, on arrose la bouillie avec de l'eau bouillante et on la met de nouveau sous la presse. Malgré ces deux expressions il reste encore dans les tourteaux (grignons) une quantité d'huile suffisante pour que l'extraction en soit avantageuse. L'huile obtenue par la deuxième expression possède une belle couleur jaune, mais elle a une tendance à rancir beaucoup plus grande que l'huile vierge. On emploie certaines sortes de cette huile dans la teinture en rouge de Turquie, pour le graissage de la laine destinée à être filée, etc. Celle qui convient pour le premier usage se nomme *huile tournante*, et celle qui sert pour le graissage de la laine *huile lampante*. La première a une réaction acide, elle contient par conséquent des acides gras libres, elle est épaisse, trouble et rance, et elle possède la propriété de former avec les carbonates alcalins un liquide semblable à une émulsion, qui dans la teinture en rouge de Turquie porte le nom de *bain blanc*. Une huile épaisse, impure et appelée *huile d'enfer* se sépare dans les citernes où l'on conserve l'eau qui a servi lors de la compression des olives. La bouillie deux fois pressée est encore moulue et ensuite comprimée. L'huile extraite par ce procédé ne convient que pour la fabrication des savons. Depuis un certain nombre d'années on préfère, dans quelques localités, em-

ployer le sulfure de carbone au lieu de la compression pour extraire l'huile des olives.

L'*huile de poisson*, extraite du lard de la baleine, du cachalot, du dauphin, et principalement du phoque, du morse et des autres mammifères marins, diffère suivant l'espèce de l'animal et le mode de préparation. Elle a un poids spécifique de 0,927 à 20°, à 0° elle laisse déposer une graisse un peu solide, elle se dissout dans une grande quantité d'alcool et elle se compose d'oléine, de stéarine et d'une petite quantité de glycérides de l'acide valérianique et d'acides gras volatils analogues. L'huile de poisson n'est pas seulement une matière importante de la fabrication des savons, elle sert aussi pour le graissage du cuir, pour la fabrication du cuir chamoisé, etc. L'*huile de chènevis*, extraite des semences du *Cannabis sativa*, qui en fournissent environ 25 0/0, a, lorsqu'elle est fraîche, une couleur vert-jaune devenant jaune-brun avec le temps. Elle sert principalement pour la préparation des savons verts. L'*huile de lin*, qui est siccative, est extraite des semences du *Linum usitatissimum*, qui en donne 22 0/0. Son poids spécifique est 0,9395 à 12°. Elle se compose en majeure partie d'un glycéride oléagineux, qui lors de la saponification fournit un acide différent de l'acide oléique; elle contient aussi un peu de palmitine. L'*huile de ricin* du *Ricinus communis* se comporte, lorsqu'on la saponifie, à peu près comme l'huile de coco. Lorsque, comme on l'espère en France et en Algérie, la culture du ricin aura pris une plus grande extension, l'huile de ricin acquerra quelque importance pour la fabrication du savon. L'*huile de colza* saponifiée seule avec les alcalis donne un savon mauvais, mousseux et grumeleux; d'après *Al. Müller*, on fait disparaître ces inconvénients en transformant d'abord l'huile de colza en *élaïdine de colza*, ce qui se fait de la manière suivante : dans une cuve de bois on verse pour chaque quantité d'huile de colza égale à 50 kilogrammes 500 grammes d'acide azotique étendus avec 750 à 1,000 grammes d'eau, on ajoute quelques clous de fer et l'on brasse l'huile et le liquide acide à plusieurs reprises avec une spatule de bois. L'acide azoteux qui se forme en agissant sur l'huile la solidifie peu à peu en une masse grasseuse jaune, qui au bout de quelques semaines, lorsqu'elle n'augmente plus de consistance peut être saponifiée directement avec une lessive de soude. L'*acide oléique* brut (dissolution d'acide stéarique et d'acide palmitique dans l'acide oléique) qui se produit en grande quantité dans la fabrication des bougies stéariques, est également une matière importante pour la fabrication des savons. Le résidu jaunâtre ou brun-noir foncé, provenant de la distillation de l'essence de térébenthine, ou *colophane*, est apporté en grande quantité de l'Amérique du Nord en Europe, où il sert pour la fabrication des savons de résine, pour le collage de la pâte à papier, et, mélangé avec du savon de suif ou d'huile, il est employé comme *savon jaune*.

*Lessive.* — La *lessive*, qui est une dissolution aqueuse de potasse ou de soude caustique, forme la deuxième matière brute importante de la fa-

brication des savons. Elle est importante non-seulement parce qu'elle doit faire partie constituante du savon, mais encore parce qu'elle produit par son action chimique sur la graisse la décomposition de celle-ci et sa transformation en savon.

En général, le fabricant de savon prépare lui-même la lessive, et autrefois il se servait ordinairement dans ce but de la cendre de bois et de la potasse, mais maintenant il emploie le plus souvent la soude. La transformation des carbonates alcalins en alcalis caustiques s'effectue suivant la manière ordinaire au moyen de la chaux caustique. Cependant depuis quelque temps les fabriques de produits chimiques livrent aux fabricants de savon la soude caustique toute prête à employer sous le nom de *Pierre de soude* ou *Pierre de savon* (voyez page 333).

La préparation de la lessive des savonniers avec la cendre de bois s'effectue de la manière suivante : on dépose la cendre tamisée sur un sol pavé, on l'humecte avec une quantité d'eau suffisante pour qu'elle puisse se prendre en masse, on la brasse avec une pelle et on la met en tas. Après avoir pratiqué dans le tas de cendre une cavité, on introduit dans celle-ci  $1/10$  à  $1/12$  de partie de chaux vive et l'on verse assez d'eau pour que la chaux s'éteigne; pendant qu'a lieu l'extinction de la chaux, on couvre celle-ci avec de la cendre. Après avoir bien mélangé la chaux éteinte avec la cendre, on introduit la masse dans un appareil à lixiviation; cet appareil est un vase en fonte ou fait avec des douelles de tonneau et il a la forme d'un cône tronqué à partir du quart de son sommet; son fond est muni en avant d'un robinet. A l'intérieur à environ 15 centimètres au-dessus du fond se trouve une croix de bois, sur laquelle est placé un deuxième fond percé de trous, de telle sorte que la lessive peut se réunir entre ces deux fonds. Au-dessous du robinet se trouve ordinairement un grand réservoir de bois ou de tôle destiné à recevoir la lessive qui s'écoule. La masse fortement tassée dans l'appareil est couverte avec un peu de paille, et arrosée avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus absorbée. On ouvre ensuite le robinet et la lessive qui s'écoule tombe dans le réservoir. De temps en temps on verse de l'eau dans l'appareil, jusqu'à ce que l'eau qui s'écoule soit pure. Ordinairement on obtient trois espèces différentes de lessives : 1° la *lessive caustique* ou *eau forte des savonniers* avec 18 à 20 0/0 de potasse; 2° la *lessive claire*, qui renferme 8 ou 10 0/0 de potasse, et 3° la *lessive faible*, qui n'en contient que 1 à 4 0/0. La dernière lessive est versée à la place de l'eau pure sur la cendre à lessiver lorsqu'on commence une nouvelle lixiviation. L'*aluminat de sodium* provenant de la décomposition de la cryolithe est employé pour la saponification dans l'Amérique du Nord sous le nom *Natrona refined saponifier*. A la place des alcalis caustiques on peut aussi employer le *sulfure de sodium* dans la saponification.

**Théorie de la formation du savon.** — On admettait autrefois que les graisses et les huiles possédaient la propriété de se combiner telles



quelles avec les alcalis, mais *Chevreur* a découvert dans ses recherches sur les substances grasses que les graisses séparées de leurs combinaisons avec les alcalis possèdent des propriétés différentes de celles qu'elles avaient auparavant. Ce chimiste a trouvé que toutes les graisses se composent d'acides particuliers non volatils, les acides stéarique, palmitique (margarique) et oléique, que certaines graisses odorantes renferment un certain nombre d'acides gras volatils, tels que les acides butyrique, caprique, capronique, caprylique, valérianique, etc., et que ces acides sont combinés avec une substance à saveur sucrée, qui avait déjà été découverte par *Scheele* et nommée par lui *principe doux des huiles*, mais qui a été étudiée avec plus de soin par *Chevreur* et appelée *glycérine*.

Les recherches de *Berthelot* et d'autres chimistes ont conduit à admettre que toutes les huiles et les graisses que l'on emploie dans la fabrication des savons sont des éthers de la glycérine  $C^3H^8O^3$ , laquelle est regardée comme un alcool triatomique  $\left. \begin{matrix} C^3H^5 \\ H^3 \end{matrix} \right\} O^3$ . Ainsi, par exemple, la palmitine qui constitue l'élément principal de l'huile de palme est un tripalmitate de glycérile ou tripalmitine, c'est-à-dire de la glycérine dans laquelle 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical de l'acide palmitique :  $3C^{16}H^{31}O \left\} O^3$ . La stéarine (tristéarine) et l'oléine (trioléine) ont une constitution analogue. Lorsqu'on saponifie les graisses, l'huile de palme, par exemple, avec des alcalis caustiques, comme la soude caustique, la graisse (c'est-à-dire l'éther) se décompose en alcool (c'est-à-dire en glycérine) et en palmitate de sodium (c'est-à-dire en savon), d'après l'équation suivante :



La glycérine qui devient libre dans l'opération de la *saponification* et qui reste dans la lessive après la séparation du savon constitue maintenant la matière principale de la préparation de la glycérine. Les graisses, qui comme celles des plantes tropicales (huile de palme et huile de coco), contiennent les acides gras en partie à l'état libre, peuvent être, on le comprend, beaucoup plus facilement saponifiées que les graisses complètement neutres, telles que le suif et l'huile d'olives, que la lessive doit d'abord dédoubler en acides gras et glycérine. L'acide oléique, produit secondaire de la fabrication des bougies stéariques, peut être transformé en savon par un carbonate alcalin, et il en est de même pour la colophane, qui est essentiellement formée d'un acide résineux, l'acide pinique. Il résulte de là que la production des savons à l'aide de l'acide oléique et de la colophane n'est pas une saponification véritable, parce que la formation de la glycérine, qui caractérise la saponification,

fait défaut. La décomposition d'une graisse par un alcali n'a pas lieu instantanément et dans toute l'étendue de la masse à la fois, comme cela se produit dans le dédoublement du sel minéral, elle doit au contraire passer par plusieurs phases. Lorsqu'il s'est formé à la suite du contact de la matière grasse avec la lessive un mélange semblable à une émulsion, des sels à acides gras acides, tenant en suspension le reste de la substance grasse, prennent naissance, jusqu'à ce que enfin la graisse libre subisse aussi peu à peu l'action de l'alcali et que les sels acides soient transformés en sels neutres ou savons.

Les graisses saponifiées avec de l'hydrate de potasse (lessive de potasse) forment toujours des savons *mous*, tandis que avec de l'hydrate de soude (lessive de soude) elles donnent toujours des savons *durs*. C'est pourquoi on divise les savons en

α. Savons durs ou savons de sodium ;

β. Savons mous ou savons de potassium.

On distingue en outre suivant la nature de la substance grasse employée les savons de suif, les savons d'huile, les savons d'huile de palme, les savons d'acide oléique, les savons de coco, les savons d'huile de poisson, les savons de résine, etc. Au point de vue industriel on peut partager les savons (les savons durs ou savons de sodium) en

1° Savons grenus ;

2° Savons lisses ;

3° Savons brassés.

Le *savon grenu* ou de *première qualité* (ne contenant pas la lessive) est ainsi nommé parce que, étant achevé, il doit, après sa séparation de sa dissolution par le sel marin (par le *salage*), être cuit *au grain*, c'est-à-dire être réuni en une masse fondue homogène exempte de bulles d'air, dans laquelle on peut, après la solidification, obtenir de fines aiguilles cristallines. Les impuretés qui adhèrent toujours en petite quantité au savon se déposent dans la partie qui ne cristallise pas et forment la marbrure naturelle. Le savon salé suivant les règles se sépare d'abord de la lessive sous forme de grumeaux ou grains arrondis demi-liquides. Le savon grenu est le seul qui soit pur, parce que par l'opération du salage il a été dépouillé de la glycérine, de la lessive en excès et des autres impuretés, ainsi que de l'excès d'eau. La plupart des fabricants de savon ne préparent plus maintenant le savon grenu. Les *savons lisses* s'obtiennent par le *lissage* du savon grenu. Si l'on fait cuire dans la chaudière avec de l'eau ou une lessive très-faible le savon grenu achevé, celui-ci absorbe une partie de l'eau, mais il perd la propriété de cristalliser ou de prendre une marbrure. Le salage et la séparation de la plupart des impuretés s'effectuent dans la préparation du savon lisse tout comme dans celle du savon grenu, duquel le savon lisse ne se distingue que par une richesse en eau plus grande. Le *savon brassé* ou de *deuxième qualité* (contenant la lessive), qui maintenant est malheureusement le plus employé, est le plus mauvais de tous les savons, parce que, lorsqu'on

le prépare, on ne sale pas assez pour que la lessive se sépare du savon, de telle sorte que toutes les matières contenues dans la chaudière restent unies, et sont vendues comme savon. En se refroidissant, la masse tout entière se transforme en un savon solide, dont l'aspect extérieur ne trahit pas la grande richesse en eau. Cette propriété de paraître sec et dur, même avec une grande teneur en eau, se remarque particulièrement dans le savon de coco, et c'est pour cela que, depuis que l'huile de coco est très-répandue, la préparation des savons brassés a pris une extension d'autant plus grande, qu'ils communiquent à d'autres savons (savon d'huile de palme, savon de suif, etc.) leur propriété de retenir l'eau. Les savons de cette espèce sont souvent si fortement brassés, qu'une production de 250 à 300 parties de savon frais avec 100 parties de graisse est tout à fait ordinaire.

#### PRINCIPALES ESPÈCES DE SAVONS.

**Savon de suif.** — Le *savon de suif allemand de première qualité* consiste essentiellement en un mélange de stéarate et de palmitate de sodium; on le prépare généralement par voie *indirecte* en saponifiant du suif avec une lessive de potasse et en transformant en combinaison de soude, au moyen du sel marin (par le salage), le stéarate et le palmitate de potassium ainsi formés.

La chaudière où s'effectue la coction du savon a la forme d'un cône dont la pointe est remplacée par une calotte sphérique en tôle rivée ou en fer coulé; c'est cette portion de la chaudière qui est en contact avec le feu. La partie supérieure (appelée *sturz*) est généralement en bois de sapin, elle a la forme d'un tonneau sans fond s'élargissant par en haut; depuis quelque temps cette partie de la chaudière consiste souvent en une maçonnerie dont les matériaux sont réunis par du ciment, et elle a principalement pour but de ménager un espace pour contenir la masse qui mousse fortement pendant la coction. Si l'on veut, par exemple, transformer en savon 500 kilogr. de suif, on remplit la chaudière avec la quantité nécessaire (environ 500 litres) de lessive caustique à 20 0/0 (= un poids spécifique de 1,226), on ajoute le suif, on place sur la chaudière un couvercle mobile et l'on fait bouillir pendant cinq heures la masse en brassant de temps en temps, et l'on ajoute peu à peu de nouvelle lessive caustique. Dans cet état la masse est transparente et semblable à une gelée; on lui donne le nom de *bouillie* ou *pâte de savon*. Lorsque la pâte a la consistance voulue, elle ne doit pas devenir plus liquide lorsqu'on y ajoute de la lessive fraîche; elle ne doit pas, lorsqu'on la prend avec un ringard, s'écouler goutte à goutte, mais sous forme d'un filet continu; et, lorsqu'on la verse sur une pierre froide ou sur une plaque métallique, elle doit se prendre en une gelée solide. La formation de la pâte de savon est favorisée lorsqu'on ajoute la lessive non pas en une seule fois, mais seulement peu à peu. D'après les recherches de *Mège-Mouriès*, on

peut cependant ajouter toute la lessive en une seule fois, si avec des jaunes d'œufs, de la bile, des corps albumineux ou du savon on a préalablement émulsionné la graisse, c'est-à-dire si l'on a fait passer cette substance à l'état globulaire. Comme l'a montré *Fr. Knapp*, il est dans tous les cas avantageux de transformer la graisse en émulsion avec la quantité de lessive nécessaire, d'abandonner le mélange à lui-même pendant longtemps sans chauffer, ou bien à une température d'environ 50° cent., et de terminer par un court traitement à l'ébullition le savon dont la formation a été commencée à froid. Lorsqu'on fait la saponification avec la lessive de soude, on se sert d'une lessive à 10 ou 12° B. (= un poids spécifique de 1,072 à 1,088). Lorsque la saponification est terminée, on procède au *salage*, qui consiste à ajouter du sel marin à la masse bouillante. On prend par 50 kilogr. de suif de 6 à 8 kilogr. de sel marin. La masse est maintenue à l'ébullition, jusqu'à ce que la pâte de savon soit coagulée en une masse granuleuse blanche et que au-dessous de celle-ci il se soit séparé un liquide clair appelé *lessive inférieure*, que l'on fait écouler. Si la chaudière n'est pas munie d'un robinet pour l'écoulement de la lessive inférieure, on transporte le savon dans la cuve à réfrigération. Le salage a pour but de transformer partiellement le savon de potassium en savon de sodium, opération dans laquelle il se forme du chlorure de potassium, qui reste dissous dans l'eau mère avec le sel marin employé en excès ; en outre le salage a pour effet de dépouiller le savon de la lessive inférieure et par cela même de l'eau, qui rendrait inactive la lessive ajoutée ultérieurement. La pâte de savon produite retourne ensuite dans la chaudière, puis on verse par-dessus de la lessive plus faible (de la lessive claire) et l'on chauffe à l'ébullition. Le savon se dissout de nouveau en une bouillie claire, qui se compose en majeure partie de pâte de savon de sodium. Pendant l'ébullition on ajoute continuellement de la lessive claire, mais auparavant un nouveau salage est nécessaire. Autrefois, lorsqu'on employait des matières brutes et très-impures, on était souvent obligé de répéter le salage quatre ou cinq fois. Sous l'influence de l'ébullition le savon se concentre de plus en plus, il est d'abord mou, visqueux et mousseux. Dès que la mousse cesse, le savon bout avec fracas et le grenage se produit ; on enlève alors le savon de dessus la lessive inférieure pour le transporter dans la cuve à réfrigération. Cette deuxième ébullition a pour but de transformer le savon, qui jusque-là était hirsute, en une masse homogène fondue et exempte de bulles d'air. On favorise cette transformation en battant la masse avant son refroidissement avec une tige de fer. Sous l'influence du battage le savon est marbré, c'est-à-dire que sa masse se couvre de veines de formes variées (appelées amandes ou fleurs). Le savon terminé est maintenant coloré. Dans ce but on le porte encore liquide dans la *mise* (ou moule à savon), qui est une boîte quadrangulaire de bois de sapin, disposée pour être démontée, et on l'y laisse refroidir. Le fond troué de la mise est recouvert avec une toile, afin que la lessive encore adhérente à la masse du savon puisse s'écouler. Après le

refroidissement la mise est démontée, le savon est divisé avec une règle et ensuite coupé avec le *couteau à savon* en fil de fer sous forme de tables ou de pains, que l'on expose dans un lieu aéré jusqu'à complète dessiccation. Depuis quelque temps on emploie aussi pour couper le savon en morceaux une machine imaginée par *Lesage*. 500 kilogr. de suif donnent en moyenne 830 kilogr. de savon, qui, desséchés à l'air, perdent environ 10 0/0.

Comme par le salage répété la transformation du savon de potassium en savon de sodium n'est pas complète, le savon allemand de première qualité ordinaire est toujours mélangé avec une grande quantité de savon de potasse, qui lui communique une souplesse agréable pour l'usage. D'après les recherches de *A. C. Oudemans* (1869), il n'y a que la moitié environ du potassium qui soit remplacée par du sodium.

**Savon d'huile d'olives.** — Le *savon d'huile d'olives*, aussi nommé savon de Marseille, savon de Venise ou savon d'Espagne, se prépare dans les régions méridionales, où l'on cultive l'olivier, avec l'huile d'olives, à laquelle on a souvent ajouté d'autres huiles, comme les huiles de lin, d'œillette, de sésame, de coton, etc. Dans la préparation du savon d'huile d'olives on emploie deux espèces de lessives : l'une ne contient que de la soude caustique et elle sert pour l'empâtage, la seconde renferme, outre la soude caustique, une certaine quantité de sel marin et elle est employée pour la séparation de la pâte du savon et la coction de celui-ci. L'*empâtage* doit donner lieu à la formation d'une émulsion composée d'huile et d'alcali étendu ; comme on le savait longtemps avant les recherches de *Mège-Mouriés*, cette émulsion favorise la formation du savon, parce qu'elle contient dans un état de division extrême l'huile non miscible à l'eau, ce qui augmente considérablement les points de contact avec l'alcali. Pour dépouiller la pâte du savon d'une grande partie de l'eau ajoutée avec la lessive de soude, on emploie de la lessive de soude contenant du sel marin, sous l'influence de laquelle la pâte de savon, mélange de savon fait et d'émulsion d'huile, se sépare de l'eau (*relargage*). Enfin la troisième opération, ou *coction*, termine la saponification de la pâte. Par l'emploi d'une lessive de soude contenant du sel marin on est en mesure d'obtenir la masse du savon dans un état tel qu'elle peut absorber de l'alcali, sans cependant prendre de l'eau.

L'*empâtage* s'effectue avec une lessive de soude caustique à 6 ou 9° B. (= un poids spécifique de 1,041 à 1,064) dans de grandes chaudières à parois inclinées et à fond de cuivre, qui peuvent contenir environ 12,500 kilogr. (fig. 148). On chauffe la lessive jusqu'à l'ébullition et l'on y ajoute ensuite l'huile à saponifier. Pour favoriser la combinaison, on brasse de temps en temps. La masse entre bientôt en ébullition et écume. L'écume diminue peu à peu et disparaît enfin complètement. L'ébullition continuant, la masse prend de la consistance et il s'élève des vapeurs noires, provenant de la décomposition par le cuivre surchauffé de la chaudière d'une petite quantité de la pâte savonneuse ; aussitôt que ce point est atteint, on étend la masse avec de la lessive plus forte à 20° B.

(= un poids spécifique de 1,457). Si l'on a l'intention de fabriquer du savon blanc bleuâtre, on ajoute dans la chaudière vers la fin de l'ébullition un peu de sulfate de fer ; plus on emploie de ce sel, plus la couleur bleue du savon est foncée. Lorsque la masse a acquis la consistance voulue et est devenue tout à fait homogène, l'opération de l'empâtage est terminée. Si l'on voulait maintenant achever la saponification en ajoutant à la masse de la lessive plus forte, on n'arriverait à aucun résultat, parce que la grande quantité d'eau qu'on a été obligé d'ajouter à la masse sous forme de lessive d'empâtage rendrait complètement inactive la lessive forte. De là résulte la nécessité de séparer cette quantité, ce que l'on fait en ajoutant de la lessive contenant du sel marin. Par le *salage* la pâte de savon se sépare en flocons, et au bout de quelques heures la séparation est si complète, que la lessive inférieure peut être écoulee par une ou-

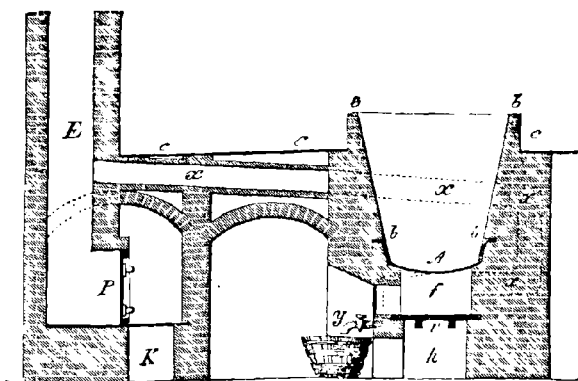


Fig. 148.

verture *A* pratiquée au fond de la chaudière et à laquelle est ordinairement adapté un tuyau muni d'un robinet *y*. Après l'écoulement commence la *coction du savon* avec de la lessive à 18 ou 20° contenant du sel marin. Lorsque le mélange a bouilli pendant quelques heures, on écoule de nouveau la lessive inférieure et on la remplace par une nouvelle lessive à 20 ou 28° contenant du sel marin. En maintenant la masse à une douce ébullition, le savon acquiert peu à peu une certaine consistance ; mais il s'en faut de beaucoup qu'il soit terminé. Aussitôt que la lessive a abandonné tout son alcali à l'huile, la lessive inférieure est écoulee pour la troisième fois et remplacée par de la fraîche. L'écoulement de la lessive inférieure et son remplacement par de la fraîche sont, suivant les circonstances, répétés 4 ou 6 fois. Lorsque le savon est achevé, il se présente sous forme d'une masse dont les grains sont cohérents ; en outre il a perdu l'odeur d'huile et pris une odeur se rapprochant un peu de celle de la violette. Le grain, aplati dans la main, s'étend après le refroidissement en une masse solide écailleuse. Après la dernière addition de lessive l'ébullition de la pâte doit pendant

l'hiver être continuée 10 à 12 heures et pendant l'été 12 à 18 heures. Le savon achevé se solidifie par le refroidissement en une masse homogène ayant une couleur gris-bleu, produite par la présence d'une certaine quantité de sulfure de fer (qui a pris naissance aux dépens du sulfate de fer ajouté et du sulfure de sodium de la lessive de soude) et de savon de fer. Mais cette coloration bleuâtre n'est pas agréable à l'œil, c'est pourquoi on cherche à la transformer en veines colorées, que l'on obtient au moyen de la *madrure*. Le savon de fer n'est pas soluble à une basse température dans la pâte de savon achevée, c'est pour cela qu'il se dépose au fond du vase lorsqu'on laisse reposer la masse de savon, tandis que la partie supérieure se compose de savon blanc. Si maintenant, au lieu de laisser le savon en repos pendant le refroidissement, on le brasse au moment convenable, les particules du savon de fer coloré, au lieu de se déposer au fond du vase, se répandent dans la masse et forment les veines bleuâtres, que l'on cherche à obtenir par la *madrure*. Dans les fabriques anglaises on produit la *madrure* en ajoutant au savon presque terminé une dissolution de soude brute contenant du sulfure de sodium; sous l'influence du brassage de la masse mélangée avec du sulfate de fer la *madrure* prend naissance. Le savon achevé est retiré de la chaudière, puis déposé dans des mises de bois allongées et un peu inclinées, dans lesquelles on le laisse refroidir. Au bout de huit ou dix jours le savon a acquis la consistance voulue. Par l'action de l'air atmosphérique le sulfure de fer et le savon de fer se transforment peu à peu en savon de peroxyde de fer, ce qui fait que les veines prennent à la surface une coloration jaune brunâtre. En opérant avec soin, on obtient avec 64 litres (58 à 60 kilogr.) d'huile d'olives 90 à 95 litres de savon de première qualité. Dans la fabrication du *savon d'huile blanc* la marche est la même, seulement la lessive et l'huile doivent être d'une grande pureté.

Un savon marbré de Marseille de qualité normale doit contenir :

	I.	II.
Acides gras.....	63	62
Alcali.....	13	11
Eau.....	24	27
	100	100

**Savon d'acide oléique.** — Le *savon d'acide oléique* ou *savon d'olive* se prépare avec l'acide oléique brut que l'on obtient comme produit accessoire de la fabrication des bougies stéariques, si l'on se sert de la chaux pour la saponification du suif et de l'huile de palme. L'acide oléique obtenu par distillation est moins convenable pour la fabrication du savon. L'acide oléique est transformé en savon soit avec du carbonate de sodium, soit avec de la soude caustique. Le premier procédé présente cet inconvénient, qu'il se produit par suite du dégagement de l'acide carbonique une vive effervescence, qui entraîne facilement l'élévation de la masse au-dessus des chaudières. D'après *Pitman*, l'acide oléique doit être trans-

formé à chaud en savon avec du carbonate de sodium sec et cristallisé. Cette opération s'effectue dans une chaudière, qui est chauffée à feu nu, ou mieux qui est munie d'un mousoir de *Morfit*; avec cet appareil la chaudière est chauffée au moyen de la vapeur amenée par les tubes du mousoir et en même temps la masse en brassée. On remplit la chaudière au tiers avec de l'acide oléique et l'on chauffe, puis on ajoute 5 0/0 de résine. Pour les savons fins on n'ajoute pas de résine. Lorsque la résine est complètement dissoute dans l'acide oléique, on y ajoute peu à peu le carbonate de sodium pulvérisé, en même temps on fait tourner lentement le mousoir, et l'on chauffe. Lorsqu'on a ajouté la quantité de soude nécessaire, que l'effervescence a cessé et que la masse s'est épaissie, on verse celle-ci dans une mise, où par le refroidissement elle se prend en un savon solide. Lorsqu'on emploie de la soude caustique, on ajoute d'abord dans la chaudière la moitié de la lessive nécessaire (à 20 ou 25° B = un poids spécifique de 1,15 à 1,20) et l'on chauffe à l'ébullition. On verse ensuite l'acide oléique en ayant soin de brasser. Lorsque la formation de la pâte est achevée, on continue l'ébullition en ajoutant une nouvelle quantité de lessive, jusqu'à ce que le savon se sépare, ce que l'on facilite beaucoup par une addition de sel marin. Lorsque la lessive inférieure est séparée, on coule le savon dans les mises et on le brasse jusqu'à ce qu'il commence à devenir solide. Fréquemment on ajoute au savon d'acide oléique, pour lui donner une plus grande dureté, une petite quantité de suif (5 à 8 0/0). 100 kilogr. d'acide oléique obtenus par saponification calcaire donnent 150 à 160 kilogr. de savon. L'acide obtenu par distillation en donne toujours un peu moins. Un bon savon d'acide oléique français contient :

Acides gras.....	66
Soude.....	13
Eau.....	21
	<hr/>
	100

**Savon jaune de suif et de résine.** — A la température de l'ébullition la colophane et la résine de sapin ordinaire se combinent plus facilement que les graisses avec les alcalis caustiques et même avec les carbonates alcalins. Mais la combinaison obtenue de cette manière ne peut être qu'improprement nommée savon. Elle n'a aucune consistance et elle n'est pas convenable pour le savonnage. On obtient un tout autre produit, en mélangeant une certaine quantité de suif à la résine; on obtient alors le *savon jaune de suif et de résine*. Ce savon fabriqué en Angleterre en grande quantité est très-consistant et facilement soluble dans l'eau. Pour l'obtenir, on prépare d'abord du savon de suif ordinaire, et seulement lorsque celui-ci est achevé on ajoute 50 à 60 0/0 de résine choisie, qui, pour faciliter la combinaison, a été préalablement cassée en petits fragments. On brasse la masse, jusqu'à ce que la résine soit complètement dissoute et saponifiée. La pâte prend une belle couleur jaune et devient un peu fluide



et homogène. Lorsqu'elle est achevée, on écoule la lessive inférieure et l'on verse la pâte dans une chaudière, où on la dissout au moyen d'une lessive à 7 ou 8° et où on la purifie de la même manière que le savon blanc. Les savons de fer et les savons d'aluminium se séparent, on enlève la mousse produite et l'on verse le savon dans des mises de bois ou de fer-blanc pour qu'il se solidifie. On corrige ordinairement la couleur brune du savon de suif et de résine en ajoutant au suif de l'*huile de palme*, qui communique en même temps au produit une odeur agréable. L'huile de palme n'est ordinairement employée que pour ajouter au suif, cependant on prépare aussi un savon avec l'huile de palme pur avec addition simultanée de colophane. Le *savon d'huile de palme* que l'on fabrique fréquemment en Allemagne offre, relativement à la préparation, beaucoup d'analogie avec le savon de suif et de résine. On saponifie suivant la manière ordinaire un mélange de 2 parties de suif et de 3 parties d'huile de palme avec une lessive de soude ou de potasse, et l'on mélange le savon achevé avec un savon de résine composé avec une partie de résine et la quantité nécessaire de lessive de potasse.

**Savons de deuxième qualité ou savons brassés.** — La propriété que possède la pâte de savon préparée avec une lessive de soude de retenir une certaine quantité d'eau, sans que cela nuise essentiellement à son aspect, le désir du public de se procurer le savon dont il a besoin à aussi bon marché que possible, malgré le prix élevé des graisses employées dans la fabrication des savons, ont amené un grand nombre de fabricants de savons à ne préparer que des *savons brassés* (voyez page 434) et à la fabrication des savons de deuxième qualité. Les savons brassés ne sont pas assez salés pour que la lessive inférieure puisse se séparer de la pâte; par conséquent tout le contenu de la chaudière reste mélangé, pour être vendu comme savon. Comme la lessive inférieure incorporée au savon se compose essentiellement d'eau, outre la glycérine et les sels, l'eau est par conséquent la substance au moyen de laquelle le fabricant de savon cherche à s'indemniser du prix élevé des matières grasses. Cette espèce de savon, nommé aussi *savon d'Eschweg*, est à l'état frais tout à fait dur et sec, et par suite de la faible quantité des graisses employées pour sa fabrication, son prix est moins élevé relativement à celui du savon de première qualité, circonstance qui lui a attiré de nombreux partisans. Il est possible de produire avec 100 kilogr. de substance grasse plus de 300 kilogr. d'un savon dur et ayant bonne apparence; bien que les savons que l'on rencontre maintenant dans le commerce ne soient pas aussi fortement brassés, une production de 200 à 220 parties de savon frais avec 100 parties de graisse est cependant tout à fait ordinaire. L'huile de coco notamment, qui depuis 1830 est employée en grande quantité dans les fabriques allemandes de savon, convient pour les savons brassés, parce qu'elle communique à d'autres graisses la propriété de former des savons brassés.

La marche de la fabrication du *savon de coco* est un peu différente de

celle des savons mentionnés précédemment. L'huile de coco ne forme pas avec des lessives faibles ce mélange laiteux, que l'on remarque pour les autres espèces de savons, mais l'huile flotte à la surface sous forme d'un liquide clair et ce n'est que lorsque par une ébullition continue la lessive a acquis la consistance voulue que la saponification se produit, et elle a lieu subitement et promptement. C'est pour cela que l'on emploie immédiatement une lessive forte pour la préparation de cette sorte de savon. Le savon de coco ne peut pas être séparé de la lessive inférieure, c'est pourquoi on ne doit jamais employer une lessive de potasse, parce que sans cela tout le chlorure de potassium produit lors du salage passerait dans le savon. Comme ici la séparation du savon de la lessive n'a pas lieu, on ne doit employer que la quantité de lessive caustique exactement nécessaire. Le savon de coco pur durcit rapidement. Il est blanc, semblable à de l'albâtre, transparent, léger, et il mousse bien; mais il a une odeur désagréable, que jusqu'à présent on n'a pu faire disparaître par aucun moyen. Cependant l'huile de coco n'est maintenant que rarement employée seule, mais on la saponifie en l'ajoutant à l'huile de palme et au suif. On peut de cette manière préparer sans ébullition et en peu de temps une grande quantité de savon : dans ce but on chauffe simplement jusqu'à fusion au moyen de la vapeur à 80° cent. la graisse mélangée avec une lessive de soude concentrée, en ayant soin pendant ce temps de bien brasser la masse (*savon à froid, savon chimique*). Le savon ainsi obtenu est, quoique très-riche en eau, dur et tout à fait sec. Mais lorsque ce savon est abandonné à l'air pendant des mois, il perd beaucoup de son poids et un peu de son volume, et en même temps d'abondantes efflorescences se produisent à sa surface. *B. Unger* (1869) propose de préparer le savon d'Eschweg de la manière suivante : d'un côté on saponifie l'huile de palme avec une lessive de soude et l'on sale comme à l'ordinaire. Le produit est du palmitate de sodium. D'un autre côté on saponifie l'huile de coco avec de la lessive de soude caustique contenant de l'acide carbonique, on ajoute le savon d'huile de palme et l'on fait cuire. En général on prend pour 2 parties d'huile de palme 1 partie d'huile de coco. Pour 100 parties d'huile de coco on calcule 14,3 parties de soude caustique ( $\text{Na}^2\text{O}$ ) et 12,8 parties de carbonate de sodium. Ce dernier n'est pas absolument nécessaire pour la formation du savon. D'après *Unger*, le savon d'Eschweg se compose de 5 molécules de sel de soude à acide gras, de 1 molécule de carbonate de sodium et de  $x$  molécule d'eau;  $x$  est un nombre élevé et tout à fait précis. On donne fréquemment aux savons brassés une marbrure artificielle, dont naturellement la formation ne repose pas sur un grenage, mais qui est une coloration simple, qui s'effectue de la manière suivante : on mélange la matière colorante (rouge d'Angleterre, noir de Francfort) avec une petite quantité du savon, de manière à ce que toute la masse paraisse colorée uniformément. On introduit ensuite dans les mises des couches alternatives inégales de la masse colorée et du savon incolore, puis au moyen d'un brassage le savon est facilement

marbré. Une telle marbrure peut être facilement distinguée de celle formée par les veines naturelles.

**Savons mous.** — Comme il a été dit précédemment, la potasse, en se combinant avec les graisses solides comme avec les huiles, ne forme que des *savons mous*, qui ne sèchent pas à l'air, mais qui en absorbent l'eau et donnent naissance à une masse gélatineuse. En général ces savons sont des dissolutions impures d'oléate de potassium dans un excès de lessive de potasse, mélangée avec la glycérine séparée lors de la saponification. C'est pourquoi les savons mous ne peuvent être préparés qu'avec une lessive de potasse, bien que pour des raisons pratiques on remplace presque toujours une partie du potassium par du sodium. L'opération du salage n'a pas lieu pour les savons mous, parce que ceux-ci seraient transformés en savons de soude durs, ce que l'on ne veut pas; il résulte de là que la pâte du savon n'est pas séparée de la lessive inférieure, qui est incorporée au savon avec toutes ses impuretés.

Par suite de la grande solubilité et de la réaction alcaline de savon mou on le préfère pour certains usages au savon de sodium, ainsi par exemple pour le foulage et le dégraissage du drap et des autres tissus de laine. Pour la préparation de la lessive on n'emploie jamais de cendre de bois, mais toujours la potasse la plus pure; on rend la lessive caustique suivant la méthode ordinaire au moyen de la chaux vive et l'on prépare des lessives de richesses différentes; la plus faible doit seulement contenir de l'alcali; la plus forte renferme, outre la potasse caustique, du carbonate de potassium, parce que la pratique a appris que la saponification des huiles se fait plus facilement, lorsque les lessives contiennent une certaine quantité de carbonate de potassium. Parmi les différentes espèces de corps gras on emploie: l'huile de poisson (l'huile des mers du sud notamment), l'huile de chènevis, l'huile de colza, l'huile de lin et l'huile de cameline. Le choix de la matière grasse est basé soit sur le prix, soit sur la saison; en hiver on travaille les *huiles* dites *molles* ou *chaudes*, qui à 0° ne se figent pas, comme l'huile de chènevis, l'huile de lin, l'huile de cameline, l'huile de colza d'été, etc.; en été on emploie au contraire les *huiles dures*, comme l'huile de colza d'hiver, l'huile de poisson des mers du sud et l'huile de harengs. Afin que le savon mou ne soit pas trop mou pendant l'été, la proportion du palmitate de potassium par rapport à celle de l'oléate doit être plus grande que dans le savon d'hiver. Fréquemment on saponifie un mélange d'huiles différentes, par exemple l'huile de chènevis avec de l'huile de palme ou du suif, l'huile de poisson avec du suif, etc.

La préparation du savon mou est commencée avec une lessive modérément concentrée contenant 8 à 10 0/0 de potasse: il se forme d'abord une sorte d'émulsion, qui peu à peu perd son opacité et en même temps devient plus visqueuse. On empêche le débordement de l'écume que forme le savon en battant la masse avec une palette. Dès que toute la potasse est combinée avec la lessive, on ajoute de nouvelle lessive plus forte et

l'on continue la coction et l'addition de la lessive, jusqu'à ce que le savon ne se trouble plus par le refroidissement et se prenne en une masse transparente et visqueuse. Si le savon contient un trop grand excès de potasse caustique, ce qu'il est très-facile de reconnaître au goût, on ajoute une nouvelle quantité d'huile. Lorsque l'*empâtage* est achevé, on procède à la *coction*, qui doit éliminer l'eau en excès. Pour éviter une longue évaporation, quelques fabricants préfèrent employer immédiatement des lessives concentrées. Lorsque la coction a fait perdre au savon une partie de son eau, on remarque qu'au lieu du simple bouillonnement il se forme à la surface de la masse des pellicules grandes comme la main, qui se superposent les unes aux autres et s'entremêlent (*feuilletage du savon*). Si un échantillon de savon prélevé sur la masse et placé sur une lame de verre devient après son complet refroidissement assez consistant pour qu'il puisse être enlevé du verre, le savon est fait. Après le refroidissement on le met dans des tonnes, que l'on descend à la cave.

On peut incorporer au savon mou une assez grande quantité d'une dissolution de silicate de sodium, sans qu'un salage se produise ou que le savon change d'aspect. Depuis quelque temps on emploie aussi pour le brassage des savons mous des dissolutions de sulfate de potassium, un mélange d'alun et de sel marin, ou, ce qui est préférable, de la fécule de pomme de terre.

**Différents autres savons.** — Parmi les autres savons nous citerons les suivants : le savon préparé avec de la *graisse de porc*, qui, mélangé avec l'essence d'amandes amères ou l'essence de mirbane (nitrobenzol), sert sous le nom de *savon d'amandes* comme cosmétique ; en outre le *savon de poisson* préparé en Angleterre à titre d'essai avec de l'huile de poisson, du suif et de la résine ; le *savon de laine*, fabriqué d'après *Chaptal* avec de la laine tontisse et une lessive de potasse, etc. Le *savon d'os* n'est autre chose qu'un mélange de savon de résine ou de coco ordinaire avec de la gélatine d'os. Pour préparer ce savon, on traite les os par l'acide chlorhydrique, pour dissoudre le phosphate de calcium qu'ils renferment, et la gélatine qui reste, bien lavée avec de l'eau, est ajoutée à la pâte du savon pendant sa coction. Le *savon des pauvres* de Liverpool est une autre espèce de savon d'os qui contient tous les éléments de ceux-ci, c'est-à-dire non-seulement la gélatine, mais encore les substances minérales. Les os cassés en morceaux sont ramollis avec une lessive de potasse, et la masse ramollie est mélangée au milieu d'une ébullition continue avec l'huile à saponifier. Comme en fabriquant le savon d'os on a en vue de fournir aux personnes peu aisées un gros morceau de savon pour peu d'argent, le salage et la séparation de l'eau mère manquent naturellement. Le *savon de silice* est un savon d'huile ou de suif ordinaire qui, pour être rendu économique, a été brassé avec de la silice. Au lieu de la silice on ajoute aussi de la pierre ponce pulvérisée et l'on obtient le *savon ponce*. En Angleterre et dans l'Amérique du Nord on prépare le savon de silice, en mélangeant la silice avec le savon, non

pas mécaniquement, mais sous forme d'une dissolution de silicate de potassium. Cependant, d'après les expériences de *Seeber*, on ne peut mélanger le silicate de potassium qu'en petite quantité avec les savons durs de suif et d'huile, parce que, lorsque la proportion est trop grande, il se produit un salage. Autrement se comporte le savon de coco, qui avec une richesse de 24 0/0 en silicate de sodium et de 50 0/0 en eau offre encore une dureté remarquable. Comme l'indique *Storer*, on prépare aux États-Unis des savons contenant du silicate de potassium de la manière suivante : à la solution encore chaude et versée dans les mises on ajoute le silicate de potassium et ensuite on brasse bien le mélange presque jusqu'au moment de la solidification. A la solution de savon on ajoute 25 à 40 0/0, et même 60 0/0 du silicate de potassium, qui marque 35° B. (= un poids spécifique de 1,31). Cette espèce de savon de silicate de potassium pourrait remplacer complètement le savon de résine. Depuis que l'on produit de grandes quantités d'aluminate de sodium dans le traitement de la cryolithe, on se sert d'une dissolution de ce composé pour la préparation d'un savon alumineux.

**Savons de toilette.** — En Angleterre le fabricant de savons de toilette ne fabrique que rarement son savon lui-même à cause des lois bursales, mais il l'achète aux fabricants de savons proprement dits et le transforme en savon de toilette en le faisant fondre, le parfumant et le moulant. Aussi les espèces fines des savons de toilette anglais possèdent-elles, outre les avantages qui leur sont propres, toutes les propriétés qui distinguent les bons savons ordinaires. Au contraire, en France et en Allemagne, la pâte du savon est en général préparée par les parfumeurs eux-mêmes, qui se servent le plus souvent de la méthode de fabrication à froid, au moyen de laquelle il est extrêmement difficile d'obtenir un bon savon de toilette. En effet, abstraction faite de ce que le produit ne mousse pas lorsque la saponification est incomplète, l'expérience a appris que la présence d'un alcali libre offre cet inconvénient, que souvent les essences employées s'altèrent rapidement par l'influence de ce corps et que l'arôme du savon disparaît au bout de peu de temps. Un savon complètement neutre et ne contenant aucun excès de graisse et d'alcali ne peut être obtenu à froid qu'après une longue pratique, en ayant toujours soin de choisir les matériaux de qualité constamment identique.

On fabrique les savons de toilette de trois manières différentes :

- 1° en refondant des savons bruts ;
- 2° en parfumant à froid des savons inodores, et
- 3° par préparation directe.

La *méthode par fusion* se pratique simplement de la manière suivante : dans une chaudière on fond, en le brassant continuellement, le savon finement divisé ; lorsque la fusion est complète, on ajoute au savon les substances odorantes et l'on mélange bien le tout avant de le couler dans les moules. D'après le procédé qui consiste à *parfumer le savon à froid*, on coupe le savon inodore en bâtons, à l'aide d'une machine on transforme

ceux-ci en copeaux ; ces copeaux sont ensuite arrosés avec la substance odorante et chargés de pigments, puis malaxés entre des cylindres, jusqu'à ce que le savon paraisse uniformément coloré et parfumé. La machine transforme la masse de savon en larges plaques de l'épaisseur que l'on désire. Une machine convenable pour cet usage (*machine à piler*) a été construite par *Fr. Struve*, de Leipzig. Les savons préparés avec cette machine portent le nom de *savons pilés*. Dans la *préparation directe* des savons de toilette, l'arome et le pigment sont incorporés au savon préparé avec les matériaux les plus purs et lorsqu'il est encore mou. Les substances que l'on incorpore de cette façon sont le cinabre, la coralline et la fuchsine pour le rouge, les couleurs violettes de goudron pour le violet, l'outremer pour le bleu, une dissolution de sucre de raisin dans un alcali pour le brun, ou mieux du caramel. Les veines couleur fleurs de pêcher, que portent certaines espèces de savons parfumés anglais, seraient produites par l'addition d'un peu de bitartrate de potassium aux savons parfumés avec l'essence d'amandes amères.

Nous donnerons comme exemple les règles de la préparation de quelques savons de toilette. On obtient le *savon de Windsor* de la manière suivante : on saponifie 20 kilogr. de suif de mouton et 7 kilogr. 500 à 10 kilogr. d'huile d'olives avec une lessive de soude à 49°, on termine le savon d'abord avec une lessive à 15° et enfin avec une autre lessive à 20°, en procédant exactement comme pour un savon grenu, mais il faut avoir soin qu'il soit neutre et qu'il ne contienne pas du tout de lessive en excès. Lorsque le savon est achevé, on le laisse reposer dans la chaudière pendant 6 ou 8 heures, afin que la lessive inférieure se sépare aussi complètement que possible, on le verse ensuite dans une mise plate, où on le comprime jusqu'à ce qu'il ne présente plus du tout de marbrures. On le parfume avec un mélange d'essence de cumin, d'essence de bergamotte, d'essence de lavande, d'essence de houblon et d'essence de thym. On lui communique sa couleur brune avec du caramel. On prépare le *savon à la rose* en fondant ensemble 3 parties de savon d'huile, 2 parties de savon de suif et un peu d'eau ; la masse de savon est parfumée avec de l'essence de rose, de l'essence d'œillet, etc. et colorée avec du cinabre. Le *savon à barbe*, que l'on emploie pour se raser, doit mousser, mais il ne doit pas contenir d'alcali libre. On le prépare quelquefois en faisant cuire des acides gras avec un mélange de carbonate de sodium et de carbonate de potassium, et en parfumant le savon obtenu avec de l'essence de menthe poivrée. Les savons à barbe sont souvent des savons mous préparés avec la potasse. Le *savon léger* ou spongieux renferme à volume égal moitié moins de substance que les autres savons. Pour le préparer, on fond un savon d'huile (savon d'huile de palme ou savon d'huile d'olives) en y ajoutant de 1/3 à 1/8 de son volume d'eau et l'on brasse continuellement avec un agitateur muni d'ailes, jusqu'à ce que la masse écumeuse ait atteint le double de son volume. On le coule ensuite dans des mises. Il est à remarquer que les savons d'huile sont les seuls qui puis-

sent former des savons spongieux. Les savons spongieux sont parfumés avec différentes essences. Pour préparer les *savons transparents*, on arrose avec son poids d'alcool du savon de suif complètement sec et divisé en copeaux et l'on chauffe le mélange dans un alambic jusqu'à ce que le savon soit dissous. On laisse ensuite refroidir la masse fondue, afin que toutes les impuretés se déposent, et au bout de quelques heures on verse le liquide clair dans des moules de fer-blanc, où le savon prend différents reliefs. Ce n'est qu'au bout de 3 ou 4 semaines que le savon est solide et qu'il peut être employé. Pour colorer les savons transparents, on emploie un extrait alcoolique de cochenille et d'alkanna ou des couleurs d'aniline pour le rouge, et l'acide picrique ou le jaune de Martius pour le jaune. Très-fréquemment on parfume avec de l'essence de cannelle, souvent aussi avec un mélange d'essence de thym, d'essence de marjolaine et d'essence de sassafras. Les *savons de glycérine*, que l'on rencontre depuis quelque temps, sont préparés encore autrement : on mélange une solution alcoolique de savon ordinaire avec de la glycérine et l'on évapore en chauffant l'alcool du mélange ; ou bien on dissout dans une chaudière de cuivre chauffée par la vapeur 250 kilogr. de savon dans une égale quantité de glycérine, et comme à l'ordinaire on verse la dissolution dans des mises ; le savon transparent qui s'est solidifié est ensuite coupé en petits morceaux, qui peuvent alors être encore divisés et moulés dans la forme que l'on désire. Une dissolution de savon dans un excès de glycérine (35 : 30) constitue le savon de glycérine *liquide*, qui est transparent et qui possède la couleur et la consistance du miel. Ces deux variétés de savons sont parfumées avec des essences.

**Usages et mode d'action des savons.** — Comme on le sait, on emploie le savon pour nettoyer la peau, le linge, les tissus de laine, pour le blanchiment, on s'en sert comme lubrifiant, pour empêcher le frottement, pour préparer de l'encre lithographique, etc. On a souvent attribué la propriété nettoyante du savon à la potasse qu'il renferme, et à la question de savoir pourquoi on n'emploie pas plutôt les alcalis carbonatés ou caustiques, on a répondu qu'un alcali libre serait en général trop caustique. Bien que par sa combinaison avec les acides gras l'alcali soit devenu beaucoup moins caustique, il n'a cependant pas perdu la faculté de se combiner avec les différentes souillures, avec les substances grasses notamment. L'explication de ce fait particulier peut être trouvée dans les observations de *Chevreul* : ce chimiste a vu que les sels alcalins neutres à acides gras (acides stéarique, palmitique, oléique) se décomposent lorsqu'ils se dissolvent dans l'eau, ce qui donne lieu à la séparation d'un sel avec deux équivalents d'acide gras, tandis que de l'alcali devient libre. Les impuretés adhérentes aux fibres sont enlevées par l'alcali libre et enveloppées par les sels à acides gras séparés, ce qui empêche qu'elles ne se précipitent de nouveau sur les fibres. La mousse tient également en suspension des particules impures. Les acides gras contenus dans le savon doivent être regardés comme l'enve-

loppe et le support des alcalis, et en même temps comme un moyen préservatif contre le passage des alcalis à l'état carbonaté.

**Essai des savons.** — Si l'on se souvient des idées développées dans les lignes précédentes sur le mode d'action des savons, on est en possession des principes généraux sur lesquels on doit se baser pour apprécier exactement la valeur de ces produits. Plus est grande dans un savon donné la quantité de la combinaison avec les acides gras, plus ce savon a de valeur. Un savon normal devrait, outre le sel alcalin à acide gras, ne contenir que de l'eau, de telle sorte que la détermination de l'eau fournit déjà un point d'appui précieux pour la fixation de la valeur du savon. Comme maintenant le fabricant de savon peut, suivant la nature de la substance grasse employée, préparer avec 100 parties de graisse 300 parties de savon dur et en apparence de bonne qualité, il en résulte que la détermination de l'eau offre de l'importance; une autre propriété des savons, qui ne doit pas être négligée dans la détermination de leur valeur, est en relation intime avec la quantité de l'eau. Lorsque la richesse en eau d'un savon est si faible qu'elle est au-dessous de la limite admise pour toute autre espèce de savon, le savon est si dur qu'on a beaucoup de peine à dissoudre par le frottement la quantité nécessaire, ce qui, abstraction faite de la force dépensée inutilement, nuit considérablement au nettoyage des tissus. Cependant cet inconvénient est d'une importance secondaire, parce que la valeur matérielle d'un savon de cette sorte est d'autant plus grande, et on se souvient, comme c'était autrefois l'usage *du temps des savons grenus* dans les maisons bien organisées, d'avoir conservé des savons grenus pendant deux ans, avant de s'en servir, d'un autre côté lorsque le savon est trop riche en eau, il se dissout trop facilement dans ce liquide, ce qui cause une grande perte. Le degré de dureté du savon forme par conséquent un deuxième facteur, qui est à prendre en considération dans la détermination de la valeur du savon. Beaucoup de savons contiennent 2 ou 3 0/0 de glycérine. Mais la richesse en eau et le degré de dureté d'un savon ne sont pas les seuls critères à prendre en considération lorsqu'il s'agit de juger de la valeur d'un savon. D'autres circonstances doivent aussi ne pas être oubliées. La substance qui reste après la dessiccation du savon doit, si le savon essayé a été vendu comme savon grenu, être formé par un sel alcalin neutre à acide gras et il ne doit contenir ni alcali libre, ni sel marin, ni graisse non saponifiée. La présence d'un alcali libre, — que l'on peut découvrir, d'après *W. Stein*, par le calomel, le bichlorure de mercure, et, d'après *Naschold*, par l'azotate de protoxyde de mercure, — n'est pas nuisible dans la plupart des cas; quelquefois elle est au contraire avantageuse; mais la graisse non combinée empêche la formation d'une mousse abondante et communique au savon au bout de quelque temps une odeur de rance.

Il résulte de ce qui précède que la détermination exacte de la valeur d'un savon exige à proprement parler une analyse chimique. Comme,



ainsi que nous l'avons fait remarquer précédemment, les savons brassés, qui le plus souvent le sont outre mesure, ont remplacé les savons grenus, il serait temps de mettre un terme à l'emploi abusif de ces savons. De même que dans la plupart des pays des déterminations légales sont effectuées sur les alliages permis et non permis des métaux précieux et de l'étain, de même on serait autorisé à effectuer des déterminations analogues sur la richesse que doivent avoir les savons grenus et les savons blancs, car il est tellement difficile d'apprécier la qualité des savons, que la distinction des deux espèces principales, les savons grenus et jolis et les savons brassés, suppose une grande pratique et des connaissances étendues. (Relativement aux détails de l'essai des savons nous renvoyons aux Traités des essais chimico-techniques de *P. Bolley*<sup>1</sup> et de *Alex. Bauer* ainsi qu'à l'excellent ouvrage de *A. Span* — 1869.)

**Savons insolubles.** — Tous les savons qui n'ont pas la potasse ou la soude pour base sont insolubles dans l'eau. Un grand nombre de ces savons insolubles sont d'une grande importance pour l'industrie; et ils pourraient être employés à des usages encore plus nombreux.

Le *savon de calcium* joue un rôle important dans la fabrication des bougies stéariques. On l'obtient soit directement en saponifiant de la graisse avec de l'hydrate de chaux, soit en décomposant un savon soluble dans l'eau avec un sel de chaux soluble; il se forme par conséquent toutes les fois qu'on dissout du savon dans une eau dure. Les *savons de baryum* et de *strontium* offrent beaucoup d'analogie avec le savon de calcium. Le *savon de magnésium* ne se produit que difficilement par voie directe, il se forme indirectement en dissolvant par exemple du savon ordinaire dans l'eau de mer. Le *savon d'aluminium* est certainement un des plus importants des savons insolubles; l'alumine ne saponifie pas les graisses, mais lorsqu'on emploie de l'aluminate de potassium ou de sodium, il se produit un savon d'aluminium, qui a été proposé plusieurs fois pour rendre imperméable les tissus, les bois, etc. Ainsi *Jurry* propose de préserver le bois (traverses de chemin de fer) contre l'humidité en l'imbibant avec de l'oléate ou du stéarate d'aluminium; cette proposition est digne d'attention. La pratique fréquemment usitée dans ces dernières années, pratique qui consiste à rendre les tissus imperméables en les traitant par l'acétate d'aluminium et ensuite par une dissolution de savon, repose également sur la formation d'un savon d'aluminium. Dans l'avivage par le savon des tissus teints ou imprimés préalablement mordancés par les sels d'alumine, il se forme aussi de l'oléate d'aluminium, qui dans la fabrication du papier est également quelquefois employé pour le collage.

Le *savon de manganèse* se prépare en décomposant le sulfate de manganèse par le savon ordinaire ou bien en dissolvant à chaud du carbonate

<sup>1</sup> Manuel pratique d'essais et de recherches chimiques appliqués aux arts et à l'industrie, par *P. Bolley*, traduit sur la 3<sup>e</sup> édition allemande par le docteur *L. Gautier*. Paris, 1869.

de manganèse dans l'acide oléique. Il est employé comme siccatif. Le *savon de zinc*, obtenu par double décomposition au moyen du sulfate de zinc et du savon, ou bien par saponification à chaud du blanc de zinc (oxyde de zinc) avec l'huile d'olives ou de la graisse, constitue une masse blanc jaunâtre, qui, lorsqu'elle est préparée par la première méthode, se dessèche rapidement en donnant une substance friable, mais qui se présente sous forme d'une matière emplastique (emplâtre de zinc) lorsqu'elle est obtenue par saponification du blanc de zinc. Le savon de zinc prend en outre naissance quand on se sert du blanc de zinc comme couleur à l'huile. Le *savon de plomb* (emplâtre de plomb) s'obtient par saponification de la litharge ou du blanc de plomb avec l'huile d'olives ou par décomposition de l'acétate de plomb avec un savon soluble; c'est une masse emplastique blanc jaunâtre qui est aussi contenue dans le vernis à la litharge. Le *savon d'étain* produit par double décomposition du protochlorure ou du bichlorure d'étain avec le savon se forme dans l'avivage des tissus mordancés avec une solution d'étain et se teint avec des préparations de garance. Le *savon de cuivre* prend naissance lorsqu'on précipite une solution de sulfate de cuivre avec le savon; c'est une masse verte, devenant sèche et cassante, peu soluble dans l'alcool, plus facilement soluble dans l'éther et les huiles et que l'on peut aussi préparer en faisant bouillir de l'acide oléique avec du carbonate de cuivre. C'est un des éléments de la cire à dorer. On emploie, pour recouvrir les objets en plâtre coulé d'une couche verte semblable à du bronze et très-durable, un mélange de savon de cuivre et de savon de fer préparé en précipitant par le savon une dissolution de sulfate de cuivre et de sulfate de fer et que l'on fond avec du vernis de litharge et de la cire. Le *savon de mercure*, obtenu avec le bichlorure de mercure et le savon, est blanc et visqueux; il sèche difficilement et il devient gris sous l'influence de l'air et de la lumière, et liquide sous l'influence de la chaleur; il se dissout difficilement dans l'alcool, facilement dans l'huile. D'après les expériences de *Deyeux*, une dissolution de mercure bouillie avec de l'huile et de l'eau donne un emplâtre de mercure. Le savon de mercure se trouve en outre dans la pommade et l'emplâtre de mercure des officines lorsqu'ils sont préparés depuis longtemps, tandis que les préparations fraîches contiennent du mercure métallique dans un état de division extrême. Les *savons d'argent*, *d'or* et de *platine* n'ont jusqu'à présent été l'objet d'aucune application. Le savon d'or pourrait peut-être être employé pour la dorure polie sur porcelaine, et le savon d'argent pour noircir les cheveux et la barbe.

## ACIDE BORIQUE ET BORAX.

**Acide borique.** — L'*acide borique* se rencontre dans la nature dans la *sassoline*  $H^3BoO^3$ , qui se compose

d'anhydride borique ( $Bo^2O^3$ ).....	56,45
et d'eau.....	43,55
	100,00

ainsi que dans les minéraux suivants :

Boracite (borate de magnésium avec chlorure de magnésium) <sup>1</sup> .....	avec	62,5	0/0	d'acide borique.
Rhodicite (borate de calcium).....	—	30 à 45	—	—
Tiza ou boronatrocalcite.....	—	30 à 44	—	—
Hydroboracite.....	—	47	—	—
Tinkal ou borax (borate de sodium).....	—	36,53	—	—
Datolithe (borosilicate).....	—	18	—	—
Botryolithe (id.).....	—	20,35	—	—
Axinite (id.).....	—	2 à 6,6	—	—
Tourmaline (schörl) (id.).....	—	2 à 11,18	—	—

L'acide borique se rencontre aussi en petite quantité dans un grand nombre d'eaux minérales et dans l'eau de la mer. La larderellite (borate d'ammonium) et la lagonite (borate de fer), qui toutes deux ont été trouvées en petite quantité en Toscane, n'ont qu'un intérêt minéralogique.

L'acide borique se trouve sous forme de sassoline à côté du soufre dans plusieurs régions volcaniques, principalement dans l'une des îles Lipari (Volcano), dans les sources thermales de Sasso près de Sienna et surtout dans le pays compris entre Volterra et Massa Maritima en Toscane, où dans un grand nombre de points des vapeurs aqueuses chargées d'acide borique s'échappent des cavités et des fentes du sol (*soffioni*). *Höffer* et *Mascagni* ont découvert les premiers en 1776 la présence de l'acide borique dans ces vapeurs. Il se forme de petits lacs ou *lagoni*, dont l'exploitation est devenue pour la Toscane une source abondante de richesse. Les lacs à acide borique sont disséminés sur un espace d'environ six milles d'étendue. Depuis 1818 on a établi des lagoni artificiels pour extraire en grand l'acide borique des *soffioni*. Les premiers lagoni furent créés au Monte-Cerboli et c'est ainsi que fut fondé le lieu que plus tard on nomma Larderello, du nom du propriétaire *Larderel*. Plus tard de nombreuses autres fabriques d'acide borique furent encore établies, ainsi par exemple à Lustignano, au Monte Rotondo, à San Fedrigo, à Castel Nuovo, à Gasso, Serrazano et Lago; chacune de ces fabriques possède

<sup>1</sup> La stassfurtite, qui se rencontre dans les dépôts de sel gomme de Stassfurt, doit être considérée comme une variété dense de la boracite. Elle se trouve dans la région de la carnalite du dépôt de sel, mais en si petite quantité que la production annuelle ne s'élève qu'à 10,000 kilogr.

8, 15, 17, 30 et même 35 lagoni. La chaleur des soffioni est employée pour l'évaporation de la solution d'acide borique. En 1839 la production de l'acide borique s'est élevée dans l'usine des héritiers de *Larderel* à 717,233 kilogr. et en 1867 elle monta à 2,350,000 kilogr. 100 kilogr. d'acide borique coûtent maintenant de 100 à 125 francs. Depuis 1854 l'extraction de l'acide borique en Toscane est entrée dans une nouvelle voie : *Durval*, suivant les indications de *Gazzeri*, de Florence, a établi des soffioni artificiels en faisant un trou de sonde dans le sol contenant de l'acide borique. *Durval* avait déjà (1862) foré dans le voisinage de Monte Rotondo à une profondeur de 150 à 180 pieds 18 soffioni artificiels, qui fournissent annuellement plus de 200,000 kilogr. d'acide borique.

Le fond des lagoni naturels est formé d'un limon, qui est incessamment agité par un mouvement d'ébullition parfaitement visible, phénomène dû à la formation continue de fumaroles. En général les orifices des sources de vapeurs se trouvent dans les parties les plus basses des vallées; l'eau condensée par refroidissement se répand sur le terrain environnant et forme un lac dans lequel se déposent toutes les substances condensables contenues dans les fumaroles. D'après une analyse de *Payen*, les vapeurs des fumaroles se composent de substances condensables par refroidissement et de substances non condensables. Les premières renferment de l'eau, du sulfate de calcium, du sulfate de magnésium, du sulfate d'ammonium, du chlorure de fer, de l'acide chlorhydrique, des substances organiques, une huile essentielle à odeur de poisson, de l'argile, du sable et une petite quantité d'acide borique; la partie gazeuse non condensée des fumaroles contenait :

Acide carbonique.....	0,573
Azote.....	0,348
Oxygène.....	0,0557
Hydrogène sulfuré.....	0,0133

Contrairement à l'opinion de *Payen*, qui pense que les fumaroles ne contiennent pour ainsi dire pas d'acide borique, *C. Schmidt* (de Dorpat) a trouvé que les fumaroles renferment de l'acide borique avant leur pénétration dans l'eau des lagoni, et que les vapeurs condensées immédiatement en dehors de la présence de l'eau contiennent de l'acide borique tout formé ainsi que de l'acide carbonique et de l'ammoniaque en grande proportion et une petite quantité d'hydrogène sulfuré. Le liquide des fumaroles renferme environ 0,1 0/0 d'acide borique.

**Théorie de la formation de l'acide borique naturel.** — *Dumas* et avec lui *Payen* admettent, pour expliquer la formation de l'acide borique volcanique, l'hypothèse que dans l'intérieur de la terre se trouve un dépôt du *sulfure de bore* ( $\text{Bo}^2\text{S}^3$ ), qui, lorsque l'eau de la mer vient à le mouiller, se transforme au contact de ce liquide en acide borique et hydrogène sulfuré. Il est certain qu'on remarque toujours dans les lagoni un dégagement d'hydrogène sulfuré, mais qui probablement n'est qu'en relation

accidentelle avec la formation de l'acide borique. *P. Bolley* a expliqué la formation de l'acide borique et de la sassoline en se basant sur la manière dont se comporte le borax en présence du sel ammoniac, parce que la boracite, la datholite, la tourmaline et l'axinite réagissent tout comme le borax. Dans les régions volcaniques la présence du sel ammoniac est, comme on le voit, quelque chose de très-ordinaire; il suffit par conséquent qu'un des minéraux précédents se rencontre à côté du sel ammoniacal pour que l'acide borique prenne naissance. Lorsque le sel ammoniac est en excès, le borax est complètement décomposé en chlorure de sodium et en acide borique, la même chose arrive probablement aussi pour les autres combinaisons de l'acide borique. Dans l'hypothèse de *Bolley* on a recours, pour expliquer la formation de l'acide borique volcanique, au sel ammoniac, produit également volcanique, qui, cependant, d'après d'autres observations n'existerait pas avant l'acide borique, mais se formerait en même temps que lui. D'après une opinion émise par moi en 1851 et qui en 1854 a été trouvée parfaitement fondée par le professeur *Bacchi*, de Florence, il existe dans l'intérieur de la terre de l'azoture de bore ( $\text{BoAz}$ ), qui de même que celui que *Wöhler* a préparé artificiellement est décomposé par les vapeurs aqueuses en acide borique et ammoniacque. *Warington* (1854) et *Popp* (1870) pensent aussi que la production de l'acide borique et de l'ammoniacque dans les volcans a pour origine la décomposition de l'azoture de bore par des vapeurs aqueuses, le premier aurait trouvé sur l'acide borique et le sel ammoniac de l'île Volcanò (îles Lipari) de l'azoture de bore non encore décomposé. Il n'est pas douteux que dans les régions volcaniques de l'acide borique prenne aussi naissance par la décomposition des roches renfermant de l'acide borique sous l'influence de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique. *Becchi* a émis récemment (1862) une idée qu'il considère comme plus probable : il pense que cet acide est le résultat de la décomposition du borate de calcium. Des expériences spéciales lui ont appris qu'un courant de vapeur surchauffée, dirigé sur du borate de calcium porté au rouge, entraîne avec lui de grandes quantités d'acide borique. Il est certain que *C. Schmidt* a découvert de l'acide borique dans les serpentines et les roches calcaires qui se trouvent dans le voisinage des soffioni. Il considère l'ammoniacque qui accompagne l'acide borique comme un produit de la destruction des corps organiques azotés, qui existent en grande quantité dans les roches de la Toscane <sup>1</sup>.

**Extraction de l'acide borique.** — Pour extraire l'acide borique, on établit au-dessus des fissures naturelles, desquelles se dégagent les fumeroles, ou des soffioni artificiels imaginés par *Durval*, des bassins (Jagoni artificiels) (A, A', fig. 149) remplis avec de l'eau, et dans lesquels on fait

<sup>1</sup> La quantité de l'ammoniacque qui se rencontre à côté de l'acide borique est extrêmement grande; ainsi, quatre soffioni situés près de Travale ont donné dans l'espace de vingt-quatre heures 150 kilogr. d'acide borique et 1,500 kilogr. de sulfate d'ammonium.

ouvrir autant de soffioni que possible. Les soffioni se condensent dans cette eau. Lorsque l'eau a absorbé la quantité nécessaire d'acide borique, on

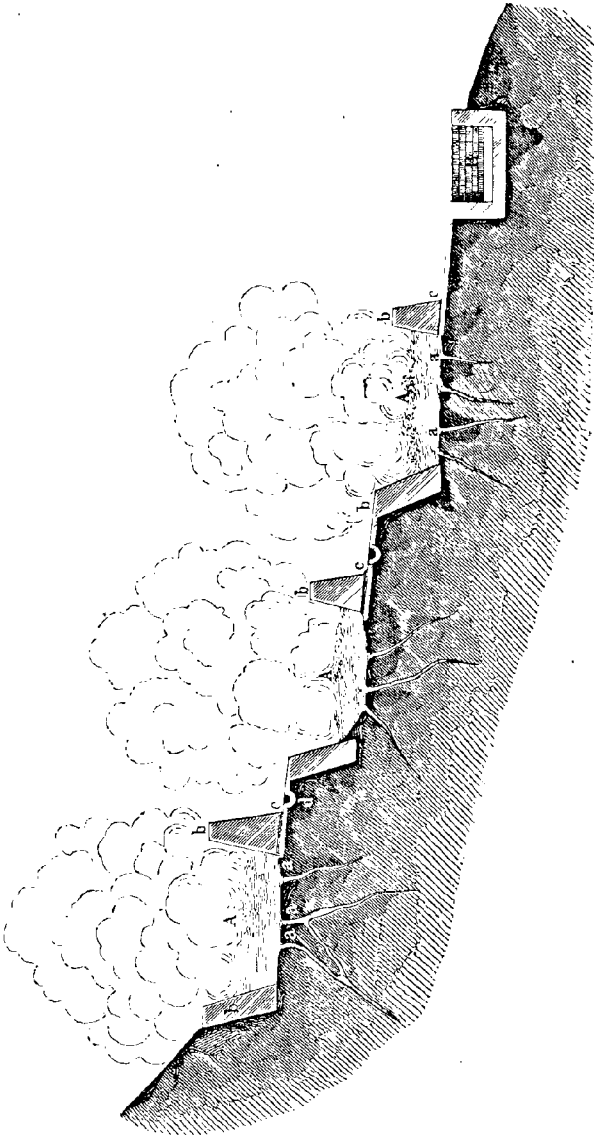


Fig. 149.

la fait écouler des différents lagoni dans un grand réservoir en maçonnerie B. De ce réservoir la dissolution arrive dans les chaudières évaporatoires. Pour évaporer la solution d'acide borique, on se sert de la cha-

leur des soffioni, qui à cause de leur position défavorable ne conviennent pas pour établir des lagoni. On entoure les sources de vapeur avec une cheminée de bois et on les dirige par des canaux souterrains en maçon-

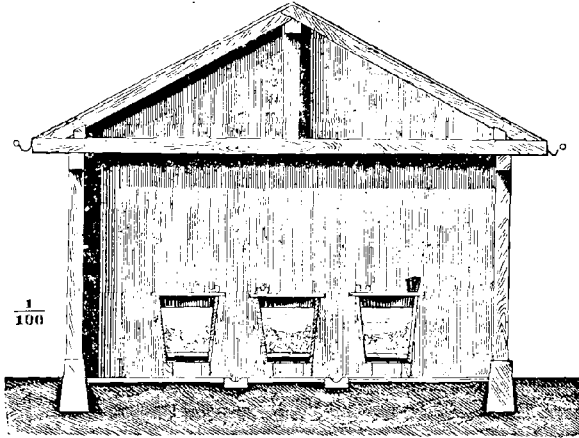


Fig. 150.

nerie sous les vases évaporatoires. Dans les chaudières il se dépose encore différentes impuretés, du sulfate de calcium notamment. Lorsque la solution a un poids spécifique de 1,070 à 1,08 à 80°, on l'amène dans des cristallisoirs en bois revêtus de plomb (fig. 150), où l'acide borique se dé-

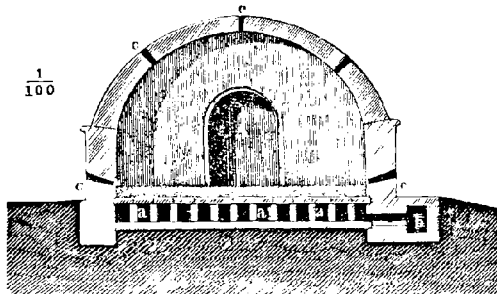


Fig. 151.

pose en cristaux; on laisse égoutter l'eau mère dans des paniers et on dessèche les cristaux dans une chambre, qui est également chauffée par la chaleur des soffioni (fig. 151).

C'est ainsi qu'en Toscane on extrait généralement l'acide borique. Mais tous les terrains qui contiennent de l'acide borique ne peuvent pas être

exploités par le procédé ordinaire ; c'est pourquoi on a imaginé un nouveau procédé, qui est employé avec succès pour l'extraction de l'acide borique de l'eau du lac Monte Rotondo. La teneur en acide borique de cette eau ne s'élevait primitivement qu'à environ  $1/2000$ , et à cause de cette faible richesse elle ne fut pas employée pour l'extraction de l'acide borique. Le terrain qui entoure le lac laisse échapper çà et là de petits courants de vapeur, qui, s'ils étaient exploités à la manière ordinaire, ne donneraient que des quantités insignifiantes d'acide borique, et on ne pouvait pas songer, en présence d'une richesse si faible, à évaporer l'eau au moyen d'un combustible. Le lac fut alors entouré d'un fossé destiné à recueillir l'eau de source et la plus grande partie de l'eau pluviale, qui auparavant s'écoulaient dans le lac. Par suite de cette disposition l'eau du lac contient maintenant environ  $2$  pour  $1,000$  d'acide borique, c'est-à-dire à poids égal  $4$  fois autant qu'autrefois. En outre, par l'emploi des trous de sonde (soffioni artificiels) imaginés par *Durval* et mentionnés précédemment, le développement de l'industrie de l'acide borique en Toscane a été puissamment favorisé. Enfin dans ces derniers temps on a perfectionné l'exploitation en condensant une partie des vapeurs des soffioni naturels et artificiels, et en se servant du liquide ainsi obtenu pour alimenter les lagoni. A mesure que s'est accrue la consommation de l'acide borique, on est devenu plus exigeant au sujet de sa pureté. Autrefois on se contentait d'un acide qui contenait  $70$  à  $80$  0/0 d'acide borique hydraté, mais maintenant on ne veut qu'un acide purifié, qui contient tout au plus  $10$  0/0 de substances étrangères. On purifie l'acide borique en le faisant cristalliser après avoir traité la solution par le noir animal. *Clouet* propose, pour purifier l'acide borique brut, de le mélanger avec  $5$  0/0 d'acide azotique ordinaire, d'abandonner la masse à elle-même pendant quelques heures et de la chauffer ensuite dans un four. Par ce traitement les substances organiques ainsi que les sels ammoniacaux qui sont contenus dans l'acide borique brut sont décomposés et volatilisés, et l'on obtient avec cet acide un borax beaucoup plus pur qu'avec l'acide brut. Outre la Toscane, l'île Volcano fournit aussi de l'acide borique au commerce ; on évalue à  $3,000$  kilogr. la quantité d'acide borique produite annuellement par l'île Volcano. Autrefois, lorsque l'acide borique n'était employé que dans la pharmacie, on préparait ce corps en dissolvant  $1$  partie de borax dans  $4$  parties d'eau bouillante et en ajoutant à la dissolution  $1/3$  de partie d'acide sulfurique ou mieux  $1/2$  partie d'acide chlorhydrique d'une densité de  $1,2$ . L'acide se sépare par le refroidissement et on le purifie par cristallisation.

*H. Vohl* (1866) a trouvé dans  $100$  parties d'acide borique de Toscane du commerce les substances suivantes :



	1.	2.	3.	4.	5.
Acide borique.....	45,19:6	47,6320	48,2357	45,2487	48,1314
Eau de cristallisation.....	34,8916	35,6983	37,2127	34,9010	38,0610
Eau hygrométrique.....	4,5019	2,5860	1,0237	4,4990	1,5240
Acide sulfurique.....	9,6135	7,9096	8,4423	9,5833	7,8161
Acide silicique.....	0,8121	1,2840	0,6000	0,2134	0,0861
Sable.....	0,2991	0,5000	0,1000	0,7722	0,4154
Oxyde de fer.....	0,1266	0,1631	0,0920	0,1030	0,0431
Protoxyde de manganèse.....	0,0031	traces	traces	traces	traces
Alumine.....	0,5786	0,0802	0,0504	0,1359	0,1736
Chaux.....	0,0109	0,3055	0,5178	traces	traces
Magnésie.....	0,6080	traces	traces	traces	traces
Potasse.....	0,1801	0,2551	0,5178	0,6140	0,4134
Ammoniaque.....	2,9891	3,5165	3,5169	3,7657	3,0890
Soude.....	0,0029	traces	traces	traces	traces
Chlorure de sodium.....	0,1012	0,0595	0,0401	0,1671	0,0321
Substances organiques et perte.....	0,0018	0,0101	0,0101	—	0,0149
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

**Propriétés et usages de l'acide borique.** — L'acide borique purifié cristallise en lamelles nacrées; chauffé au-dessus de 100°, il perd la moitié de son eau de cristallisation sans fondre, tandis que l'autre moitié ne peut être expulsée qu'à la chaleur rouge et par fusion, phénomène qui s'accompagne d'un boursoufflement considérable du corps. Après le refroidissement l'acide borique anhydre se présente sous forme d'un verre transparent, dur, cassant et d'un poids spécifique de 1,83, 1 partie d'acide borique se dissout dans 23,6 parties d'eau à 45° cent. et dans 2,9 parties à 100°. Une dissolution saturée à 8° a un poids spécifique de 1,014. L'acide borique est un acide fixe et, chauffé avec des sulfates, il chasse l'acide sulfurique de ces derniers. Il se volatilise avec les vapeurs aqueuses et alcooliques. Il communique à la flamme de l'alcool une coloration verte. Au point de vue chimique il se comporte tout à fait comme l'acide silicique. L'acide borique est surtout employé pour la fabrication du borax, pour le vernissage de certaines espèces de porcelaines; on l'ajoute à la pâte de quelques poteries, et en dissolution aqueuse mélangée avec de l'acide sulfurique, on s'en sert pour humecter les mèches dans la fabrication des bougies stéariques et de paraffine. Il sert en outre pour la mise en couleur de l'or, pour décaper le fer et l'acier destinés à être étamés, pour préparer le flintglass et les pierres précieuses artificielles. Depuis 1859 on emploie aussi l'acide borique dans la fabrication de cet hydrate d'oxyde de chrome qui se trouve dans le commerce sous les noms de *vert-émeraude*, *vert de Pannetier*, *vert de Guignet*.

**Borax.** — Le borax ou borate de sodium contient à l'état anhydre  $\text{Na}^2\text{Bo}^4\text{O}^7$  et se compose pour 100 parties de :

Anhydride borique ( $\text{Bo}^2\text{O}^3$ ).....	69,05
Soude ( $\text{Na}^2\text{O}$ ).....	30,95
	100,00

Il se rencontre tout formé dans la nature dans quelques lacs des Alpes, dans les montagnes neigeuses de l'Inde, de la Chine, de la Perse, à Ceylan et notamment dans le lac Teschu-Lumbu dans le grand Thibet, qui se trouve à quinze jours de marche du lieu du même nom et qui fournissait autrefois de grandes quantités de borax. On le rencontre en outre en proportion considérable près de Potosi dans la Bolivie et (paraît-il, en quantité inépuisable) dans le *Borax-Lake*<sup>1</sup> et le *Pyramid-Lake* (ce dernier dans Humboldt-County, Nevada) en Californie. Le borax séparé par cristallisation de l'eau des lacs à borax par évaporation spontanée sous l'influence de la chaleur solaire était autrefois importé en Europe en grande quantité sous les noms de *tinkal*, de *tinkana*, de *swaga* ou de *pounxa*. Il se présentait sous forme de cristaux hexagonaux plus ou moins aplatis, qui étaient quelquefois incolores, mais d'autres fois jaunâtres ou verdâtres, et qui offraient toujours une écorce terreuse, grasse au toucher, et dont l'odeur présentait de l'analogie avec celle du savon. Le raffinage du borax brut s'effectuait à Venise, qui pendant longtemps fut exclusivement en possession du secret de la méthode de raffinage ; plus tard le raffinage se fit aussi en Hollande. Au *Borax-Lake* ou *Clear-Lake* en Californie (à 50 milles allemands au nord de San-Francisco) le limon boracifère est extrait du lac au moyen de dragues, puis séché au soleil et ensuite lessivé<sup>2</sup>.

La *purification du tinkal* peut être effectuée de diverses manières. D'après l'ancienne méthode, on l'introduit dans un sac pointu et on le lave avec une solution de carbonate de sodium à 5 0/0, jusqu'à ce que le liquide s'écoule incolore ; par ce lavage le borax est débarrassé de la substance grasse qui y adhérerait et qui s'est combinée avec la soude en formant un savon facilement soluble dans l'eau. Lorsque le borax a été bien égoutté, on le dissout dans l'eau bouillante, on ajoute ensuite pour 100 parties du sel à raffiner, 12 parties de carbonate de sodium cristallisé et l'on filtre la dissolution. Après la filtration le liquide est évaporé jusqu'à 18 ou 20° B., puis abandonné à cristallisation dans des vases de bois revêtus de plomb. Afin qu'il ne se produise pas de croûtes cristallines, mais des cristaux isolés et bien formés, il est nécessaire que le liquide se refroidisse très-lentement. D'après un autre procédé on arrose le tinkal avec une petite quantité d'eau froide et on ajoute peu à peu en agitant continuellement 1 0/0 d'hydrate de potasse. Au bout de quelque temps on ajoute de l'eau bouillante et l'on filtre le liquide. La substance grasse qui souillait le tinkal reste sur le filtre sous forme d'un savon insoluble. On ajoute au liquide 2 0/0 de chlorure de calcium, on filtre de nouveau et on laisse cristalliser. Pour purifier le tinkal, *Clouet* le pulvérise, puis le mélange avec 10 0/0 de nitrate de sodium et il calcine le tout à un feu modéré dans une chaudière de fonte, ce qui détruit les substances grasses. On dissout en-

<sup>1</sup> L'eau du *Borax-Lake* a, d'après une analyse de *Moore* (1870), un poids spécifique de 1,027 et elle contient par litre 35 gr. 32 d'éléments solides, parmi lesquels il y a 3 gr. 95 de borax.

<sup>2</sup> La fabrication du borax au *Clear-Lake* fournit par jour 2,000 kilogr. de borax.

suite dans l'eau la masse calcinée, on sépare la dissolution du charbon insoluble et il suffit ensuite d'évaporer et de faire cristalliser pour obtenir le borax brut.

**Fabrication du borax avec l'acide borique.** — C'est en 1818 qu'a commencé en France la fabrication du borax avec l'acide borique, ce qui diminue des 3/4 le prix du borax. Ce procédé est maintenant le seul en usage. D'après la richesse en eau du borax cristallisé et sa forme cristalline, on distingue : 1° le borax ordinaire (naturel ou artificiel) ou prismatique ; 2° le borax octaédrique, qui ne contient que la moitié de l'eau de cristallisation du borax prismatique.

Le borax prismatique ( $\text{Na}^2\text{Bo}^4\text{O}^7 + 10\text{H}^2\text{O}$ ) se compose de :

Acide borique.....	36,6
Soude.....	16,2
Eau de cristallisation.....	47,2
	100,00

Le borax octaédrique ( $\text{Na}^2\text{Bo}^4\text{O}^7 + 5\text{H}^2\text{O}$ ) renferme :

Acide borique.....	} 69,36
Soude.....	
Eau de cristallisation.....	30,64
	100,00

La fabrication du borax prismatique s'effectue de la manière suivante :

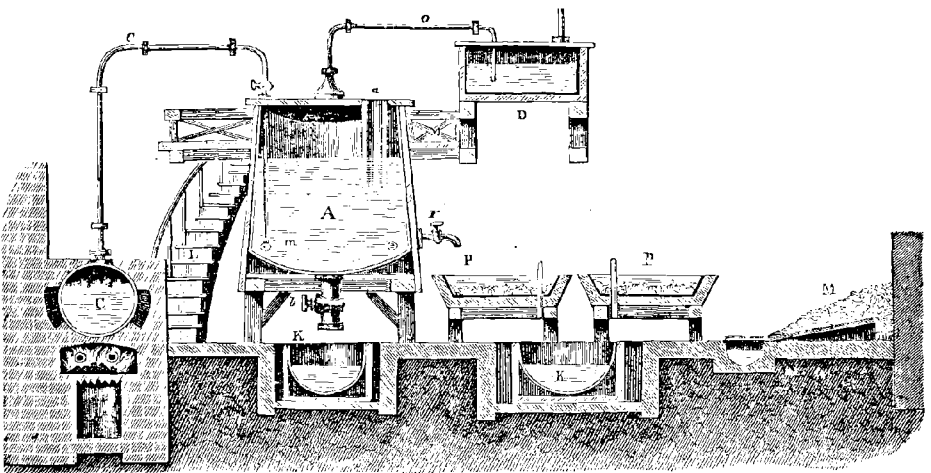


Fig. 152.

dans une cuve de bois A (fig. 152) revêtue de plomb et qui peut être chauffée par la vapeur d'eau, on dissout 1,300 kilogr. de carbonate de sodium cristallisé dans environ 1,500 litres d'eau et l'on chauffe à l'ébulli-

tion. Le générateur C sert pour produire la vapeur d'eau, qui est amenée dans la cuve par le tuyau *c* et qui s'échappe par *m*. Au moyen des robinets *b* et *r* on écoule le liquide de A. Par le tube large *a*, qui peut être fermé exactement avec un couvercle, on introduit les substances à dissoudre. Lorsque la dissolution est achevée et que le liquide bout, on ajoute l'acide borique par quantités de 4 ou 5 kilogr. Avec l'acide carbonique il se dégage aussi de petites quantités de carbonate d'ammonium, qui par le tube abducteur *o*, qui traverse le couvercle de l'appareil A, sont amenées dans un vase contenant de l'acide sulfurique étendu, par lequel l'ammoniaque est retenue. Pour saturer les 1,300 kilogr. de carbonate de sodium il faut environ 1,200 kilogr. d'acide borique brut. La solution saturée bouillante marque 21 à 22° B. et a une température de 104°. Si elle est plus dense, on y ajoute un peu d'eau. Si au contraire elle est trop étendue, on y dissout une petite quantité de borax brut, pour la porter à 21° B. On abandonne la solution à elle-même dans la cuve A afin que toutes les substances insolubles se séparent. La lessive clarifiée est ensuite amenée par le robinet *r* dans les cristallisoirs PP, et l'on fait tomber le dépôt par le tube *b* dans le vase K placé au-dessous de la cuve. Les cristallisoirs sont en bois revêtu intérieurement de plomb. Au bout de 2 ou 3 jours la cristallisation est achevée. On fait écouler l'eau mère de tous les cristallisoirs dans le vase H. Les cristaux sont ensuite déposés sur le plan incliné M, où on les laisse ensuite égoutter. Le borax ainsi obtenu se présente à l'état de petits cristaux désagrégés, que pour purifier on doit faire cristalliser de nouveau. L'eau mère ainsi obtenue sert pour dissoudre une nouvelle quantité de carbonate de sodium. Après trois ou quatre opérations l'eau-mère contient une quantité suffisante de sulfate de sodium, pour qu'on puisse l'en retirer par cristallisation. Dans ce but on laisse refroidir la lessive jusqu'à 30°. Comme la solubilité du sulfate de sodium dans l'eau atteint son maximum à la température de 33°, il est clair que la cristallisation de ce sel ne peut commencer que lorsque celle du borax est terminée. Après la cristallisation du sel de Glauber l'eau mère évaporée dans une chaudière de fonte donne encore une cristallisation de borax, dont l'eau mère est de nouveau traitée pour sel de Glauber. Les dernières eaux mères évaporées à sec donnent encore une masse saline, qui peut être employée dans la fabrication du verre. *Bischof* se demande s'il ne serait pas plus avantageux d'ajouter du carbonate de sodium à l'eau des lagoni de la Toscane et de préparer le borax sur place, que de fabriquer ce produit en France et à Liverpool avec l'acide borique toscan. On diminuerait ainsi la perte en acide borique, qui se produit par la volatilisation de ce corps dans la fabrication. *Jean* propose de remplacer le carbonate de sodium par le *sulfure de sodium* dans la préparation du borax et de traiter pour acide sulfurique ou pour soufre le gaz hydrogène sulfuré qui se dégage (et qui cependant sera toujours une source d'inconvénients pour la fabrique de borax).

**Purification du borax.** — Pour purifier (raffiner) le borax brut, on le

dissout dans une cuve de bois A (fig. 153), revêtue intérieurement de plomb et qui est chauffée au moyen de la vapeur d'eau. On remplit la cuve avec de l'eau et l'on suspend le borax à purifier dans un panier de fil de fer que l'on maintient au-dessous de la surface liquide. Pour 100 parties de borax on ajoute 5 parties de carbonate de sodium cristallisé et l'on continue à dissoudre de nouvelles quantités de sel, jusqu'à ce que la lessive marque 22°. Après que la dissolution s'est clarifiée par le repos, on la fait écouler par le robinet C dans le cristalliseur B. Afin d'éviter toute perte de lessive, le sol qui se trouve au-dessous de B est en ciment imperméable et incliné afin que la lessive tombée par hasard à côté de B

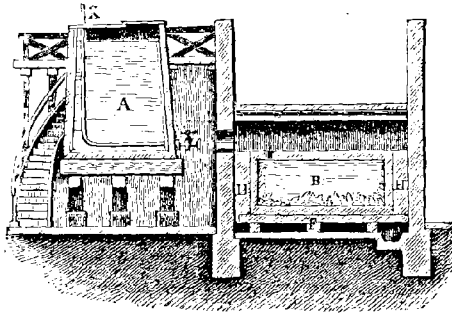


Fig. 153.

s'écoule dans un canal. Les cristalliseurs sont en bois et à l'intérieur ils contiennent un vase de plomb. On y verse la lessive en quantité telle qu'elle s'élève à un pouce au-dessous du bord et on les ferme hermétiquement avec un couvercle. Par le refroidissement il se produit à la surface de la lessive une légère couche d'eau provenant de la condensation des vapeurs aqueuses, ce qui empêche la formation de petits cristaux à la surface. Si cela n'avait pas lieu, ces cristaux tomberaient au fond et s'y réuniraient en une croûte cristalline. Comme on cherche à obtenir de gros cristaux, le liquide doit se refroidir aussi lentement que possible. Dans ce but les espaces HH, sont garnis avec un corps mauvais conducteur de la chaleur, ordinairement avec de la laine.

Suivant la température de l'air extérieur la cristallisation exige de 16 à 28 jours. Au bout de ce temps la lessive a encore une température de 27 à 28° centigrades. Si on laissait la température s'abaisser plus bas, des matières étrangères se sépareraient en même temps que le borax. L'eau mère est alors séparée des cristaux aussi rapidement que possible au moyen d'un siphon et versée dans des cristalliseurs plats, où il se forme encore de petits cristaux. Les cristaux de borax obtenus dans le vase B sont débarrassés de l'eau mère qui y adhère à l'aide d'une éponge; le cristalliseur est ensuite rapidement recouvert avec le couvercle. Sans cette précaution les cristaux se refroidissent trop rapidement et se fendillent. Au

bout de quelques heures on détache les cristaux du vase, en faisant attention à ne pas les détériorer, ni à entamer le plomb qui revêt le vase. Les cristaux sont desséchés sur des tables de bois et emballés après avoir été triés. Autrefois on avait coutume d'émousser d'abord les angles des cristaux en secouant ceux-ci dans un tamis et de les mélanger ensuite avec la poudre blanche, ainsi produite, pour imiter ce qui se passe lors du transport du tinkal raffiné et parce que les consommateurs considéraient ce caractère comme un signe de la bonne qualité du produit. Ce préjugé est maintenant détruit.

Dans les fabriques *anglaises* on emploie pour la préparation du borax avec l'acide borique le procédé suivant : sur la tôle d'un fourneau à moufle, on fond l'acide borique brut avec la moitié de son poids de carbonate de sodium calciné ; on fritte d'abord la masse et on la maintient ensuite en fusion écumeuse, en ayant soin de la brasser continuellement avec un ringard. L'ammoniaque, qui sous forme de sulfate constitue un élément important de l'acide borique brut, se combine à l'acide carbonique et se dégage par une ouverture pratiquée dans la voûte du fourneau pour se rendre dans une chambre de condensation (voyez page 420). Le produit de la fusion au sortir du fourneau est lessivé à chaud dans une chaudière de fonte ; la dissolution, après avoir été clarifiée par le dépôt des particules qu'elle tenait en suspension, est abandonnée dans des vases plus petits, où on la laisse refroidir aussi lentement que possible, afin d'obtenir de beaux cristaux. Comme on l'a dit page 358, on a aussi commencé en France à combiner avec la *fabrication de l'acide sulfurique fumant* la préparation du borax. Dans ce but on distille un mélange de sulfate de sodium calciné et d'acide borique, et l'on traite pour borax en le faisant dissoudre et cristalliser le résidu qui reste dans la cornue. D'après la méthode de *Köhne*, on n'emploie pas le carbonate de sodium pour la neutralisation de l'acide borique, mais l'hydrate de soude (soude caustique) et l'on fait cristalliser le borax dans une dissolution très-alcaline.

Depuis quelque temps on prépare le borax avec le *borate de sodium et de calcium naturel* ou *boro-natrocalcite (tiza)* mentionné précédemment <sup>1</sup> et qui maintenant est importé en grande quantité de Tarapaca (Pérou) et de la côte occidentale d'Afrique en Europe. Comme la désagrégation du minéral avec l'acide sulfurique ne donne que des résultats insuffisants, on décompose le tiza par l'acide chlorhydrique (d'après la méthode de *Lunge*). Dans ce but, après avoir pulvérisé la substance et l'avoir soumise à la lévigation, on l'arrose avec les deux tiers de son poids d'acide chlorhydrique du commerce et une quantité d'eau double ; on laisse digérer à une chaleur modérée, et encore mieux à la température de l'ébullition, jusqu'à ce que la décomposition soit complète, ce qui arrive promptement. On

<sup>1</sup> D'après *Wöhler*, la composition de ce minéral est représentée par la formule  $\text{Na}^2\text{Bo}^4\text{O}^7 + 2\text{CaBo}^4\text{O}^7 + 2\text{H}^2\text{O}$ .

doit élever la température, surtout vers la fin de la digestion, afin de maintenir sûrement tout l'acide borique en dissolution ; on doit aussi, dans ce but, remplacer l'eau évaporée afin de ramener le liquide à son volume primitif. On laisse reposer la solution encore chaude et lorsqu'elle est claire, on la sépare par décantation ou à l'aide d'un siphon du résidu peu volumineux qu'elle a laissé déposer. Par le refroidissement presque tout l'acide borique cristallise, tandis que le chlorure de sodium et le chlorure de calcium restent dans l'eau mère, avec une petite quantité d'acide chlorhydrique en excès. La proportion des deux tiers du poids du minéral, que l'on a indiquée pour l'acide chlorhydrique, est basée sur la teneur moyenne de la boro-natrocalcite en acide borique, teneur qui est égale à 40 0/0 ; mais lorsque celle-ci diffère beaucoup de ce nombre, la quantité de l'acide chlorhydrique doit être modifiée. On laisse égoutter l'acide borique cristallisé, on le presse, on le lave une fois avec de l'eau froide, on le presse de nouveau et on l'obtient presque tout à fait pur, de telle sorte qu'après le traitement avec le carbonate de sodium, il donne dès la première cristallisation du borax pur. On rassemble le résidu de la digestion avec l'acide chlorhydrique, et on le traite encore une fois avec de l'acide chlorhydrique bouillant. Dans l'eau mère où s'est effectuée la cristallisation de l'acide borique, et qui est presque saturée par d'autres sels, il reste si peu d'acide borique, que son extraction reçoit à peine rémunération ; mais on peut l'obtenir presque complètement par précipitation avec de la chaux. — La désagrégation de la boro-natrocalcite par le carbonate de sodium offre de nombreuses difficultés, malgré cela elle est pratiquée en grand en Angleterre. Nous devons faire remarquer que la *boracite de Stassfurt* ou *stassfurtite* convient également pour la préparation du borax.

Le borax prismatique forme des cristaux presque incolores et transparents, d'un poids spécifique de 1,75, qui se dissolvent dans 12 parties d'eau froide et 2 parties d'eau bouillante en donnant un liquide à réaction faiblement alcaline. A l'air les cristaux ne s'effleurissent que superficiellement, ils décrépitent généralement lorsqu'on les chauffe et ensuite ils se gonflent en formant une masse spongieuse (*borax calciné*), qui au rouge fond en un verre transparent (*verre de borax*) n'absorbant que très-lentement l'humidité atmosphérique et perdant ainsi sa transparence.

**Borax octaédrique.** — Le *borax octaédrique* ( $\text{Na}^2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$ ) s'obtient de la manière suivante : on dissout le borax prismatique dans l'eau bouillante, jusqu'à ce que la solution bouillante marque 30°B. (= un poids spécifique de 1,260). On abandonne ensuite le liquide à un refroidissement lent et uniforme. Lorsque la température s'est abaissée à 77° centigrades, les cristaux octaédriques commencent à se former, et cela dure jusqu'à ce que la température ait atteint 56°. A partir de ce moment l'eau mère ne donne plus que des cristaux prismatiques. Si l'on néglige de décanter l'eau mère au moment convenable, on obtient un mélange de borax prismatique et de borax octaédrique. *Buran* prépare le borax octaédrique d'une manière analogue. Il évapore la dissolution jus-

qu'à 33° B. (⇒ un poids spécifique de 1,282), il ferme ensuite la chaudière pour retarder le plus possible le refroidissement. Lorsqu'il opère sur 500 kilogrammes, il ouvre la chaudière au bout de 6 jours, il décante la partie encore liquide et il retire le borax octaédrique formé, qui s'est déposé sous forme d'une couche épaisse. A la surface on voit un commencement de cristallisation prismatique, que l'on enlève par des moyens mécaniques.

Le tinkal indien et le borax de Chine demi-raffiné se composent quelquefois de borax octaédrique. Le borax octaédrique se rencontre dans le commerce français sous les noms de borax calciné, de borax des bijoux, etc. Il se distingue du borax prismatique non-seulement par sa forme cristalline et sa teneur en eau, mais encore par sa densité qui est de 1,81, et en outre les cristaux possèdent une dureté beaucoup plus grande, car le borax ordinaire est rayé par le borax octaédrique. Le borax prismatique se fendille dès qu'il éprouve une variation de température s'élevant à 15°, tandis que le borax octaédrique placé dans les mêmes circonstances conserve sa cohésion. Tandis que le borax ordinaire demeure transparent au contact de l'eau ou de l'air humide, et que dans l'air sec il s'effleurit à la surface, les cristaux du borax octaédrique, exposés à l'eau et à l'air humide, deviennent peu à peu opaques, après avoir absorbé cinq équivalents d'eau et s'être transformés en borax prismatique. Lorsqu'on chauffe le borax octaédrique, il fond facilement, et pendant la fusion il se boursoufle beaucoup moins que le borax prismatique.

**Usages du borax.** — Les usages du borax sont très-variés. Le borax fondu a la propriété de dissoudre à une haute température les oxydes métalliques et de former avec ceux-ci des verres transparents colorés; ainsi, par exemple, le borax est coloré en bleu par le protoxyde de cobalt, en vert par l'oxyde de chrome. C'est sur cette propriété, dont on se sert en chimie analytique pour reconnaître et distinguer au chalumeau certains oxydes métalliques, qu'est basé l'emploi du borax pour la soudure. En outre le borax est fréquemment un élément du strass, de quelques espèces de verre et de l'émail, ainsi que d'un grand nombre de couleurs vitrifiables pour le verre et la porcelaine. On l'emploie en très-grande quantité pour le vernissage de la faïence fine et des poteries de terre, et quelquefois aussi on l'ajoute à la pâte de certaines poteries. Le borax peut être employé comme fondant pour séparer un grand nombre de métaux de leurs minerais, on emploie en effet le borax brut dans l'Amérique méridionale (sous le nom de *quemason*) pour la fusion du cuivre. Le borax forme avec la gomme laque (dans la proportion de 1 partie de borax pour 5 de résine) un vernis soluble dans l'eau, qui dans la fabrication des chapeaux (ordinairement mélangé avec du noir d'aniline, lorsqu'il s'agit de chapeaux noirs), sert pour apprêter les chapeaux de feutre; avec la caséine il donne un liquide qui se distingue par une grande force agglutinative et qui peut être employé à la place d'une dissolution de gomme arabique. On a aussi proposé d'employer le borax à la place du savon



pour le dégraissage de la soie, à la place du carbonate de sodium pour le blanchissage, pour dégraisser les poils, comme cosmétique, etc. Dans l'impression des tissus et dans la teinture on a souvent proposé de s'en servir pour la fixation des mordants minéraux (l'alumine et l'oxyde de fer notamment), ainsi que comme menstree des matières colorantes insolubles dans l'eau, et enfin comme succédané du bain de bouse. A cause de la propriété que possède le borax d'émulsionner les graisses, il peut servir pour la préparation des bains blancs. Le borax donne avec une solution de gomme arabique une gelée très-consistante. D'après *Clouet*, un mélange d'acide borique et de nitrate de potassium ou de sodium fournit dans plusieurs cas un meilleur fondant que le borax. Il prend 100 parties d'acide borique et 100 parties de nitrate de potassium ou de sodium; il humecte ce mélange avec 10 0/0 d'eau, il le fait fondre dans une chaudière de fonte émaillée, et il le coule sur une plaque de plomb. Après le refroidissement, la masse forme des plaques blanches cristallines, qui peuvent être livrées au commerce. La masse préparée avec le nitrate de potassium convient notamment pour la fabrication du cristal, et celle que l'on obtient avec le nitrate de sodium pour la préparation de l'émail. Le borax est le moyen le plus convenable pour la destruction des blattes (*Blatta orientalis*). La solution aqueuse du borax a été proposée pour la conservation du bois. Le borate de zinc et le borate de manganèse sont employés comme siccatifs dans la préparation des vernis. Le borate de calcium sert pour la fabrication de la couleur verte, connue sous le nom de *vert de Guignet*, de vert de Pannetier, de vert-émeraude.

**Diamant de bore.** — En 1857, *Wöhler* et *H. Deville* ont découvert que le bore, qui offre tant d'analogie avec le carbone, peut de même que ce dernier se présenter sous deux états allotropiques, à l'état cristallisé (semblable au diamant) <sup>1</sup> et à l'état amorphe. Le *diamant de bore* se prépare de deux manières différentes, par réduction de l'acide borique fondu avec l'aluminium :



ou par transformation du borax amorphe en borax cristallisé. Cette dernière méthode donne un meilleur résultat que la première. Dans un petit creuset de fonte chauffé au rouge on introduit un mélange de 100 grammes d'acide borique anhydre et de 18 grammes de sodium, on ajoute ensuite 40 ou 50 grammes de sel marin et l'on couvre le creuset. Lorsque la réaction est terminée, on brasse avec une tige de fer la masse, qui contient le bore amorphe réduit, disséminé dans un mélange fondu d'acide borique, de borax et de sel marin, et on la verse ensuite dans de l'eau acidifiée avec de l'acide chlorhydrique. On sépare le bore par filtration, on le lave

<sup>1</sup> D'après les recherches de *Wöhler* (février 1867), le *graphite de bore* est un borure d'aluminium de la formule  $\text{AlBo}^2$ .

avec de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique et on le laisse sécher sur une pierre poreuse à la température ordinaire. Le fer en fusion transforme, comme on le sait, le carbone amorphe en carbone cristallisé (en graphite); de même l'aluminium fondu convertit le bore amorphe en bore cristallisé, on procède alors de la manière suivante : on remplit un petit creuset de Hesse avec du bore amorphe, on pratique ensuite une cavité jusqu'à une certaine profondeur, et dans cette cavité on introduit un lingot d'aluminium du poids de 4 à 6 grammes. On expose ensuite le creuset pendant 1 heure 1/2 à 2 heures à une température qui est suffisante pour fondre le nickel. Après le refroidissement on remarque ordinairement à la surface de l'aluminium de beaux cristaux de bore. On dissout la masse dans de l'acide chlorhydrique étendu, et tous les cristaux de bore qu'elle renfermait sont mis à nu. Le diamant de bore peut être facilement séparé par lévigation du graphite de bore qui s'est formé en même temps. Le diamant de bore cristallise dans le système tétragonal, il est transparent, tantôt rouge-grenat, tantôt jaune de miel, mais incolore lorsqu'il est tout à fait pur; il possède un pouvoir réfringent considérable, un grand éclat et une dureté qui est égale à celle du diamant ou qui la dépasse; les cristaux de diamant de bore rayent facilement le corindon, ils attaquent même un peu le diamant. Il est possible que la découverte du diamant de bore acquière avec le temps une importance industrielle.

#### FABRICATION DE L'ALUN, DU SULFATE D'ALUMINIUM ET DES ALUMINATES.

**Alun.** — L'*alun* est un sel composé de sulfate d'aluminium, de sulfate de potassium ou d'ammonium et d'eau de cristallisation, et qui suivant le sulfate alcalin qu'il renferme est de l'alun de potassium ou de l'alun d'ammonium. Dans ces dix dernières années le sulfate d'aluminium et l'aluminate de sodium sont venus se joindre à l'alun, pour fournir à l'industrie un sel d'alumine pur, exempt de fer notamment.

**État naturel de l'alun.** — L'alun, surtout l'*alun de potassium*  $\left. \begin{array}{l} \text{Al}^2 \\ \text{K}^2 \end{array} \right\} 4\text{SO}^4 + 24\text{H}^2\text{O}$ , se rencontre souvent sous forme d'efflorescences sur le schiste alumineux (ampélite alumineuse), plus rarement en cristaux bien formés qu'à l'état d'*alun de plume*. Il se trouve principalement dans les régions volcaniques, surtout dans les solfatares, dans les dépôts d'argile pyriteuse, dans les gisements de houille et de lignite. Dans le voisinage des volcans il se forme de l'alun, parce que l'acide sulfureux <sup>1</sup> qui prend naissance se transforme en présence de l'air et de l'humidité en acide sulfurique, qui réagit sur l'alumine et la potasse contenues dans les laves. L'alun naturel a cependant un intérêt plus minéralogique qu'industriel,

<sup>1</sup> L'observation de *Fr. Knapp*, qui a remarqué que dans le grillage des pyrites il se produit outre l'acide sulfureux une quantité notable d'acide sulfurique, est d'une grande importance pour l'explication de la formation de l'alun naturel.

parce que tout l'alun qui se trouve maintenant dans le commerce est préparé artificiellement.

**Matériaux de la fabrication de l'alun.** — On rencontre dans la nature de grandes quantités de certaines combinaisons de l'alumine qui sont très-convenables pour la préparation de l'alun (du sulfate d'aluminium et de l'aluminate de sodium), et qui fournissent les matières brutes de cette branche d'industrie. Suivant les éléments qui les composent, ces substances (*minerais d'alun*) se partagent dans les quatre groupes suivants :

1° Matières brutes dans lesquelles les éléments nécessaires pour la formation de l'alun (*aluminium, potassium et acide sulfurique*) sont en quantité telle que la séparation de ces éléments paraît rémunératrice sans addition d'un sel de potasse. A ce groupe appartiennent la pierre d'alun, ainsi que certaines espèces de schistes alumineux ;

2° Matières brutes dans lesquelles il n'y a que les éléments nécessaires pour la formation du sulfate d'aluminium (silicate d'aluminium et pyrite) ; le sel de potasse doit être ajouté entièrement ou en majeure partie. A ce groupe se rattachent les schistes alumineux et les minerais d'alun de la formation du lignite ou la terre alumineuse proprement dite ;

3° Matières brutes qui ne contiennent que l'*aluminium* et auxquelles, par conséquent, on doit ajouter de l'acide sulfurique et des sels de potasse. A cette catégorie appartient,  $\alpha$ . l'argile,  $\beta$ . la cryolithe (combinaison de fluorure d'aluminium et de fluorure de sodium),  $\gamma$ . la bauxite (hydrate d'alumine ferrugineux),  $\delta$ . les scories des hauts-fourneaux, que dans ces derniers temps on a cherché à traiter pour préparations d'alumine ;

4° Dans le quatrième groupe on doit ranger toutes ces matières brutes de la fabrication de l'alun, qui comme le feldspath renferment de l'*aluminium* et du *potassium* en quantité convenable pour l'extraction de l'alun et auxquelles on ne doit ajouter que de l'acide sulfurique.

**I. Préparation de l'alun avec l'alunite.** — La *pièrre d'alun* ou *alunite* ne se rencontre que dans les régions volcaniques, et elle est le produit de l'action des vapeurs sulfureuses sur les roches trachitiques ou autres, qui sont riches en feldspath (lave de feldspath). Le gisement d'alunite le plus anciennement connu est à la Tolfa, près de Civita-Vecchia, dans les États de l'Église. L'alunite se trouve en outre en grande quantité à Munkács, en Hongrie. L'alunite cristallisée se compose de sulfate de potassium et d'aluminium, et d'hydrate d'alumine (ayant pour formule, d'après A. Müscherlich,  $K^2SO^4 + Al^2(SO^4)^3 + 2Al^2O^3, 3H^2O$ ).

L'alunite perd son eau au rouge commençant et se transforme en une combinaison, à laquelle l'eau enlève de l'alun, tandis que l'eau n'a aucune action sur l'alunite non calcinée. Lorsque l'alunite a été chauffée trop fortement, l'eau est sans action sur elle, parce que au rouge intense le sulfate d'aluminium se décompose en alumine, acide sulfureux et oxygène ; le sulfate de potassium est aussi décomposé, et son potassium se combine avec la silice et l'alumine. C'est sur cette réaction de l'alunite sous l'influence de la chaleur qu'est basé le traitement qu'on lui fait subir

pour en extraire l'alun. A la *Tolfa*, le minerai est cassé en morceaux, puis grillé en tas ou dans des fours semblables à nos fours à chaux ou à des fours à réverbère; la pierre grillée est ensuite disposée en tas modérément élevés sur de grandes aires rectangulaires en maçonneries, qui sont entourées de fossés maçonnés, et arrosées avec de l'eau. La pierre d'alun grillée se transforme alors en une bouillie rougeâtre pâle, qu'on lessive avec de l'eau bouillante; la lessive claire ainsi obtenue est évaporée telle quelle à cristallisation. L'*alun de Rome* offre cette particularité, que, lorsque sa dissolution se refroidit, il cristallise d'abord en octaèdres et ensuite en cubes; pour cette raison on le nomme aussi *alun cubique*. Lorsqu'on dissout ce dernier dans l'eau et qu'on chauffe la dissolution à 100°, il se dépose de l'alun basique, et le liquide qui surnage donne par l'évaporation de l'alun octaédrique. Mais si on laisse le liquide sur le précipité, ce dernier se redissout par le refroidissement et la dissolution donne encore par évaporation de l'alun cubique. Si l'on se rappelle cette circonstance que, dans la fabrication de l'alun de Rome, l'alun se trouve en présence d'un excès d'alumine lors du lessivage avec la pierre d'alun grillée, il est évident que l'on peut transformer l'alun ordinaire en alun cubique, si l'on fait digérer la solution de celui-là avec de l'hydrate d'alumine et si l'on ne chauffe la dissolution qu'à 40°. La couleur rouge-chair que possèdent l'alun de Rome et l'alun de Naples, tient à ce qu'ils renferment entre leurs molécules quelques particules de peroxyde de fer, qui lors de la dissolution des cristaux dans l'eau ne s'est pas dissous.

**II. Préparation de l'alun avec le schiste alumineux et la terre alumineuse.** — La fabrication de l'alun avec les *minerais d'alun* proprement dits, le schiste alumineux et la terre alumineuse, est beaucoup plus importante que l'extraction de ce corps de l'alunite.

Le *schiste alumineux* est un schiste argileux ou une argile schisteuse imprégnée de pyrite de fer et fortement colorée par du charbon, qui se trouve fréquemment dans le voisinage immédiat des dépôts de houille. On le rencontre dans la Bavière supérieure, dans les districts de Dusseldorf et de Trèves, en Saxe, en Bohême, dans le Hartz, en Belgique, près de Liège, etc.

La *terre alumineuse* est un lignite mélangé avec de nombreuses particules terreuses et de la pyrite de fer, ou bien encore une argile mélangée avec du bitume et de la pyrite de fer. Elle est ordinairement terreuse, lorsqu'elle est en grande masse, elle est quelquefois schisteuse. Elle se rencontre dans l'Allemagne du Nord, dans le voisinage de l'Oder, près de Freienwalde, de Gleissen, de Schermeisel et dans la Lusace supérieure, près Muskau; on la trouve en outre à Kreuzkirch, près Neuwied et sur les bords du Rhône. Le soufre est contenu dans la terre alumineuse soit à l'état libre (qu'alors il est possible d'extraire par le sulfure de carbone), soit sous forme de pyrite ferrugineuse. Le fer s'y trouve sous forme de sulfure ou d'humate.

La préparation de l'alun avec ces minerais comprend les six opérations suivantes :

1° *Grillage de la terre alumineuse.* Le grillage de la terre alumineuse est la plus importante de toutes les opérations, parce que la plupart des aluneries, en présence du prix élevé des sels alcalins, ne peuvent soutenir leur existence qu'en produisant le sulfate d'aluminium à un prix aussi bas que possible. On doit se baser sur la qualité des minerais et sur l'expérience, pour décider si, pour obtenir le maximum en sulfate d'aluminium, les minerais doivent être soumis à un grillage méthodique véritable, ou bien s'il suffit de les laisser simplement se décomposer à l'air. Les réactions qui ont lieu lorsqu'on laisse les minerais se décomposer à l'air, et lorsqu'on les grille, sont les suivantes : Au contact de l'air le bisulfure de fer qui se trouve dans la terre alumineuse sous forme de pyrite de fer, se transforme par absorption d'oxygène en sulfate de fer et en acide sulfurique, qui, en agissant sur l'argile, donne naissance à un équivalent de sulfate d'aluminium. Sous l'influence du grillage, le bisulfure de fer se change en monosulfure et en soufre; celui-ci, de même que le soufre libre contenu dans la terre alumineuse, brûle en passant à l'état d'acide sulfureux, qui exerce son action décomposante sur l'argile et forme du sulfite et du sulfate d'aluminium. Les tas de minerai grillé étant abandonnés à l'air, le sulfite d'aluminium se change peu à peu en sulfate. Par le grillage le monosulfure de fer est transformé en sulfate ferreux, et ce dernier en sulfate ferrique insoluble, ce qui met en liberté de l'acide sulfurique, qui décompose une nouvelle quantité d'argile. Si les minerais sont traités immédiatement après le grillage, ils donnent à peu près 1/6 de moins de sulfate d'aluminium, que ceux qui après cette opération sont abandonnés à l'air pendant une année. A Ampsin, près de Liège, on dirige l'acide sulfureux avec les vapeurs d'eau qui se dégagent dans le grillage de la blende, sur des tas de vieux schistes argileux; il se forme une abondante quantité de sulfate d'aluminium, que l'on extrait par lixiviation (brevet de *De Laminne*).

2° *Lixiviation.* La lixiviation des minerais d'alun grillés s'effectue dans des cuves en bois (appelées *couves* à Liège), où le minerai est amené au moyen de brouettes. Ces cuves sont disposées en cinq séries placées les unes à côté des autres; la première série a une hauteur double de celle de la seconde, et celle-ci est également deux fois plus haute que la troisième. Les cuves sont longues d'environ 6 à 7 mètres, larges de 5 mètres et hautes de 4 m. 30; elles reposent sur une couche d'argile fortement tassée. Elles sont remplies aux trois quarts avec le minerai et ensuite avec de l'eau. Si l'on enlève le bouchon qui se trouve à la partie inférieure de la cuve la plus haute, la lessive coule au moyen d'une rigole dans la deuxième cuve, de là dans la troisième et ainsi de suite. Si la lessive n'a pas encore atteint un poids spécifique de 1,16, on la fait passer sur du minerai frais. Le minerai lessivé, qui n'avait pas subi l'action du grillage, est de nouveau mis en tas et abandonné à l'action de l'air, puis soumis à une nouvelle lixiviation. On amène la lessive dans des cuves, où on l'abandonne à elle-même jusqu'à ce que les substances étrangères les

plus volumineuses se soient déposées; la lessive clarifiée est ensuite amenée au moyen d'un canal en maçonnerie dans un réservoir couvert, qui se trouve devant l'alunerie, ou dans l'alunerie elle-même.

3° *Évaporation de la lessive.* La concentration de la lessive brute par évaporation s'effectue dans des chaudières de plomb, qui sont quelquefois remplacées par des chaudières de fonte. Mais comme celles-ci éclatent facilement, qu'en outre elles sont facilement attaquées par le liquide acide, et que d'un autre côté les chaudières de plomb fondent facilement, on a maintenant adopté dans la plupart des aluneries une disposition plus convenable : la lessive est amenée dans des sortes de cuves en maçonnerie, qui forment la sole d'un four à réverbère, et la flamme et l'air chaud viennent lécher la surface du liquide. Comme alors la lessive brute est ainsi souillée par la suie et la cendre entraînée, le chauffage au gaz introduit par *Bleibtreu* dans les aluneries du Rhin doit être pris en grande considération. Le traitement de la lessive brute pendant la concentration dépend de sa qualité et de la quantité du sulfate de fer qu'elle renferme. Comme ordinairement la lessive brute renferme une grande quantité de sulfate de fer, la plupart des aluneries de l'Allemagne sont en même temps des fabriques de vitriol. Si la quantité du sulfate de fer de la lessive brute est trop faible, pour traiter avec avantage celle-ci pour vitriol, on ne s'en occupe pas, et l'on évapore la lessive brute jusqu'à ce qu'elle ait un poids spécifique de 1,40. Pendant l'ébullition de la lessive, du sulfate ferrique basique se dépose, la lessive prend une couleur jaune-rouge et elle devient bourbeuse, c'est pourquoi elle doit être clarifiée avant que l'on procède à la « confection de l'alun ». La clarification s'effectue dans les cuves à dépôt, qui sont de grandes caisses de bois, dont les joints sont mastiqués de manière à être imperméables à l'eau. Lorsque le sédiment de vitriol s'est déposé et que la lessive est devenue claire, on amène celle-ci dans les cuves à précipitation et on l'y précipite.

4° *Précipitation.* La précipitation (ou brevetage) de la lessive ainsi obtenue, où la confection de l'alun en farine s'effectue en ajoutant un sel de potassium, si l'on veut préparer de l'alun de potassium, ou un sel ammoniacal, s'il s'agit d'obtenir de l'alun d'ammonium. La solution du sel alcalin est nommée flux ou précipitant. Par le contact du sulfate d'aluminium de la lessive avec les sels alcalins il se forme de l'alun, qui ne se dissout pas à froid dans la quantité de liquide contenue dans la lessive et dans le flux, et c'est pour cela que l'alun se dépose en majeure partie. On cherche à éviter par le brassage de la lessive la formation de gros cristaux qui retiennent de l'eau mère entre leurs molécules et sont ainsi rendus impurs. L'alun se dépose à l'état d'une poudre cristalline fine (*alun en farine*), qui par des lavages peut être dépouillée de l'eau mère adhérente. Autrefois on employait comme précipitant de la lessive de cendre de bois, de l'urine putréfiée, etc., on se sert maintenant soit de chlorure de potassium (provenant du charbon de vinasse, du kelp ou de la carnalite), ou le sulfate de potassium résultant de la décomposition de la kainite.

Le chlorure de potassium n'est employé avec avantage que lorsque la lessive contient de grandes quantités de sulfate de fer, qui en présence de ce sel se transforme en sulfate de potassium et de protochlorure de fer. Le carbonate de potassium ne peut être employé que si la lessive renferme la quantité d'acide sulfurique libre nécessaire pour la neutralisation, en outre une partie du sulfate d'aluminium se séparerait sous forme d'alun insoluble. Comme sel d'ammonium on emploie presque exclusivement le sulfate. 100 parties de sulfate d'aluminium exigent pour la précipitation :

Chlorure de potassium.....	43,5 parties.
Sulfate de potassium.....	50,9 —
Sulfate d'ammonium.....	47,8 —

L'eau mère qui surnage l'alun en farine est faiblement colorée en verdâtre et elle ne contient que peu d'alun, mais une grande quantité de chlorure de fer (protochlorure et perchlorure), des sulfates ferreux et ferrique, du sulfate de magnésium ou du chlorure de magnésium, suivant que l'on s'est servi d'un sulfate ou d'un chlorure pour la précipitation de l'alun en farine. On la traite pour alun impur et sulfate de fer ou bien on s'en sert pour préparer du sulfate d'ammonium.

3<sup>o</sup> et 6<sup>o</sup> *Lavage et cristallisation.* L'alun en farine ainsi obtenu est lavé pour le débarrasser de l'eau mère adhérente. Autrefois on se servait dans ce but d'une *table à laver* consistant en un plan incliné construit en planches larges d'environ 1 m. 30 et faisant avec l'horizon un angle d'environ 15°. Au-dessous de cette table se trouve un réservoir destiné à recevoir l'eau de lavage. Sur cet appareil était lavé avec de l'eau froide l'alun en farine retiré des cuves à précipitation. Depuis quelque temps le lavage de l'alun en farine est pratiqué dans un appareil centrifuge faisant 800 à 1,000 rotations par minute. L'alun en farine lavé est transformé en gros cristaux par *cristallisation*, opération par laquelle on obtient l'alun à un état de pureté plus grande que sous forme d'alun en farine. Dans les alumeries allemandes on dissout dans ce but l'alun en farine dans 40 0/0 de son poids d'eau bouillante ; cette dissolution s'effectue dans des cuves de bois intérieurement revêtues de plomb, et l'on fait arriver la solution bouillante dans les *cristallisoirs* (en forme de tonneaux). Dans ces vases la cristallisation de l'alun a lieu très-promptement, et suivant la température de l'air elle est terminée en 8 ou 10 jours. Lorsque la cristallisation est achevée, on trouve seulement au milieu des cristallisoirs une petite quantité de lessive liquide, tandis que tout le reste de la capacité des vases est rempli de cristaux d'alun. On renverse les cristallisoirs pour faire écouler la lessive. Afin d'épargner, lors du transport de l'alun, le port du bois, qui serait rendu nécessaire pour emballer l'alun dans des tonneaux, on ne brise pas ses masses cristallines fortement adhérentes entre elles. Mais on les expédie avec la forme qu'elles ont en sortant des cristallisoirs. On nomme *raffinage* la cristallisation de l'alun et *alun raffiné* les cristaux purs.

**III. Préparation de l'alun avec les matières du troisième groupe.**

— La préparation de l'alun et du sulfate d'aluminium avec les matières brutes qui ne contiennent que de l'aluminium et auxquelles par conséquent on doit ajouter de l'acide sulfurique et des sels alcalins, a pris maintenant une grande extension. Les matières contenant de l'aluminium que l'on emploie dans ce but sont  $\alpha$ . l'argile,  $\beta$ . la cryolithe;  $\gamma$ . la bauxite;  $\delta$ . les scories des hauts-fourneaux.

*a. Préparation de l'alun avec l'argile.* On emploie pour cela une argile qui doit être exempte le plus possible de carbonate de calcium et de carbonate de fer, et on la calcine au contact de l'air soit pour transformer le fer en oxyde et éliminer l'eau, soit aussi pour rendre l'alumine soluble dans les acides. En perdant son eau, l'argile devient poreuse et elle acquiert la propriété d'absorber l'acide sulfurique par capillarité. On introduit l'argile faiblement calcinée et pulvérisée dans de l'acide sulfurique à 50° B (= un poids spécifique de 1,52), qui a été chauffé dans une chaudière tout près de son point d'ébullition. La masse écume et s'épaissit, on la laisse se solidifier dans une caisse de fer. Ensuite on la lessive avec de l'eau ou mieux avec la lessive que l'on obtient lors du lavage de l'alun, on laisse reposer le liquide et, lorsqu'il est clair, on le fait bouillir avec la quantité nécessaire de bisulfate de potassium, on abandonne ensuite le mélange à cristallisation dans des chaudières de plomb. L'alun brut ainsi obtenu est lavé avec de l'eau, puis dissous dans l'eau et la dissolution versée dans une chaudière de plomb à bords peu élevés est brassée pendant son refroidissement; on obtient ainsi de l'alun en farine, qu'on lave avec de l'eau pour le débarrasser de l'eau mère. On emploie cet alun en farine sans le transformer en cristaux. — Depuis quelques années le produit de l'action de l'acide sulfurique sur l'argile se rencontre dans le commerce sous forme d'une poudre fine, et il est employé sous le nom de *alum-cake* ou de *tourteaux d'alun* dans la fabrication des papiers de qualité inférieure. Il contient de 13 à 17 0/0 d'alumine.

*$\beta$ . Préparation de l'alun avec la cryolithe.* Depuis 1857 on prépare de l'alun et du sulfate d'aluminium (ainsi que de la soude; voyez page 332) avec le minéral groënlandais la *cryolithe* ou *spath du Groënland* ( $Al^2F_6 + 6NaF$ )<sup>1</sup>, contenant dans 100 parties :

Fluor.....	54,5
Aluminium.....	13,0
Sodium.....	32,5

Les méthodes à employer pour cela sont les suivantes :

*a. Décomposition de la cryolithe au moyen du carbonate de calcium*

<sup>1</sup> La production de la cryolithe dans le Groënland s'est élevée

en 1856, à.....	443,000	kilogr.
1860, à.....	10,127,000	—
1866, à.....	13,234,000	—
1867, à.....	19,850,300	—
1868, à.....	26,291,000	—
1869, à.....	29,016,500	—

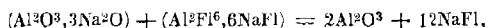


par voie sèche d'après la méthode de *Thomsen*. On chauffe un mélange de 1 molécule de kryolithe avec 6 molécules de carbonate de calcium. Il se forme, avec dégagement d'acide carbonique, de l'aluminate de sodium soluble dans l'eau et du fluorure de calcium insoluble :  $(Al^2F^{16}, 6NaFl) + 6CaCO^3 = Al^2O^3, 3Na^2O + 6CaFl^2 + 6CO^2$ . A Copenhague la décomposition du mélange de kryolithe et de craie s'effectue au moyen d'une flamme de houille, qui passe d'abord sur le mélange étendu sur une dalle de pierre et ensuite au-dessous de celle-ci. Par suite de ce chauffage uniforme il ne se produit que peu ou point de noyaux. Dans la fabrique de Harbourg, où l'on se sert d'un four à réverbère ordinaire, la masse forme généralement des concrétions auprès du pont de chauffe, tandis que du côté du renard la décomposition n'est pas complète. Par le refroidissement les masses concrétées deviennent dures et elles sont alors difficiles ou même impossibles à lessiver. C'est pourquoi on retire les concrétions rouges un peu avant le reste du mélange, on les frotte sur un crible en fil métallique avec un râble de fer, on pulvérise les fragments restés sur le crible à l'aide d'un moulin, on calcine encore une fois, on tamise de nouveau et l'on obtient les mêmes résultats qu'à Copenhague. Le mélange des éléments s'effectue simplement au moyen d'un moulin ou mieux en soumettant les substances divisées sur le moulin à un mouvement de rotation dans un grand tonneau de fer contenant 25 boulets de canon de 24. On obtient de cette façon un rendement plus élevé de 40/0 environ. On lessive ensuite l'aluminate de sodium avec de l'eau et l'on fait passer dans la dissolution l'acide carbonique dégagé pendant l'opération précédente : il se sépare de l'hydrate d'alumine et en même temps il se forme du carbonate de sodium. Si l'on veut obtenir l'hydrate d'alumine non pas sous forme de gelée, mais à l'état terreux et compacte, on ne précipite pas avec de l'acide carbonique, mais avec du bicarbonate de sodium. On décante la lessive sodique clarifiée et on la traite pour carbonate de sodium, tandis que l'alumine lavée est dissoute dans l'acide sulfurique étendu. Cette dissolution est mélangée avec un sel de potasse pour produire de l'alun, ou bien on l'évapore telle quelle et le sel ainsi obtenu est employé dans la teinture sous le nom d'*alun concentré* ou de *sulfate*. 50 kilogr. de kryolithe fournissent 46 kilogr. 500 d'alumine, qui exigent, pour être neutralisés, 45 kilogr. d'acide sulfurique anglais; 50 kilogr. de kryolithe peuvent par conséquent former 132 kilogr. 500 d'alun; ils fournissent en outre.

Soude calcinée.....	37 <sup>2</sup> / <sub>5</sub> ,500
Carbonate de sodium cristallisé.....	101 ,500
Soude caustique.....	22 ,000
Bicarbonate de sodium.....	58 ,500

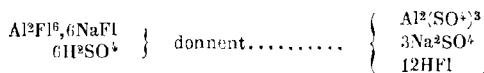
*b.* Décomposition de la kryolithe au moyen de la chaux caustique par voie humide, d'après *Sauerwein*. Si dans un vase de plomb on fait bouillir de la kryolithe finement pulvérisée avec de la chaux éteinte exempte le plus

possible de fer, il se produit avec une grande facilité une dissolution d'aluminate de sodium et du fluorure de calcium insoluble :  $(Al^3F^6, 6NaF) + 6CaO = Al^2O^3, 3Na^2O + 6CaF^2$ . Lorsque le fluorure de calcium s'est déposé, on décante la lessive claire, on lave le résidu plusieurs fois, on ajoute la première eau de lavage à la lessive principale et au lieu d'eau on se sert des dernières lessives pour une autre opération. Pour séparer l'alumine, on traite la dissolution à chaud avec un excès de cryolithe très-finement pulvérisée en ayant soin d'agiter continuellement; la décomposition a lieu d'après la formule suivante :



Comme l'alumine séparée finement divisée tend à envelopper la cryolithe, on emploie cette dernière en excès dans un état de division extrême et en ayant soin de brasser continuellement. La transformation des substances est achevée lorsque le liquide ne renferme plus de soude caustique, dont on peut reconnaître la présence au précipité d'alumine qui se forme, lorsqu'on chauffe un échantillon filtré de la liqueur avec une solution de chlorure d'ammonium. Si ce précipité ne se forme pas, on laisse la lessive s'éclaircir, on décante la solution claire de fluorure de sodium, on lave le résidu d'alumine et l'on procède avec lui comme il a été indiqué précédemment. En faisant bouillir la solution de fluorure de sodium avec de la chaux éteinte, on donne naissance à de la soude caustique, qui est séparée du précipité de fluorure de calcium et qui par évaporation partielle ou complète est transformée en lessive de soude ou en soude caustique solide. (Le fluorure de calcium qui se produit en grande quantité dans le traitement de la cryolithe est employé depuis quelque temps dans la fabrication du verre.)

c. Décomposition de la cryolithe par l'acide sulfurique. Dans la fabrique de *Weber* à Copenhague on extrait de la soude et, comme produit accessoire, du sulfate d'aluminium exempt de fer en décomposant la cryolithe par l'acide sulfurique et en traitant le sulfate de sodium obtenu par le charbon et le carbonate de calcium (d'après le procédé *Leblanc*). Pour décomposer 238 parties de cryolithe, il faut 240 parties d'acide sulfurique anhydre ou 321 parties d'acide sulfurique anglais du commerce, et l'on obtient ainsi du sulfate d'aluminium, du sulfate de sodium et de l'acide fluorhydrique.



Si l'on évapore la dissolution et si on laisse cristalliser, il se sépare du sulfate de sodium et l'eau mère qui reste, riche en sulfate d'aluminium, fournit la matière de la préparation de l'alun. Ce procédé exige un chauffage et des appareils particuliers, il donne des produits plus chers et les manipulations sont plus compliquées que dans la méthode précédente ; le

sulfate de sodium ne peut être transformé qu'en carbonate, ce qui entraîne la perte de la moitié du sulfate de sodium employé pour la décomposition de la cryolithe. En outre on doit se débarrasser de l'acide fluorhydrique ou bien le transformer en une combinaison susceptible d'être utilisée par l'industrie. D'après *Persoz*, on chauffe la cryolithe dans des vases de platine avec trois fois son poids d'acide sulfurique concentré jusqu'à ce que la majeure partie de l'acide ait passé à la distillation et l'on recueille l'acide fluorhydrique. Avec un peu d'eau froide on extrait du résidu la plus grande portion du bisulfate de sodium qui s'y trouve contenu, on dissout le sulfate d'aluminium anhydre non dissous dans de l'eau bouillante et en ajoutant du sulfate de sodium ou du sulfate d'ammonium on transforme le sel d'alumine en alun exempt de fer. Le bisulfate de sodium est évaporé à sec et la masse sèche est distillée dans une cornue : il se dégage de l'acide sulfurique fumant et il reste du sel de Glauber.

*γ. Préparation de l'alun avec la bauxite.* Dans la France méridionale près de *Baux*, à *Fy* près de *Pons* dans le département de la Charente-Inférieure, en Calabre, en Irlande près de *Belfast*, en Styrie, dans la Carniole (dans le *Wochein*, d'où le nom de *wocheinite* qui est aussi donné à la bauxite) et au Sénégal on trouve de grandes quantités d'un minéral essentiellement formé d'hydrate d'alumine ferrifère (avec 60 0/0 d'alumine), qui est désigné sous le nom de *bauxite*, parce qu'il a été trouvé pour la première fois en France dans la commune de *Baux*. Pour préparer de l'alun et du sulfate d'aluminium, on désagrège la bauxite en la chauffant avec du carbonate de sodium ou avec un mélange de sulfate de sodium et de charbon. Dans les deux cas on obtient par lixiviation de la masse désagrégée une dissolution d'aluminate de sodium, avec laquelle on peut préparer de l'alun (ou du sulfate d'aluminium) et de la soude en suivant exactement le procédé décrit à propos de la cryolithe.

*d. Préparation de l'alun avec les scories des hauts-fourneaux.* D'après le procédé indiqué par *S. Lürmann*, on décompose les scories avec l'acide chlorhydrique et l'on précipite l'alumine de la solution de chlorure d'aluminium par le carbonate de calcium (en même temps que la silice). L'alumine est dissoute dans l'acide sulfurique et la silice reste. 400 kilogr. de scorie pure avec 25 0/0 d'alumine donnent 180 kilogr. d'alun (et 34 kilogr. de silice).

**IV. Alun avec le feldspath.** — La fabrication de l'alun avec les matières qui, comme le feldspath et les roches analogues, contiennent de l'aluminium et du potassium, est maintenant sans aucune importance pour l'industrie. C'est pourquoi nous renverrons à ce qui a été dit page 207 au sujet de la fabrication des sels de potasse avec le feldspath.

**Propriétés de l'alun.** — L'alun de potassium  $\left( \begin{matrix} \text{Al}^3 \\ \text{K}^2 \end{matrix} \right) 4\text{OS}^4 + 24\text{H}^2\text{O}$  ou  $\text{K}^2\text{SO}^4 + \text{AlC}^2(\text{SO}^4)^3 + 24\text{H}^2\text{O}$  contient dans 100 parties :

Potasse.....	9,95
Alumine.....	10,83
Acide sulfurique.....	33,71
Eau.....	45,51
	100,00

Il cristallise facilement en octaèdres réguliers bien formés, à 60° cent.; il perd 48 molécules d'eau, il fond à 92° dans son eau de cristallisation en donnant un liquide incolore, et après le refroidissement il reste liquide encore pendant longtemps avant de se solidifier en une masse cristalline. Lorsqu'on le chauffe presque au rouge, il perd son eau en se boursouffant considérablement et il se transforme en *alun calciné* (*alumen ustum*), qui se présente sous forme d'une masse blanche, poreuse et friable.

Chauffé au rouge avec du charbon, l'alun de potassium forme une masse pyrophorique.

100 parties d'eau à	0° dissolvent	3,9 parties d'alun de potassium.
—	20° —	15,8 —
—	40° —	31,2 —
—	100° —	360,0 —

Cette dissolution a une saveur sucrée astringente et une réaction acide; par suite de cette dernière propriété, l'alun chauffé avec du sel marin dégage de l'acide chlorhydrique et la dissolution concentrée d'alun détruit la couleur bleue d'un grand nombre (mais pas de toutes) d'espèces d'outremer.

L'*alun d'ammonium*  $\left( \begin{matrix} \text{Al}^2 \\ (\text{AzH}_4)_2 \end{matrix} \right) 4\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$  ou  $(\text{AzH}_4)_2 \text{SO}_4 + \text{Al}^2 (\text{SO}_4)_3 + 24 \text{H}_2\text{O}$  renferme dans 100 parties :

Ammoniaque.....	3,89
Alumine.....	11,90
Acide sulfurique.....	36,10
Eau.....	48,11
	100,00

On le fabrique maintenant plus fréquemment que l'alun de potassium. Chauffé fortement, l'alun d'ammonium dégage du sulfure d'ammonium, de l'eau et de l'acide sulfurique, tandis qu'il reste de l'alumine pure.

100 parties d'eau à	0° dissolvent	5,22 parties d'alun d'ammonium.
—	20° —	13,66 —
—	40° —	27,27 —
—	102° —	421,90 —

L'*alun de sodium*  $\left( \begin{matrix} \text{Al}^2 \\ \text{Na}_2 \end{matrix} \right) 4 \text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Al}^2 (\text{SO}_4)_3 + 24 \text{H}_2\text{O}$  se compose pour 100 parties de :

Soude.....	6,8
Alumine.....	11,2
Acide sulfurique.....	34,9
Eau.....	47,1
	100,0

Sa préparation avec le sulfate d'aluminium et le sulfate de sodium est tout aussi facile que celle de l'alun de potassium et, à cause du bas prix du sulfate de sodium, il pourrait être employé avec avantage, si sa grande solubilité dans l'eau ne mettait pas obstacle à sa séparation de l'eau-mère. Il ne faut pas oublier que l'alun de sodium perd sa propriété de cristalliser, lorsque sa dissolution a été soumise à l'ébullition. Comme on ne peut pas en éliminer le fer par cristallisation, on doit employer pour sa préparation des matières exemptes de fer, mélanger les deux dissolutions à froid et évaporer lentement le liquide à 60°.

L'*alun neutre* ou *alun cubique* ( $K^2SO^4 + Al^2O^3, 2SO^3$ ) s'obtient en enlevant de l'acide sulfurique à l'alun, au moyen du carbonate de potassium ou de sodium, jusqu'à ce que de l'alumine commence à se séparer, ou bien en faisant digérer une solution d'alun avec de l'hydrate d'alumine. On le prépare aussi en faisant bouillir avec de l'eau 12 parties d'alun et 1 partie de chaux éteinte. Le liquide donne par le refroidissement des cubes, qui pour certains usages sont préférés à l'alun ordinaire dans la teinture et l'impression des tissus, parce que, ne possédant pas de réaction acide, ils ne peuvent pas altérer les nuances des couleurs. L'alun d'ammonium traité de la même manière donne également un alun d'ammonium neutre. L'alun cubique de Schwemsal a d'après les analyses de *Blesser* (a) et de *Schmidt* (b) la composition suivante :

	a.	b.
Acide sulfurique.....	34,52	33,95
Alumine.....	11,86	11,48
Potasse.....	9,44	9,04
Eau.....	45,27	45,61
	<hr/> 101,09	<hr/> 100,08

L'*alun insoluble*, ou alun basique  $\left( \begin{matrix} Al^2 \\ K^2 \end{matrix} \right) 2SO^4$ , préparé en faisant bouillir une dissolution d'alun avec de l'hydrate d'alumine, est une poudre blanche insoluble dans l'eau, qui par sa composition se rapproche de la pierre d'alun pure. Il se dissout dans l'acide acétique.

**Sulfate d'aluminium.** — La possibilité du remplacement du potassium par l'ammonium dans la fabrication de l'alun, montre suffisamment que ni le sulfate de potassium, ni le sulfate d'ammonium ne remplissent aucune fonction dans les principales applications de l'alun. Le seul élément actif de l'alun est le sulfate d'aluminium et, en ajoutant du sulfate de potassium, on a uniquement en vue de produire une combinaison ayant une composition parfaitement déterminée et qui par suite de la facilité avec laquelle elle se sépare de la lessive sous forme cristalline, peut être facilement obtenue exempte de fer. Les nouvelles méthodes de fabrication de l'alun avec l'argile et l'acide sulfurique, avec la cryolithe et avec la bauxite sont pour cette raison des procédés de préparation du sulfate d'aluminium, qui maintenant est fabriqué en grand et qui quelquefois se trouve dans le commerce sous le nom d'*alun concentré*. Le sulfate d'alu-

minium se présente sous forme de tables rectangulaires aplaties, de couleur blanche et un peu transparentes, il peut être coupé avec un couteau comme du fromage. Il se dissout facilement dans l'eau, il contient toujours de l'acide sulfurique libre et il n'est jamais exempt d'alun de potassium ou d'ammonium.

A l'état pur il a pour formule  $Al^2(SO^4)^3 + 18H^2O$ , comme le montre par exemple une analyse de *Wilson*, faite avec du sulfate d'aluminium de *Pattinson and Co.* à Newcastle :

Alumine.....	18,78
Acide sulfurique.....	38,27
Eau.....	42,95
	<hr/>
	100,00

Cependant la préparation n'a pas toujours cette composition, ainsi *Varrentrapp* a trouvé, en analysant des échantillons de sulfate d'aluminium de trois fabriques différentes d'alun :

	1.	2.	3.	4.
Alumine.....	15,3	12,5	15,1	13,0
Acide sulfurique.....	38,0	30,6	38,0	34,0

D'après la formule précédente les échantillons essayés ne devraient contenir que les quantités suivantes d'acide sulfurique :

	1.	2.	3.	4.
Acide sulfurique.....	35,8	29,2	43,3	30,5

La teneur en eau varie même quelquefois dans le même échantillon entre 36 et 48 0/0. *Weygand* a trouvé dans une préparation de Schwemsal 13,57 d'alumine, 38,43 d'acide sulfurique, 1,15 d'oxyde de fer, 0,62 de potasse et 45,79 d'eau. Le sulfate d'aluminium, tel que le livre au commerce la fabrique de cryolithe de Harbourg, contient environ 5 0/0 de sulfate de sodium.

En présence de ces faits, l'emploi du sulfate d'aluminium à la place de l'alun, abstraction faite de son prix moins élevé, ne semble pas devoir être recommandé, parce que avec un produit renfermant des quantités si différentes d'acide et d'eau, on ne peut arriver à des résultats uniformes, ni dans la teinture ni dans le collage du papier. Cependant depuis quelques années, notamment depuis que l'on traite les cryolithes, on prépare du sulfate d'aluminium d'une pureté assez grande. Plusieurs espèces de sulfate d'aluminium ont donné à l'analyse les résultats suivants (d'après *H. Fleck*) :

Sulfate d'aluminium....	47,35	50,80	51,63
Sulfate de sodium.....	4,35	1,24	0,77
Acide sulfurique libre.....	0,73	0,27	—
Eau.....	47,37	47,47	46,94
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	99,80	99,78	99,34

Le sulfate d'aluminium se prépare avec l'argile, avec l'alumine, avec la

cryolithe ou avec la bauxite, comme il a été indiqué précédemment pour la fabrication de l'alun. Lorsqu'on emploie l'argile ou l'alumine, il faut de la dissolution de sulfate d'aluminium étendue avec de l'eau précipiter complètement le fer avec le ferrocyanure de potassium sous forme de bleu de Berlin. Avec la cryolithe on prépare le sulfate d'aluminium de la manière suivante : dans une cuve de bois revêtue intérieurement de plomb et contenant de l'acide sulfurique des chambres chauffé à 80 ou 90° cent., on verse de l'alumine séparé de l'aluminate de sodium par l'acide carbonique ou la poudre de cryolithe, jusqu'à ce qu'il reste un résidu insoluble. On laisse ensuite la solution concentrée s'éclaircir, on introduit la lessive claire dans une chaudière de cuivre, où on l'évapore jusqu'à fusion de la masse saline; avec une cuiller de cuivre, on verse celle-ci dans des moules de cuivre plats, qui comme à Harbourg renferment l'empreinte de l'image de la fabrique. Lorsque, dans la teinture et l'impression des tissus, l'exactitude de la teneur en alumine des couleurs a de l'importance, l'alun ne peut pas être pour le moment remplacé par le sulfate d'alumine. Les fabricants doivent avant tout s'efforcer de livrer au commerce une préparation pure, exempte de fer notamment; on pourrait en outre employer le sulfate d'aluminium sous forme de dissolutions, dont on déterminerait la richesse en alumine au moyen du poids spécifique.

**Aluminate de sodium.** — L'*aluminate de sodium* est une préparation d'aluminium, qui est fabriquée en grand depuis quelques années et qui paraît offrir une forme très-convenable pour l'application de l'alumine dans la teinture et dans l'impression des tissus. Sa préparation et son emploi reposent sur la solubilité de l'hydrate d'alumine dans une lessive de potasse ou de soude et sur la propriété que possède l'aluminate alcalin ainsi obtenu d'être décomposé par l'acide carbonique, le bicarbonate de sodium, l'acide acétique, l'acétate de sodium, le sel ammoniac, etc.

L'aluminate de sodium a été recommandé pour la première fois à l'attention des teinturiers en 1819, par *Macquer* et *Hausmann*; mais cette recommandation fut sans résultat, ce qui sans doute tenait à cette circonstance, que l'aluminate de sodium ne pouvait être obtenu qu'à un prix beaucoup plus élevé que l'alun. En 1832, *Döbereiner* appela de nouveau l'attention sur cette combinaison. « Puissent, disait-il, les chimistes industriels découvrir un procédé peu coûteux pour préparer l'aluminate de potassium et le livrer au commerce sous le nom de *lessive d'aluminate de potassium* de *Hausmann*. » Le premier, qui chercha à préparer en grand l'aluminate, fut *Tissier*, qui, sans connaître les travaux que faisait en même temps *Thomsen*, de Copenhague, apprenait à préparer l'aluminate de sodium en faisant bouillir de la cryolithe pulvérisée avec de la chaux vive et en filtrant le liquide bouillant, procédé qui fut ensuite perfectionné par *Sauerwein* (voyez pag. 473) et d'autres. La cryolithe, qu'elle ait été désagrégée par voie humide avec la chaux vive d'après la méthode de *Tissier* ou par chauffage avec de la craie suivant le procédé de *Thomsen*, fournit une excellente matière pour la préparation de l'alumi-

nate de sodium, parce qu'on prépare d'abord l'aluminate et que ce n'est qu'avec celui-ci qu'on fabrique le sulfate d'aluminium ou l'alun. Malgré cela aucun des fabricants qui traitent la cryolithe en Allemagne, n'a jusqu'à présent livré de l'aluminate de sodium au commerce. En France et en Angleterre, il en est tout autrement; depuis quelques années on prépare en grande quantité et dans un état complet de pureté, de l'aluminate de sodium dans les fabriques de *Bell et C<sup>ie</sup>* à Newcastle et de *Merle et C<sup>ie</sup>*, à Alais (France). En France on obtient cette combinaison d'après le procédé indiqué par *Morin* et en tenant compte des indications fournies par *Lechatelier*, *Deville* et *Jacquemart*. D'après le procédé du premier auteur, on se sert de la *bauxite* (voyez pag. 474), qui contient 60 à 75 0/0 d'alumine et 12 à 20 0/0 d'oxyde de fer. Le minéral est désagrégé soit avec la soude caustique, soit avec la soude carbonatée. Dans le premier cas on le fait bouillir après l'avoir réduit en poudre avec une lessive de soude, et il se forme une dissolution d'aluminate de sodium. Dans le deuxième cas on chauffe, dans un four à réverbère, un mélange du minéral avec de la soude calcinée, jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé sur la masse ne fasse plus effervescence avec l'acide chlorhydrique, c'est à-dire jusqu'à ce que le carbonate de sodium soit décomposé. Le liquide obtenu par lixiviation de la masse fondue est, après clarification, évaporé à sec. Le produit est une poudre blanche tirant sur le jaune verdâtre, sèche au toucher et facile à emballer. L'aluminate de sodium, tel qu'il se rencontre dans le commerce, a la composition suivante :

Alumine.....	48
Soude.....	44
Chlorure de sodium et sulfate de sodium.....	8
	<hr/>
	100

D'après la formule  $\left. \begin{matrix} \text{Al}^2 \\ \text{Na}^6 \end{matrix} \right\} \text{O}^6$ , il devrait y avoir :

Alumine.....	52,79
Soude.....	47,21
	<hr/>
	100,00

L'aluminate de sodium se dissout aussi facilement dans l'eau froide que dans l'eau chaude. Au contact de l'air sa surface absorbe un peu d'humidité et d'acide carbonique, c'est pourquoi le produit ainsi modifié donne, lorsqu'on le dissout, un liquide troublé par de l'alumine suspendue. Les dissolutions de cette combinaison restent claires pendant longtemps, si elles n'ont pas un poids spécifique plus élevé que 10 à 12° B. (= 1,07 à 1,09). Il semble que le procédé de préparation de l'aluminate de sodium puisse être encore simplifié par l'emploi du sel de Glauber mélangé avec du charbon (voyez page 474) pour désagréger la bauxite. Enfin on peut aussi obtenir cette combinaison en calcinant dans un four à réverbère un mélange de bauxite et de sel marin et en dirigeant sur la masse un courant de vapeur d'eau chauffée. D'après la méthode proposée par *Lechatellier*, *Deville* et



*Jacquemart* pour la préparation de l'aluminate de sodium le sulfate d'aluminium est le point de départ. On précipite l'alumine de ce sel et l'on dissout celle-ci dans une lessive de soude. L'aluminate de sodium est employé comme mordant dans la teinture et dans l'impression des tissus, pour la préparation des laques, pour durcir les pierres et pour fabriquer des pierres artificielles, pour le collage de la pâte à papier, pour la saponification des graisses dans la fabrication des bougies stéariques, dans lequel cas il se forme un savon d'aluminium, qui est décomposé par l'acide acétique en acétate d'aluminium et acides gras et employé depuis quelque temps en grande quantité dans la préparation du verre opale (demi-porcelaine). Dans la méthode de fabrication de la soude avec la bauxite, le sel de Glauber et le charbon, recommandée par *Balard*, l'aluminate de sodium prend naissance comme produit accessoire, que l'on décompose par l'acide carbonique en carbonate de sodium et alumine <sup>1</sup>.

**Usages de l'alun et du sulfate d'aluminium.** — L'alun, par suite de la grande affinité que possède l'alumine qu'il renferme pour les fibres textiles, la laine et le coton notamment, d'une part, et d'autre part pour les matières colorantes (les couleurs de goudron exceptées), est employé dans la teinture et dans l'impression des tissus, pour servir d'intermédiaire dans la combinaison de la matière colorante avec les fibres. Sur la propriété que possède l'hydrate d'alumine de former des combinaisons avec les matières colorantes repose l'emploi de l'alun pour la préparation des laques. L'alun sert en outre comme purificateur dans la fusion du suif, pour durcir le plâtre, pour rendre insoluble la colle dans la fabrication du papier à bras et pour la préparation de la colle végétale (pinate d'aluminium) dans la fabrication du papier à la mécanique et pour la préparation de l'acétate d'aluminium. Dans la mégisserie on traite les peaux gonflées avec une solution d'alun et de sel marin. L'oléate et le palmitate d'aluminium (savons d'aluminium) servent pour corroyer le cuir d'après le procédé de *Knapp*. L'alun est également employé pour clarifier un grand nombre de liquides, par exemple, l'eau potable bourbeuse; dans ce dernier cas l'alun absorbe l'alumine du limon et passe à l'état d'alun insoluble; les impuretés suspendues dans l'eau sont enveloppées par l'alun qui se précipite et le liquide est ainsi clarifié. Une dissolution saturée bouillante d'alun, de sel marin et de salpêtre est employée pour la mise en couleur de l'or.

**Acétate d'aluminium.** — L'acétate d'aluminium s'obtient en décomposant le sulfate d'aluminium par l'acétate de plomb, l'acétate de baryum ou l'acétate de calcium; le liquide séparé par filtration du sulfate de plomb est évaporé à sec; la masse qui reste a la consistance de la gomme, elle n'est pas cristallisable, elle est déliquescence et très-astringente. Si on l'abandonne au contact de l'air, l'acétate d'aluminium perd de l'acide acétique et se transforme en une combinaison complète-

<sup>1</sup> La *Pensylvania Salt manufacturing Company* à Natrona, près de Pittsburg, livre au commerce, pour la fabrication des savons, de grandes quantités d'aluminate de sodium sous le nom de *Natrona refined Saponifier*.

ment insoluble dans l'eau (acétate d'aluminium basique). A l'état pur cette combinaison est employée beaucoup plus rarement que sous forme d'un mélange d'alun, d'acétate de potassium et de sulfate de potassium, et dans cet état elle porte le nom de *mordant rouge*. Lorsque l'acétate neutre d'aluminium doit être préparé avec l'alun, on emploie pour 100 parties d'acétate neutre de plomb 62,6 parties d'alun, si l'on veut que la décomposition mutuelle des sels soit plus complète. Mais le plus souvent l'alun est employé en excès. Il est plus avantageux de transformer d'abord la solution d'alun en alun insoluble au moyen du carbonate de sodium et de dissoudre celui-là dans l'acide acétique, et ce qu'il y a de plus avantageux encore, depuis la création des industries de la cryolithe et de la bauxite, c'est de dissoudre dans l'acide acétique l'alumine séparée de l'aluminate de sodium. L'acétate d'aluminium ne se rencontre pas dans le commerce, mais il est préparé par les consommateurs eux-mêmes; il n'offre presque jamais une composition constante, ce qui tient à ce qu'on se sert pour la décomposition de l'alun tantôt de l'acétate de plomb, tantôt de l'acétate de calcium, tantôt de l'acétate de sodium et en outre à ce que ces substances sont employées en proportions très-variables. On ajoute quelquefois au mordant rouge des substances destinées à empêcher qu'il ne se dessèche trop rapidement sur les tissus, par exemple la glycérine, le chlorure de zinc, le sel marin et le sel ammoniac. L'acide arsénieux, qu'autrefois on ajoutait souvent, n'est plus employé dans ce but. On se sert de l'acétate d'aluminium comme mordant dans la teinture sur coton et dans l'impression des tissus, ainsi que pour rendre les tissus de laine *imperméables*. Parmi les autres sels d'alumine on emploie dans l'industrie l'*hyposulfite d'aluminium* (d'après *E. Kopp*, pour le mordançage des tissus de coton), l'*hypochlorite d'aluminium* (recommandé notamment par *Orioli*) usité dans le blanchiment sous le nom de *liquide décolorant de Wilson*, le *sulfite d'aluminium* (pour la défécation du jus de betteraves dans la fabrication du sucre) et l'*oxalate d'aluminium* (proposé par *Dent* et *Brown*) pour la conservation des pierres (marbre, dolomie, schiste calcaire et craie).

#### OUTREMER.

**Outremer naturel.** — L'*outremer* est la belle couleur bleue que l'on séparait autrefois de la *Pierre d'azur* (*lapis lazuli*), mais dont on prépare maintenant artificiellement dans les fabriques d'outremer d'Europe une quantité qui s'élève annuellement à 9,000,000 de kilogr. La pierre d'azur se trouve en masses d'un beau bleu ayant un poids spécifique de 2,75 à 2,95. Avec cette pierre on préparait l'outremer de la manière suivante : on pulvérisait grossièrement les fragments de qualité inférieure, on les calcinait, on les arrosait avec de l'eau et l'on faisait digérer la poudre fine obtenue avec de l'acide acétique très-étendu, pour dissoudre le carbonate de calcium mélangé avec la pierre d'azur. La pierre d'azur était ensuite broyée sur un porphyre et mélangée avec son poids d'un mélange de

résine, de cire, d'huile de lin et de poix de Bourgogne. On malaxait sous l'eau la pâte ainsi préparée, jusqu'à ce que le liquide ne fût plus coloré en bleu; l'outremer se déposait dans l'eau sous forme d'une poudre fine. De cette manière on obtenait environ 2 à 3 0/0 d'outremer, qui à cause de sa beauté et de sa rareté, à cause de son inaltérabilité à la lumière, dans l'huile et même au contact de la chaux se maintint à un prix élevé. Par l'analyse chimique de la pierre d'azur on parvint à connaître exactement la composition de celle-ci, ce qui après plusieurs tentatives infructueuses conduisit à la préparation de l'outremer artificiel qui par la qualité et la beauté de sa couleur ne le cède en rien à l'outremer naturel et qui même dans la plupart des cas peut remplacer ce dernier, ainsi que d'autres couleurs bleues, comme par exemple le smalt. La pierre d'azur se compose pour 100 parties de 45,40 parties de silice, 31,67 p. d'alumine, 9,09 p. de soude, 5,89 p. d'acide sulfurique, 0,93 p. de soufre, 3,52 p. de chaux, 0,86 p. de fer, 0,42 p. de chlore et 0,12 p. d'eau.

**Outremer artificiel.** — L'outremer artificiel a été découvert par *Christian Gmelin* en 1822, mais il ne fut préparé en grande quantité par *Guimet* qu'en 1828. Les premières fabriques allemandes d'outremer furent fondées en 1836 à Wermelskirchen (par le *D<sup>r</sup> Leverkus*) et en 1838 à Nuremberg (par *J. Zeltener* et *Leykauf*). Le procédé de préparation de l'outremer a été perfectionné dans ces derniers temps par *Reinhold Hoffmann* (directeur de la fabrique de couleurs bleues de Marienberg dans la Hesse), *Wilkins* à Kaiserslautern, *Fürstenau* à Cobourg et *Gentile* à Stockholm.

**Matières brutes de la préparation de l'outremer.** — Les matières brutes de la préparation de l'outremer sont : 1° un silicate d'aluminium autant que possible exempt de fer, le plus convenable est la terre à porcelaine; 2° du sel de Glauber calciné; 3° du carbonate de sodium calciné; 4° du sulfure de sodium (produit secondaire de la fabrication); 5° du soufre; 6° de la poudre de charbon de bois ou de houille.

Comme *silicate d'aluminium* on emploie de l'argile à porcelaine ou une espèce d'argile blanche, dont la composition ne s'éloigne que très-peu de celle de la terre à porcelaine. La présence de petites quantités de chaux et de magnésie dans le silicate n'est pas nuisible; la teneur en fer ne doit pas s'élever au-dessus de 1 0/0. La fabrique d'outremer de Meissen emploie la terre à porcelaine de Seilitz près de Meissen, la fabrique de Nuremberg se sert de l'argile à porcelaine de Tirschenreuth dans le Haut-Palatinat. L'argile qui convient pour la préparation de l'outremer doit avoir une composition se rapprochant le plus possible de la formule  $\text{Si}^2\text{O}^7\text{Al}^2$ ; il semble indifférent que l'acide silicique s'y trouve entièrement à l'état de silicate ou en partie à l'état libre. Si par suite du sable mélangé l'argile n'a pas la composition indiquée, on peut cependant l'obtenir par lévigation, opération qui s'exécute exactement de la même manière que dans la fabrication de la porcelaine. L'argile soumise à la lévigation est desséchée et calcinée après la dessiccation; elle devient

alors peu cohérente et cassante, elle perd sa propriété d'être grasse et onctueuse au toucher, et elle peut maintenant être facilement pulvérisée par les bocards et les machines à broyer. Après le bocardage l'argile est tamisée, afin d'être transformée en une poussière extrêmement ténue. Le *sel de Glauber* ou *sulfate*, employé pour la première fois dans la préparation de l'outremer par *Leykauf*, de Nuremberg, ne doit pas contenir d'acide libre, il ne doit pas renfermer de plomb et il doit être autant que possible exempt de fer. Si le sel de Glauber que l'on a à sa disposition ne possède pas ces propriétés, on le dissout dans l'eau, on neutralise l'acide libre avec un lait de chaux, qui précipite en même temps l'oxyde de fer; après avoir laissé reposer, on décante la lessive claire, on fait cristalliser et on déshydrate les cristaux sur la sole concave d'un four à réverbère ou dans une chaudière de fer. Ou bien on évapore la lessive, sans la laisser cristalliser, en versant continuellement de la lessive fraîche, afin d'obtenir par salinage le sel de Glauber anhydre, que l'on retire à l'aide d'un râble et que l'on dessèche. Le produit ainsi obtenu est broyé à l'aide d'un moulin, puis tamisé. Les *sels de potassium* ne forment pas d'outremer, mais il n'en est pas de même pour les *sels de baryum*<sup>1</sup>. La *soude calcinée* est employée telle qu'elle est livrée par les fabriques de soude ou bien on se sert de celle qui est produite accessoirement dans le traitement de la cryolithe et du nitrate de sodium; de même que le sel de Glauber elle est broyée et conservée après avoir été tamisée. Elle doit être au moins à 90°. Depuis quelque temps on préfère dans quelques fabriques la soude caustique à la soude carbonatée. Le *sulfure de sodium* (de la formule  $\text{Na}_2\text{S}$ ) est ordinairement un produit accessoire de la fabrication et on l'emploie soit à l'état liquide, soit à l'état sec et pulvérisé. On emploie le *soufre* sous forme de soufre en canons; on en conserve des provisions à l'état pulvérisé. Le *charbon*, qui sert pour l'élimination de l'oxygène, a été introduit par *Leykauf* dans la fabrication de l'outremer; on l'emploie sous forme de charbon de bois ou sous forme de houille; en ce qui concerne cette dernière on ne se sert que de celle qui est grasse et qui laisse peu de cendre. Les deux espèces de charbons sont avant leur emploi transformées en une poudre fine. Dans ce but on se sert soit du procédé des tonnes, comme dans la fabrication de la poudre à tirer, ou bien on broie le charbon avec de l'eau sous des meules de grès ou de granite, jusqu'à ce qu'il soit transformé en une bouillie ténue, qui après la dessiccation est écrasée et tamisée. Quelques fabriques emploient, outre le charbon, de la *colophane* et du *goudron minéral*. Pour certaines espèces d'outremer, qui doivent résister à l'action de l'alun on ajoute encore une petite quantité de *silice* (sable quartzéux broyé ou mieux de la silice obtenue par voie sèche comme produit secondaire). Nous devons aussi mentionner les substances blanches telles que la *lenzinite*, le *gypse*, la *poudre de spath pesant* et le

<sup>1</sup> *Fr. Kuhlmann* a trouvé, dans un four qui servait à la transformation du sulfate de baryum en sulfure, de l'outremer de baryum, c'est-à-dire de l'outremer dans lequel le sodium était remplacé par du baryum.

*blanc de baryte* qui sont employées pour étendre l'outremer. Enfin la *farine* est aussi employée dans la préparation du bleu pour le linge. En ce qui concerne l'avantage de l'emploi de la *cryolithe* dans la fabrication de l'outremer les opinions sont partagées.

**Préparation de l'outremer.** — Les différentes méthodes de préparation de l'outremer peuvent être partagées en *trois* sections, qui se distinguent les unes des autres par la nature des matières brutes essentielles qui servent à la fabrication :

- A. Fabrication de l'outremer au sel de Glauber ; *ou  $Na^2CO_3$*
- B. " " au carbonate de sodium ;
- C. " " à la silice.

A. *Fabrication de l'outremer au sel de Glauber.* — Cette espèce d'outremer est préparée d'après le *procédé* dit de *Nuremberg* avec du kaolin, du sulfate de sodium et du charbon. Sa fabrication comprend :

- a. La préparation de l'outremer vert ;
- b. La transformation de celui-ci en bleu d'outremer.

a. *Préparation de l'outremer vert.* Dans la préparation de la composition la proportion des matières aussi bien que le mélange très-intime de celles-ci sont d'une grande importance. Lorsqu'on emploie des matières sèches, on procède de la manière suivante : on pèse les matières par petites quantités, on les verse dans de petites auges, où on les brasse avec une cuiller, on les tamise et l'on répète plusieurs fois le brassage et le tamisage. Lorsqu'on se sert de dissolutions de sel de Glauber, de carbonate de sodium et de sulfure de sodium, on introduit l'argile à porcelaine dans le liquide et l'on évapore le tout à sec. Souvent on ajoute aussi au liquide la poudre de charbon. Le mélange sec est légèrement calciné dans un four à réverbère, puis pulvérisé et la poudre est rendue aussi homogène que possible par brassage et tamisage. Les proportions dans lesquelles les matières brutes sont mélangées sont très-différentes ; dans tous les cas : 1° la soude sous forme de sel de Glauber ou de carbonate de sodium doit entrer dans le mélange en quantité telle qu'elle puisse saturer la moitié de l'acide silicique de l'argile ; 2° il doit y avoir à côté du soufre assez de soude pour former une certaine quantité de polysulfure de sodium ; 3° après avoir retiré du mélange total autant d'outremer vert (ayant la composition indiquée par les analyses récentes) que peuvent en former la silice et l'alumine contenues dans la composition, il doit encore rester dans le mélange du soufre et du sodium sous forme de sulfure de sodium ( $Na^2S$ ). Les proportions suivantes peuvent être regardées comme normales :

	I.	II.
Argile à porcelaine (anhydre).....	100	100
Sel de Glauber calciné.....	83 à 100	41
Soude calcinée.....	—	41
Charbon.....	17	17
Soufre.....	—	13

100 parties de soude calcinée sont remplacées par 80 parties de sel de

Glauber calciné, 100 parties de ce dernier par 60 parties de sulfure de sodium sec.

La composition, qui généralement est préparée en grande quantité et conservée pour l'usage, est introduite dans des creusets en terre réfractaire, où elle est tassée avec des pilons en bois appropriés à cet usage <sup>1</sup>. Le chauffage s'effectue dans des fours, dont la construction ressemble à celle des petits fours à porcelaine, à une température uniforme et suffisamment élevée et en s'opposant autant que possible à l'accès de l'air. La température que prennent peu à peu les creusets varie du rouge clair au rouge-blanc commençant. La durée d'une calcination est de 7 à 10 heures. Pendant le refroidissement on laisse le four fermé. Le contenu des creusets se prend sous forme d'une masse concrète de couleur verte ou vert-jaune; on le lave à plusieurs reprises. L'outremer ainsi obtenu est une masse poreuse, spongieuse, composée de fragments de diverses grosseurs; à l'aide d'un moulin on le réduit en une poudre d'une extrême finesse. On lave la poudre, puis on la dessèche. Lorsque le produit a encore été broyé à sec et passé à travers un tamis de crin, il peut être livré au commerce sous le nom d'*outremer vert* ou bien il peut être transformé en outremer bleu.

L'outremer<sup>vert</sup> a, d'après *Stölzel* (1855), la composition suivante :

Alumine.....	30,11
Fer.....	0,49 (oxyde de fer, 0,7).
Calcium.....	0,45
Sodium.....	19,69 (soude, 25,73)
Silice.....	37,46
Acide sulfurique.....	0,76
Soufre.....	6,08
Chlore.....	0,37
Magnésie, potasse, acide phosphorique.....	traces
	<hr/>
	94,81
Oxygène.....	5,19
	<hr/>
	100,00

L'espèce analysée provenait d'une fabrique d'outremer de Kaiserslautern.

L'outremer vert a comme couleur verte encore une très-grande valeur, parce que par la beauté de sa nuance il surpasse la plupart des couleurs de cuivre.

*b. Transformation du vert d'outremer en bleu d'outremer.* La transformation de l'outremer vert en outremer bleu peut être effectuée de différentes manières et elle n'offre aucune difficulté; maintenant cette transformation s'effectue par grillage avec du soufre à une température peu élevée et en présence de l'air, de manière à ce que le soufre puisse brûler en se transformant en acide sulfureux, en même temps qu'une

<sup>1</sup> Lorsqu'on calcine cette composition en dehors de la présence de l'air, on obtient une masse blanche qui, après avoir été traitée par l'eau, constitue une substance blanche poreuse, à laquelle *Ritter* a donné le nom d'*outremer blanc*. Elle verdit au contact de l'air et devient bleue lorsqu'on la chauffe en présence de cet agent.

partie du sodium s'oxyde, sodium qui est ensuite enlevé à l'outremer bleu sous forme de sulfate de sodium. Le soufre contenu dans l'outremer vert reste cependant tout entier, mais combiné avec moins de sodium. Dans le *procédé de grillage*, qu'emploient un grand nombre de fabriques d'outremer, on se sert d'un petit cylindre maçonné solidement au-dessus d'un foyer et dont le fond postérieur est muni d'une ouverture dans laquelle peut être fixé l'axe d'un agitateur à ailes. La partie antérieure peut être enlevée facilement; cette partie a une ouverture à travers laquelle passe l'axe de l'agitateur, une autre en bas et une plus grande en haut servant à l'introduction du soufre; ces deux dernières ouvertures peuvent être fermées au moyen d'un registre. Sur l'arête supérieure du cylindre se trouve encore une autre petite ouverture destinée à donner issue à l'acide sulfureux. Le cylindre muni de l'agitateur est chargé avec 12 ou 15 kilog. d'outremer vert, puis fermé et chauffé à l'aide du foyer. De temps en temps on fait tourner les ailes afin de chauffer uniformément l'outremer. Lorsque le contenu du cylindre a été chauffé assez pour qu'un échantillon du soufre projeté à travers l'ouverture ne s'enflamme pas de lui-même, on modère le feu, on introduit dans le cylindre 500 grammes de poudre de soufre, on tourne l'agitateur et on laisse le cylindre ouvert afin que le soufre puisse brûler. On tourne lentement jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs de soufre. On répète ce traitement avec le soufre, jusqu'à ce qu'un échantillon prélevé sur la masse offre une couleur bleue d'une pureté et d'une intensité très-grandes. Dans quelques fabriques on n'achève pas le grillage en une seule fois, mais on lessive le produit avant qu'il soit devenu tout à fait bleu, on le broie, on le malaxe et le tamise; de cette façon il prend une coloration bleue uniforme, parce qu'il ne peut pas rester de grains qui seraient intérieurement plus verdâtres qu'à l'extérieur. Les outremer calcinés bleus ne sont propres à livrer au commerce qu'après avoir été de nouveau lessivés, desséchés et tamisés. Les espèces claires s'obtiennent par addition de substances blanches. D'après un *autre* procédé de grillage, on emploie une espèce de fourneau à moufles en maçonnerie ou bien des fours dans lesquels la flamme du foyer ne peut pas pénétrer. L'outremer est étendu sur la sole en une couche uniforme haute de 6 à 8 centimètres et chauffé, la porte étant fermée, jusqu'à ce qu'un morceau de soufre projeté dans le fourneau commence à brûler immédiatement. On introduit une pleine pelle de soufre qu'on laisse brûler en agitant avec un râble de fer. On recommence cette opération jusqu'à ce que la nuance et l'intensité de la couleur bleue n'augmentent plus.

On ne sait pas encore si l'on doit préférer la méthode allemande (de Nuremberg) pour la conversion de l'outremer vert en outremer bleu ou bien celle dans laquelle le grillage s'effectue sur la sole d'un four. Dans cette dernière méthode, où l'outremer est soumis à l'action de la chaleur dans une espèce de four de boulanger, dont la sole est chauffée par dessous, et bleui avec du soufre, l'action est plus rapide, parce que les sur-

faces de contact sont beaucoup plus grandes que dans la première méthode. Mais dans ces deux procédés il se perd beaucoup d'acide sulfureux ; cette perte est si considérable, que les fabriques d'outremer, en faisant communiquer au moyen d'une disposition appropriée leurs fours de grillage avec des chambres de plomb, pourraient produire de grandes quantités d'acide sulfurique, tandis que avec les dispositions actuelles l'acide sulfureux qui se dégage est gênant pour la fabrique elle-même et pour le voisinage. Avec l'acide sulfurique ainsi obtenu, les fabriques d'outremer pourraient préparer une grande partie de leur sel de Glauber. Lorsqu'on lessive l'outremer bleu par déplacement, on peut obtenir des solutions de sel de Glauber assez concentrées, qui peuvent être employées dans la fabrication après que le fer en a été éliminé par la chaux. *Haustein* cherche à utiliser l'acide sulfurique contenu dans la lessive en le précipitant à l'état de blanc de baryte. Pour la conversion de l'outremer vert en outremer bleu au moyen du soufre on augmente un peu le poids du produit, mais par le lavage il perd quelques centièmes. Lorsque l'outremer n'a pas été bien lavé, il se prend peu à peu en masse dans les tonneaux où on le conserve. La dernière préparation de l'outremer s'effectue à l'aide d'un moulin avec gîte et meule tournante de 1 m. 30 à 1 m. 60 de diamètre. La couleur finement broyée est encore soumise à la lévigation et les différentes eaux sont abandonnées au repos dans des cuves portant les numéros 0, 1, 2, 3, etc., et l'on obtient ainsi différentes sortes de couleurs. Pendant la lévigation s'effectue aussi le mélange des espèces claires d'outremer avec l'argile à porcelaine. La masse d'outremer léviguée en consistance de bouillie est introduite dans des sacs de chanvre, puis comprimée et ensuite desséchée sur des claies dans des chambres chauffées. La masse sèche est tamisée.

B. *Fabrication de l'outremer au carbonate de sodium.* — L'outremer au carbonate de sodium, tel qu'il est préparé en France, en Belgique, dans la Hesse et dans le Palatinat, est soit de l'outremer au carbonate de sodium pur, soit un mélange de celui-ci avec de l'outremer au sel de Glauber. La composition renferme les substances suivantes :

	I.	II.	III.
Kaolin.....	100	100	100
Sulfate.....	—	41	—
Carbonate de sodium.....	100	41	90
Charbon.....	12	17	6
Soufre.....	60	13	100
Colophane.....	—	—	6

Le chauffage du mélange s'effectue dans des creusets ou mieux dans des fours à réverbère. Il se forme un produit coloré en vert, qui est friable et tellement poreux, qu'il peut absorber l'oxygène avec une grande facilité. C'est pour cela que lors du refroidissement du four à réverbère la plus grande partie du produit se transforme en bleu d'outremer. Le vert d'outremer ne peut pas par conséquent être préparé par ce procédé. Si l'on



mélange avec du soufre le bleu imparfait ainsi obtenu et si on le soumet au grillage dans de grands mouffles dont le fond est en terre réfractaire et dont le couvercle est en fer, on obtient du bleu d'outremer parfait, qui se distingue du produit final obtenu par le procédé de Nuremberg par une coloration plus foncée et par une richesse en couleur plus grande. Plus on ajoute de soufre et de carbonate de sodium au mélange brut, plus se développe la propriété du produit brut de prendre une couleur bleue, de telle sorte qu'avec des proportions convenables il se forme dès la première phase un beau bleu d'outremer, qui n'a pas besoin d'être traité ultérieurement par le soufre. L'outremer ainsi préparé contient 10 à 12 0/0 de soufre.

C. *Fabrication de l'outremer à la silice.* — L'outremer à la silice est de l'outremer au carbonate de sodium, auquel on a ajouté pendant la préparation de la silice finement divisée et cela dans la proportion de 1 à 10 0/0 du poids du kaolin. L'outremer préparé à la silice est toujours bleu et il n'a pas besoin de subir le traitement par le soufre.

Il résiste à une solution d'alun et d'autant mieux qu'il renferme plus de silice ; il est caractérisé par une coloration rougeâtre qui lui est propre et dont l'intensité croît avec la quantité de la silice. Cette méthode de préparation de l'outremer donne le meilleur produit pour un grand nombre d'usages, mais malheureusement la fabrication offre de grandes difficultés, par suite de la tendance qu'a le mélange riche en silice à se prendre en masse dans le four.

**Constitution de l'outremer.** — Depuis que l'on connaît l'outremer, les chimistes se sont occupés de la question de savoir de quelle manière les molécules sont groupées dans cette substance, de déterminer notamment quelle combinaison produit la coloration bleue. *Marggraf* est le premier qui essaya de répondre à cette question ; en 1758 il réfuta l'opinion autrefois répandue, qui consistait à admettre que la pierre d'azur contenait du cuivre et que celui-ci était la cause de la coloration ; comme l'analyse lui donna de l'oxyde de fer, il considéra le fer de l'outremer comme le principe colorant. *Guyton-Morveau* attribuait la couleur au sulfure de fer, opinion qui, il y a peu de temps encore, était admise par un grand nombre de chimistes, bien que quelques-uns, *Brunner* notamment, y fussent opposés. Quoique toutes les analyses d'outremer indiquent la présence du fer, il est cependant certain que la plupart des fabricants d'outremer recherchent les argiles et le sel de Glauber exempts de fer. C'est pourquoi maintenant la petite quantité de fer de l'outremer est mise au nombre des éléments non essentiels de ce produit. Tous les chimistes sont d'accord sur ce fait, que, pour établir une formule rationnelle de l'outremer, on ne doit prendre en considération que quatre substances, la silice, l'aluminium, le sodium et le soufre ; en ce qui concerne la formule rationnelle elle-même et la théorie de la formation de l'outremer, notamment la conversion de l'outremer vert en outremer bleu, les avis sont au contraire partagés, bien que les opinions émises

dans ces derniers temps soient beaucoup moins divergentes qu'autrefois.

D'après *Breunlin*, abstraction faite de l'acide sulfurique combiné avec le calcium qui ne constitue pas un élément essentiel, tout le soufre de l'outremer serait à l'état de polysulfure de sodium, et tout le sodium et tout l'aluminium (à l'exception de l'aluminium contenu dans l'argile ajoutée) seraient combinés à la silice.

Suivant l'opinion de *Wilkens*, l'outremer vert, qui se forme toujours avec l'outremer bleu, est une combinaison de sulfure de sodium pure, tandis que l'outremer bleu se compose d'une combinaison de sulfure de sodium et d'une combinaison d'hyposulfite de sodium. D'après *Bitter*, l'outremer bleu serait une combinaison de silicate d'aluminium et de sodium avec un polysulfure de sodium et une combinaison du sodium avec un acide oxygéné du soufre, probablement l'hyposulfite de sodium. Comme on le sait, l'outremer se décolore en se décomposant lorsqu'on l'arrose avec de l'acide chlorhydrique, décomposition qui est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène sulfuré et d'une séparation de lait de soufre (soufre précipité). De la formation de ce dernier corps, on a pensé que l'on pouvait déduire avec certitude la présence d'un polysulfure dans l'outremer.

Il est à remarquer que tous les chimistes qui se sont occupés de déterminer la constitution de l'outremer ont procédé par voie analytique et ont négligé la voie synthétique. Il est cependant assez facile de préparer lessulfures de l'aluminium et leurs combinaisons avec le sulfure de sodium et de soumettre le composé ainsi obtenu au grillage avec le soufre, au traitement par le chlore, etc. D'après *W. Stein*, ce serait le sulfure d'aluminium à couleur foncée qui devient libre pendant le grillage et qui donne à l'outremer sa coloration. Il n'est pas douteux que dans le traitement des compositions d'outremer, qui renferment du soufre et du charbon, le sulfure de carbone, dont on peut reconnaître la présence à l'odeur au commencement du grillage, fasse aussi sentir son action lors de la formation de l'outremer. Comme à un certain état d'agrégation le soufre paraît *bleu*, exactement comme dans l'outremer, *Nöllner* pense que dans la fabrication de l'outremer, il ne s'agirait que de fixer cet état d'agrégation du soufre par l'interposition d'un corps étranger tel que l'alumine ou la silice. De telles manières de voir et des autres opinions comme par exemple celle émise récemment par *Geuther*<sup>1</sup>, si ingénieuses qu'elles paraissent, la technologie ne peut retirer aucun profit.

**Propriétés et usages de l'outremer.** — L'outremer est une poudre impalpable d'un bleu d'azur, qui ne se dissout pas dans l'eau et qui ne doit rien abandonner à ce liquide ; il n'est pas attaqué par les lessives alcalines, mais il est décoloré avec dégagement d'hydrogène sulfuré par les acides et même par les sels à réaction acide, comme par exemple la solu-

<sup>1</sup> D'après *A. Geuther* (*Lehrbuch der Chemie*, 1870, p. 348), l'outremer blanc ne contient que du sodium *monovalens*, tandis que le bleu renferme du sodium *pentavalens*, et le vert du sodium *trivalent* !!!

tion d'alun <sup>1</sup>. La désignation d'*outremer fixe aux acides*, que l'on a donnée dans ces derniers temps à une espèce de bleu d'outremer, ne se rapporte qu'à la faculté qu'elle possède de résister à l'action de l'alun ; cet outremer se prépare avec addition de silice.

Comme couleur bleue, l'outremer a remplacé presque complètement le smalt et les couleurs de cobalt analogues et en partie le tournesol et le bleu de Berlin. Il sert principalement pour peindre et badigeonner sur fond de chaux, ainsi que dans la stéréochromie, pour l'impression des tapisseries, dans la fabrication du papier marbré, pour l'impression sur toile ou sur tissus de coton, de laine et de soie, dans l'imprimerie et dans la lithographie, etc. Une grande partie de l'outremer est encore employée pour faire paraître d'un blanc pur les substances blanc jaunâtre ou blanc rougeâtre. La couleur bleue de l'outremer corrige les teintes blanc sale par complémentation. On nomme *passage au bleu* (azurage) ce mode d'emploi de l'outremer, qu'il serait cependant beaucoup plus exact de nommer blanchiment. Ainsi on passe au bleu ou on azure la toile (pour 50 pièces de toile il faut de 1000 à 1750 gr. d'outremer), la pâte du papier, le linge, le lait de chaux qui sert pour badigeonner, l'amidon, le blanc de baryte, la stéarine et la paraffine destinées à la préparation des bougies et enfin le sucre. On s'est demandé dans ces derniers temps si l'addition de l'outremer au sucre n'était pas nuisible. Mais si l'on considère que l'outremer se compose de substances qui ne sont pas du tout nuisibles à la santé et qu'en outre la quantité d'outremer ajoutée au sucre est extrêmement petite — en général 1250 gr. suffisent pour 50,000 kilogr. de sucre — on peut à cette question répondre sans hésiter par la négative.

L'outremer *vert*, poudre dépourvue d'éclat, que l'on emploie ordinairement comme couleur de badigeon et plus rarement comme couleur pour les tapisseries, est quelquefois rendu plus joli avec du carmin d'indigo et une laque jaune d'étain.

On a quelquefois avancé que parfois on ajoutait à l'outremer de l'indigo et du bleu de Berlin pour en rehausser le ton et qu'en outre il était souvent falsifié avec du smalt et du bleu de Berlin. Ces mélanges et ces falsifications ne se rencontrent pas maintenant, parce que le prix des meilleures espèces d'outremer est moins élevé que celui des substances nommées. La craie, que l'on ajoutait autrefois fréquemment, n'est maintenant que très-rarement employée comme moyen de falsification parce qu'on a dans l'argile et dans l'albâtre des substances beaucoup plus convenables pour être mélangées avec l'outremer. Depuis quelque temps la poudre de spath pesant et le blanc permanent, sont au contraire fréquemment ajoutés à l'outremer.

<sup>1</sup> Le lapis-lazuli résiste à l'action de l'alun et même à celle de l'acide acétique. L'outremer qui se trouve quelquefois dans les fours à soude offre la même fixité en présence des acides. Le peu de stabilité de la plupart des outremer artificiels montre que leur fabrication est encore loin d'avoir atteint son point culminant.

## CHAPITRE III

### TECHNOLOGIE DU VERRE, DES POTERIES, DU PLATRE, DE LA CHAUX ET DES MORTIERS.

---

#### FABRICATION DU VERRE.

**Définition et propriétés générales du verre.** — Le verre est un mélange amorphe de différents silicates obtenu par fusion et dans lequel les silicates alcalins et le silicate de calcium forment ordinairement les éléments principaux. Dans certains verres, comme le verre soluble, dont les applications sont basées sur sa solubilité dans l'eau, il n'y a que des silicates alcalins ; dans tous les autres cas, outre l'alcali (potasse ou soude), il s'y trouve encore d'autres bases, soit des terres alcalines et des terres proprement dites, comme la chaux, la baryte, la strontiane, la magnésie, l'alumine, etc., soit des oxydes métalliques comme l'oxyde de plomb, l'oxyde de bismuth, l'oxyde de thallium, l'oxyde de zinc, le protoxyde de fer, le protoxyde de manganèse, etc. Dans quelques cas particuliers, comme pour la préparation des verres usités en optique, l'acide silicique est remplacé partiellement ou entièrement par de l'acide borique.

Le verre est transparent (verre proprement dit) ou opaque (émaïl), incolore ou coloré et, si l'on fait abstraction du verre soluble, il résiste à l'action de l'air et de l'eau, et jusqu'à un certain degré à l'influence des acides ordinaires et des liquides alcalins. La *transparence* et la *fixité* au point de vue chimique sont les propriétés les plus précieuses du verre, la fragilité qui lui est inhérente est au contraire un inconvénient, mais qui est lié de la manière la plus intime à la nature du verre. L'*amorphisme* est une propriété essentielle du verre. Si l'état amorphe du verre disparaît, c'est-à-dire si ce corps prend la forme cristalline, il cesse d'être verre. La cause de l'amorphisme du verre réside dans son *état composé*. Les silicates simples peuvent de l'état amorphe passer à l'état cristallisé, et pour cette raison ils ne sont pas propres à la fabrication du verre. Par suite de son état amorphe le verre ne peut pas être fendu régulièrement et sur les fragments toujours limités par des angles aigus on n'observe dans toutes les directions que la cassure conchoïde. Si le verre en masses épaisses est cassant, il offre au contraire une grande élasticité et une grande flexibi-

lité lorsqu'il est en lames minces et en fils. Le choix des silicates, de leur qualité et de leur quantité a une grande influence sur les propriétés de la masse du verre. Les *silicates des métaux alcalins* communiquent au verre une grande fusibilité et de la plasticité, le silicate de potassium lui donne moins d'éclat que le silicate de sodium, mais par contre il fournit un produit incolore, tandis que l'addition du sodium au verre donne toujours lieu à une coloration vert bleuâtre. Le *silicate de calcium* rend le verre plus fixe, plus dur et plus éclatant, mais aussi plus difficilement fusible, à un degré moins élevé cependant que le *silicate de magnésium* et le *silicate d'aluminium*. Le *silicate de plomb* et le *silicate de bismuth* rendent le verre facile à fondre et à polir, de plus ils lui communiquent, outre un grand éclat, un pouvoir réfringent considérable, propriétés précieuses au point de vue optique. Le *silicate de zinc* et le *silicate de baryum* se comportent comme le silicate de plomb relativement à l'éclat et au pouvoir réfringent, seulement le verre de baryum est plus dur que le verre de plomb. Le silicate de zinc a cela de particulier qu'il fait disparaître la coloration verdâtre du silicate de sodium. Le *silicate de fer* et le *silicate de manganèse* rendent la masse plus fusible et la colorent. Les silicates des autres oxydes métalliques ne sont pris en considération dans la composition du verre qu'autant qu'ils possèdent des propriétés colorantes.

**Classification chimique des verres.** — En admettant la composition chimique du verre comme base de classification, on doit distinguer les quatre espèces de verre suivantes :

I. Le *verre de potassium et de calcium* ou cristal de Bohême est complètement incolore, extrêmement difficile à fondre, dur et il se distingue par sa fixité chimique. Le *verre à glaces* est fréquemment un mélange de cette espèce de verre avec les suivantes ;

II. Le *verre de sodium et de calcium*, verre français, verre à vitres, est un peu plus dur que le précédent, moins difficile à fondre et il offre la coloration vert bleuâtre caractéristique de tous les verres de sodium. Le *crown-glass* qui sert en optique appartient à cette espèce ;

III. Le *verre de potassium et de plomb*, ou cristal, est mou et facilement fusible. Il se distingue par son poids spécifique élevé, son éclat, son pouvoir réfringent et sa belle sonorité. Les variétés de cette espèce de verre sont : 1° le *flint-glass*, verre optique, qui est plus riche en plomb que le cristal et qui indépendamment du plomb contient quelquefois du bismuth et qui outre l'acide silicique renferme quelquefois aussi de l'acide borique ; 2° le *strass*, qui est la base des pierres précieuses artificielles ;

IV. Le *verre alcalin d'aluminium et de calcium*, verre à bouteilles, contient souvent, indépendamment des bases indiquées, de grandes quantités de fer et de manganèse et fréquemment à la place du calcium du magnésium. L'alcali est en moindre quantité que dans les espèces précédentes. La couleur est jaune rougeâtre ou vert foncé.

Le *poids spécifique du verre* dépend de sa composition, le verre alcalin de calcium est le plus léger, puis vient le verre alcalin de calcium et d'a-

luminium et enfin le verre de thallium, comme le montrent les indications suivantes :

Cristal de Bohême.....	2,386
Crown-glass .....	2,487
Verre à glaces.....	2,488
Verre à vitres.....	2,642
Verre à bouteilles.....	2,732
Cristal.....	2,9 à 3,255
Flint-glass de Fraunhofer.....	3,77
— de Faraday.....	3,44
Verre de thallium.....	3,82

La réfraction est simple pour les verres refroidis lentement, elle est double pour ceux qui sont refroidis rapidement ou comprimés. Les degrés de réfraction sont très-différents : ce sont les verres de plomb et de bismuth qui réfractent le plus fortement la lumière, mais ils n'atteignent jamais le degré de réfraction des corps à éclat adamantin. Si l'on prend le vide pour unité, le coefficient de réfraction du cristal de roche à éclat vitreux = 1,547, tandis que celui du diamant est 2,506. Pour le crown-glass de Fraunhofer du poids spécifique de 2,52 le coefficient de réfraction = 1,534 — 1,544, pour le flint-glass de Fraunhofer du poids spécifique de 3,17 le coefficient de réfraction = 1,637 et il est de 1,71 — 1,965 pour le verre de thallium de *Lamy*.

**Matières brutes de la fabrication du verre.** — Les matières brutes de la fabrication du verre sont les suivantes :

1° La *silice*, qui se trouve à l'état pur sous forme de cristal de roche, de quartz et dans certaines espèces de sables et unie avec des bases dans un grand nombre de silicates, comme par exemple dans le feldspath, est employée dans la fabrication du verre généralement sous forme de quartz, de sable ou de silex pyromaque. Le sable destiné à la fabrication des belles espèces de verre doit autant que possible être dépourvu de fer ; le fer, qui en général, ne se trouve sous forme d'oxyde qu'à la surface des cristaux de quartz pur qui forment le sable, est éliminé au moyen d'un simple lavage ou mieux encore par digestion dans l'oxyde chlorhydrique. Avant d'employer le sable, on a coutume de le calciner, afin de le rendre moins cohérent, plus facile à pulvériser et à fondre. Quelquefois le sable doit être soumis à la lévigation, afin de le débarrasser de l'argile, de l'humus, etc., qui le salissent. Pour les espèces de verre ordinaires, dont la couleur n'offre pas d'importance, il est plus avantageux d'employer un sable impur, parce que du sable contenant de l'argile et de la marne fond beaucoup plus facilement que le sable pur. C'est pour cette raison que dans la fabrication du verre à bouteilles on se sert souvent à la place de la silice de marne ou d'argile, qui outre l'acide silicique introduit aussi dans la composition du verre de grandes quantités d'alumine.

2° Dans la fabrication de certaines espèces de verre on ajoute de l'*acide borique* pour remplacer une partie de l'acide silicique ; cet acide augmente la fusibilité de la masse, il donne au verre un grand éclat et il

constitue un excellent moyen pour empêcher la dévitrification. En général on l'ajoute à la composition sous forme de borax (borate de sodium). On a dernièrement proposé d'employer le tiza (boronatrocalcite) dans la fabrication du verre.

3° On emploie la *potasse* et la *soude* dans la fabrication du verre sous des formes très-différentes; cependant la potasse est généralement employée à l'état de carbonate ou sous forme de cendre de bois incomplètement lessivée, et la soude sous forme de carbonate et de sel de Glauber et dans quelques cas rares à l'état de cryolithe et d'aluminate de sodium. La soude calcinée est maintenant toujours préférée à la potasse, si l'espèce du verre à préparer le permet, parce que la soude, pour un prix moins élevé, possède une capacité de saturation plus grande, 10 parties de carbonate de sodium correspondant à 13 parties de carbonate de potassium. Depuis quelque temps la soude est ajoutée au verre blanc sous forme de sel de Glauber <sup>1</sup>; dans ce cas on introduit dans le mélange de la silice avec le sel de Glauber autant de charbon qu'il en faut pour que l'acide sulfurique du sel de Glauber se transforme en acide sulfureux et le charbon en oxyde de carbone. Le sulfite de sodium produit est alors facilement décomposé par l'acide silicique avec mise en liberté d'acide sulfureux. Pour 100 parties de sel de Glauber (anhydre) on emploie 8 à 9 parties de charbon. Un excès de charbon est nuisible, parce qu'il se formerait une grande quantité de sulfure de sodium, qui colorerait le verre en brun.

4° La *chaux* employée dans la fabrication du verre doit être le plus possible exempte de fer. On l'emploie sous forme de marbre ou de craie, soit à l'état brut, c'est-à-dire sans avoir été préalablement calcinée ou pulvérisée, soit après avoir été calcinée et éteinte. En général, on s'en sert à l'état naturel sous forme de pierre calcaire ou de craie léviguée. Pour 100 parties en poids de sable on prend ordinairement 20 parties en poids de chaux. Dans quelques fabriques de Bohême on emploie la chaux sous la forme la plus convenable, c'est-à-dire sous forme de *wollastonite*, silicate de calcium ayant pour formule  $\text{SiO}_3\text{Ca}$ . Au lieu de la chaux on peut aussi employer la *strontiane* et la *baryte*, la première sous forme de *strontianite* ( $\text{SrCO}_3$ ), et la seconde sous forme de *withérite* ( $\text{BaCO}_3$ ). Le *spath fluor* ( $\text{CaF}_2$ ) et le fluorure de calcium provenant du traitement de la cryolithe pour carbonate de sodium sont employés depuis quelque temps pour la préparation du verre opale, et il en est de même de l'*aluminate de sodium*.

5° Dans la plupart des cas l'*oxyde de plomb* est employé sous forme de

<sup>1</sup> L'introduction du sel de Glauber dans la fabrication du verre est une découverte qui fait époque dans l'histoire de l'industrie verrière. Bien que *Lampadius* et *Gehlen* aient dans les premières années de ce siècle attiré l'attention sur le sel de Glauber comme matière brute du verre, le mérite d'avoir introduit ce sel dans la fabrication du verre appartient cependant à *Franz von Baader*, de Munich, philosophe et conseiller de l'administration supérieure des mines de Bavière. Voyez *Biographe de Franz von Baader*, par le D<sup>r</sup> Franz Hoffmann, 1857, p. 48.

*minium*, qui, en abandonnant une partie de son oxygène et en passant ainsi à l'état de protoxyde de plomb, purifie la masse du verre. Le plomb donne au verre un poids spécifique élevé, un pouvoir réfringent considérable, de la mollesse et le rend facile à polir. Il lui communique une nuance jaunâtre faible et il présente l'inconvénient d'attaquer fortement la substance des creusets. Le minium doit être complètement exempt de cuivre et d'oxyde d'étain, parce que le verre serait par le premier coloré en vert et rendu laiteux et opaque par le second. Le blanc de plomb pourrait tout aussi bien que le minium servir pour la fabrication du verre, s'il n'était pas ordinairement mélangé avec du spath pesant.

6° L'oxyde de zinc entre toujours dans la composition du verre sous forme de *blanc de zinc*. Lorsque la couleur du verre de zinc qu'il s'agit de préparer ne doit pas être prise en considération, on peut préparer ce verre avec du sable, du sel de Glauber et de la *blende*.

4° L'oxyde de bismuth, qui n'est employé qu'en petite quantité pour la préparation de certains verres d'optique, est ajouté à la composition sous forme d'oxyde ou d'azotate de bismuth.

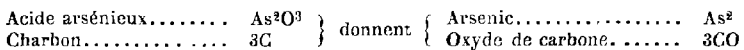
Certains silicates qui se rencontrent dans la nature se rapprochent tellement par leur composition du verre à bouteilles qu'ils peuvent être employés à la fabrication du verre après addition des substances nécessaires. A ces silicates appartiennent le *feldspath*, la *stéatite* (*pechstein*), la *Pierre ponce*, la *phonolithe*, l'*amphibole*, le *basalte* et plusieurs laves. Un grand nombre de scories des hauts-fourneaux et des feux d'affinerie sont aussi utilisées dans la fabrication du verre. Ainsi l'*hyalite* noire est préparée en Bohême par addition de scories de feux d'affineries, et dans le Fichtelgebirge on obtient un verre noir analogue, le *verre à boutons*, en ajoutant des roches amphiboliques ferrugineuses. Le feldspath fournirait une matière brute précieuse pour la fabrication du verre, si on pouvait l'obtenir à un prix suffisamment bas ; en ajoutant du borax et de l'oxyde de plomb, on peut avec ce minéral préparer un verre répondant à toutes les exigences. On peut, par fusion, transformer en verre certaines laves, de même que le basalte, sans être obligé d'y ajouter d'autres substances. Les argiles facilement fusibles, la marne ferrugineuse et calcaire peuvent aussi être employées pour le verre à bouteilles, et il en est de même du granite (principalement celui de Finlande nommé *rapakivi*), qui, additionné de spath pesant, est fondu dans plusieurs fabriques de bouteilles.

**Substances décolorantes.** — Pour les *verres incolores* on se sert indépendamment des matériaux indiqués de certaines *substances décolorantes*, qui agissent, soit chimiquement par abandon d'oxygène, soit physiquement en produisant, avec les nuances diversement colorées, le phénomène des couleurs complémentaires. Ces substances décolorantes sont le *peroxyde de manganèse*, l'*acide arsénieux*, le *salpêtre* et le *minium* déjà mentionné.

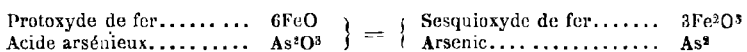
1° Le *peroxyde de manganèse* ( $MnO^2$ ) est employé depuis les temps les plus anciens pour décolorer la masse du verre. Relativement à l'emploi du per-



oxyde de manganèse, il ne faut pas oublier que ce corps ne décolore que lorsqu'il est ajouté au verre en petite quantité, et qu'en grande quantité il communique au contraire une coloration violette ou plutôt rouge-améthyste, qui peut être si intense que le verre paraît noir et opaque. La coloration violette du verre est en général produite par du silicate de sesquioxyde de manganèse, tandis que, si le peroxyde de manganèse doit agir comme substance décolorante, c'est du silicate de protoxyde de manganèse qui doit se trouver dans la masse. Différentes explications ont été données au sujet de la manière dont le peroxyde de manganèse agit comme corps décolorant sur la masse du verre. La manière la plus exacte d'expliquer la décoloration du verre consiste à admettre qu'elle a lieu par production du phénomène des couleurs complémentaires, qui dans ce cas sont le vert du silicate de fer et le violet du silicate de manganèse; cette explication est d'autant plus admissible que *Körner*, d'Iéna, a montré en 1836 qu'en fondant ensemble deux verres, dont l'un est coloré en vert par du fer et l'autre en rougeâtre par du manganèse, on obtient un verre incolore; en outre, *Suckow* a obtenu un verre incolore en fondant avec de l'oxyde de cuivre du verre coloré en rouge faible par du protoxyde de manganèse. Dans les verreries de la Forêt de Bavière on préfère un quartz rouge-rose de Rabenstein près de Zwiesel, parce que les fabricants prétendent qu'avec aucune autre espèce de quartz, pas même avec le cristal de roche le plus pur, ils ne pourraient préparer une masse de verre aussi pure. *V. Fuchs* a trouvé dans ce quartz 1 à 1, 5 0/0 d'oxyde de titane qui paraît agir comme le peroxyde de manganèse (en donnant lieu comme ce dernier au phénomène des couleurs complémentaires). *Kohn* recommande comme moyen décolorant ou correcteur une addition de protoxyde de nickel ou d'oxyde d'antimoine, ce qui permet de communiquer à toute la masse du verre une coloration uniforme tirant sur le rougeâtre. L'oxyde de zinc a été proposé récemment comme décolorant; il est destiné à détruire la coloration verte du verre au sulfate de sodium et en outre à donner au verre un grand éclat. 2° L'acide arsénieux n'agit que chimiquement sur la coloration du verre, que celle-ci soit produite par du charbon ou du silicate de fer. Lorsqu'un verre contenant du charbon est décoloré par l'acide arsénieux, les réactions suivantes se produisent :



Si le verre contient du protoxyde de fer, les réactions produites sont représentées par l'équation suivante :



L'acide arsénieux est réduit au rouge faible par le charbon et le pro-

toxyde de fer, et l'arsenic se volatilise.\* On n'introduit l'acide arsénieux dans la masse du verre que lorsqu'elle est complètement fondue, et à l'aide d'une tige de fer on en fait descendre un morceau jusqu'au fond du creuset. Par l'action des vapeurs qui se dégagent aussitôt le carbone est brûlé, le protoxyde de fer est transformé en sesquioxyde d'un pouvoir colorant moins considérable et l'acide arsénieux réduit se dégage. 3° Le *salpêtre* est généralement ajouté à la masse du verre sous forme de salpêtre du Chili (azotate de sodium). Dans la fabrication du verre de plomb l'emploi de l'azotate de plomb pourrait aussi être convenable. L'azotate de baryum a été aussi dans ces derniers temps recommandé pour décolorer la masse de verre. Son action est semblable à celle de l'acide arsénieux.

4° On a déjà dit que le *minium* sert aussi comme substance décolorante. D'après *Chambland*, les substances décolorantes qui agissent chimiquement peuvent être remplacées par un courant d'air atmosphérique que l'on fait passer dans le verre en fusion. En outre, par ce moyen la masse de verre est mise en mouvement, ses parties sont convenablement mélangées et la masse est homogène.

**Groisil.** — Les matériaux de la fabrication du verre considérés dans les pages précédentes ne sont jamais fondus seuls, mais toujours avec le tiers de leur poids de verre déjà fabriqué. C'est à cet usage que servent les *débris de verre* ou *groisil* (tessons), que dans une fabrique de verre il est tout aussi important de recueillir avec soin que les chiffons dans un moulin à papier. En recueillant avec précaution ces débris, il ne se perd en effet que fort peu de verre, de telle sorte que le fabricant n'a par le fait qu'à changer la forme du groisil. Comme par des fusions répétées les débris de verre ont toujours perdu par volatilisation une partie de leurs alcalis, on doit à chaque fusion ajouter une nouvelle quantité d'alcali. On se sert aussi, pour ajouter à la masse de verre, du *picadil* et du *verre de canne*; le premier se forme lorsque la masse de verre écume trop fortement et s'élève au-dessus du creuset pendant la fusion, ou bien lorsque le creuset se fend ou se perce et que la masse se mêle avec la cendre; le second est le verre qui reste adhérent à la canne du verrier.

**Creusets.** — Les *creusets* ou les vases de fusion, dans lesquels on fond la composition, sont fabriqués dans la verrerie même avec de l'argile difficilement fusible et des briques réfractaires pulvérisées; ils ont environ 60 centimètres de haut et leurs parois ont une épaisseur de 9 à 12 centimètres. Les creusets sont desséchés à l'ombre et en dehors des courants d'air à une température de 12 à 15°. Pendant la dessiccation le fond du creuset, comme étant la partie la plus épaisse, est fréquemment foulé, jusqu'à ce que le pilon employé pour cet usage ne laisse plus aucune empreinte sur la pâte. Lorsque cette consistance est atteinte, on porte les creusets dans un milieu dont la température est peu à peu élevée à 30 ou 40°. Après avoir séjourné pendant environ un mois dans ce milieu, ils peuvent être introduits dans les fours à cuire les creusets, qui doivent

être refroidis à environ 50°. La cuisson s'effectue en augmentant le feu graduellement, jusqu'à ce que enfin les creusets soient chauffés jusqu'au rouge. Dans cet état on les transporte du four à recuire dans le four de fusion, que l'on a préalablement laissé refroidir à peu près à la température du premier. On augmente peu à peu le feu dans le four jusqu'à ce qu'il ait atteint la température de fusion, ce qui a lieu au bout de 3 ou 4 heures. En général, on laisse vide un nouveau creuset, avant d'y ajouter la composition, pendant toute une opération, c'est-à-dire pendant 25 à 40 heures. Mais malgré cette précaution les éléments alcalins de la composition (potasse, carbonate de calcium, sel de Glauber, soude, etc.) attaquent fortement la pâte des creusets, qui n'ont pas encore atteint leur maximum de densité, et il se forme une assez grande quantité de verre riche en argile, qui, se mélangeant à la masse du verre, la rend défectueuse. C'est pourquoi il est convenable de n'introduire pour la première fois dans un nouveau creuset qu'une composition fortement mélangée avec du groisil ou même seulement des débris de verre. Il se forme alors intérieurement sur les parois du creuset un verre très-difficilement fusible, qui, semblable à une couverture, préserve la substance du creuset contre toute altération ultérieure. On nomme cette opération la *vitrication* des creusets.

La forme des creusets est variable. Lorsqu'ils doivent être chauffés au bois ou au gaz, ils ont la forme d'un cylindre conique par en bas (fig. 154). Lorsque le chauffage s'effectue au moyen de la houille, on emploie les *creusets couverts* (fig. 155), qui, à la partie supérieure, se terminent par une voûte arrondie, dont l'ouverture latérale s'adapte intérieurement à l'ouvrage.

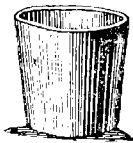


Fig. 154.

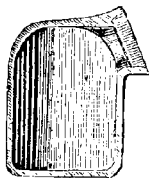


Fig. 155.

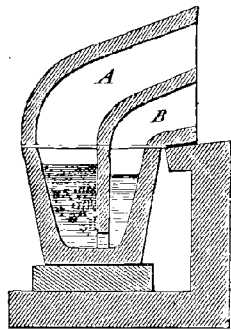


Fig. 156.

La figure 156 montre une espèce particulière de creuset couvert, qui dans son milieu est muni d'une cloison. La composition est introduite par l'ouverture A, elle fond dans cette partie du creuset plus particulièrement exposée au feu et, passant au-dessous de la cloison, elle arrive dans l'autre partie B; comme les impuretés (fiel de verre, etc.) restent en A, la masse s'élève toute affinée dans le compartiment B, où elle est ensuite travaillée. Dans la fabrication des glaces coulées on emploie pour l'affinage des creusets rectangulaires (*cuvettes à verre*) (fig. 157), qui

dans le milieu de leur hauteur sont munis d'une rainure pour l'introduction des branches de la tenaille avec laquelle on les saisit et on les enlève.

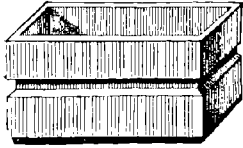


Fig. 157.

**Fours à verre.** — On divise les fours à verre 1° en *fours de fusion*, dans lesquels la composition est fondue et où la masse de verre obtenue est amenée dans un état tel qu'elle peut être transformée en ustensiles de verre; 2° en *fours accessoires* (*arches, fours à recevoir*), qui

fréquemment sont en communication avec le four de fusion et dont la construction diffère suivant l'usage auquel ils sont destinés.

Les *fours de fusion* ne peuvent être faits qu'avec l'argile la plus réfractaire. Pour construire ces fours, on emploie un mélange à parties égales d'argile blanche et d'argile calcinée et tamisée de la même espèce. Un mélange de ce genre n'a pas l'inconvénient, que possède l'argile ordinaire desséchée, d'éprouver un retrait à la température de la fusion; en outre, par suite de sa porosité il est un mauvais conducteur de la chaleur et il n'est pas influencé par les variations de température. Comme mortier, on comprend qu'on ne puisse pas se servir d'un mortier de chaux, parce qu'il dissoudrait l'argile de la masse du four et fondrait avec celle-ci en donnant naissance à un verre, c'est pourquoi on emploie pour relier les briques une bouillie faite avec la même argile, qui entre dans la composition des matériaux de construction. On construit le four avec les briques molles ou simplement séchées à l'air, ou cuites dans un four à briques. Le four de fusion doit reposer sur un sol sec; car tout sol humide refroidit la partie inférieure du four, ce qui exige l'emploi d'une plus grande quantité de combustible et en outre expose à un refroidissement la partie inférieure de la masse de verre, qui alors ne s'affine que dans sa portion supérieure. C'est pourquoi on établit sur le sol où doit être élevé le four un pavé de pierres épais ou double et par-dessus celui-ci un pavé de briques. Lorsque la voûte est fermée et que les surfaces sont coupées et aplanies, la masse tout entière consiste en un seul bloc d'argile réfractaire, qui a un poids de 40,000 à 50,000 kilog. Le four est desséché à une température de 12 à 15°, et l'on active la dessiccation en battant fréquemment les surfaces interne et externe du four. Au bout de 4 ou 5 mois le four est sec à la température ordinaire. Maintenant on y fait un petit feu dont on augmente peu à peu l'intensité pendant un mois, afin de cuire le four (*réchauffage du four*); en outre, on établit sur la voûte une couverture massive de briques cuites (*la chemise*), que l'on revêt avec une couche épaisse de 15 à 18 centimètres d'un mélange d'argile et de paille hachée. La température est enfin élevée, et le four est alors propre à recevoir les creusets. On emploie beaucoup plus fréquemment pour la construction des fours des briques réfractaires moulées pour cet usage et desséchées ou cuites. Le four de fusion sert aussi longtemps qu'il reste intact. Cependant dans les verreries où l'on fabrique

du verre peu fusible et où l'on n'a pas à sa disposition de très-bonne argile, la durée de la campagne est de 15 à 20 mois. Au contraire, dans les fabriques qui possèdent de l'argile réfractaire et qui préparent des verres de plomb très-fusibles, un four peut durer 4 ou 5 ans. Dans le four se trouvent 6, 8 ou 10 creusets ou cuvettes, qui doivent être portés en même temps à la même température; c'est pourquoi les fours de fusion sont des *fours à réverbère verticaux*, dans lesquels l'aire de fusion se trouve au-dessus du foyer. L'aire de fusion est quadrangulaire ou ovale et voûtée. Au milieu de la sole est pratiqué un canal assez large dont les deux extrémités prolongées vers les côtés étroits du four forment le foyer. Des deux côtés de cette excavation, nommée *pipe*, il reste par conséquent deux saillies étroites — les *banquettes* de la sole du four, destinées à recevoir les creusets contenant la masse de verre. L'*anneau*, ouvrage en maçonnerie de la hauteur des creusets, entoure ceux-ci lorsqu'ils sont placés sur la banquette et supporte la *voûte*, qui recouvre le four. A la partie inférieure de la voûte, au-dessus de l'anneau et devant chaque creuset se trouve l'*ouvreau*, par lequel le verrier cueille dans le creuset la masse de verre affinée. Au-dessous de la voûte est pratiquée dans l'anneau en face de chaque creuset une ouverture appelé *ouverture de feu*, par laquelle les creusets peuvent être placés et tournés sur les banquettes. Les dessins ci-joints, donnent un exemple d'un four à verre

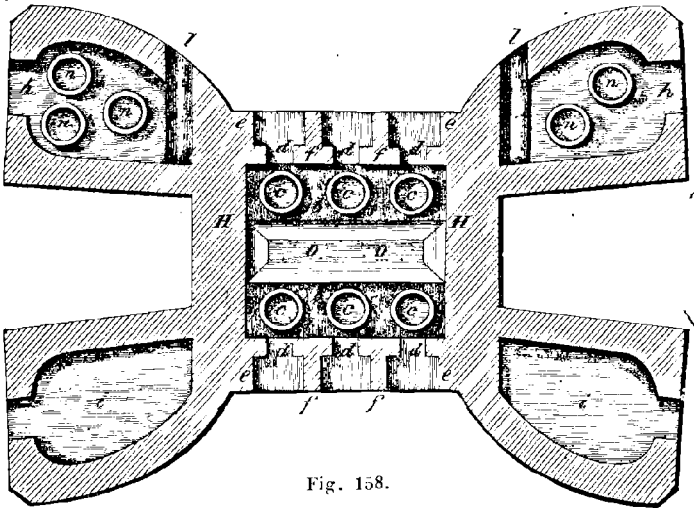


Fig. 158.

quadrangulaire ; la figure 158 représente le plan du four à la hauteur des ouvreaux, la figure 159 la vue extérieure du four du côté des ouvreaux, la figure 160 une coupe du four suivant la longueur, et la figure 161 une coupe suivant la largeur. Dans le plan *oo* indiquent la pipe, *c, c, c, c, c, c* les creusets de fusion, *n, n, n* les creusets qui doivent

être cuits, *d, d, d* les ouvreaux, *b, b* les banquettes, *h, h* deux fours ou arches pour la cuisson des creusets, *i, i* deux autres arches, *e, e* les murs antérieurs sur lesquels reposent les cloisons *f, f, f, f*, qui séparent les

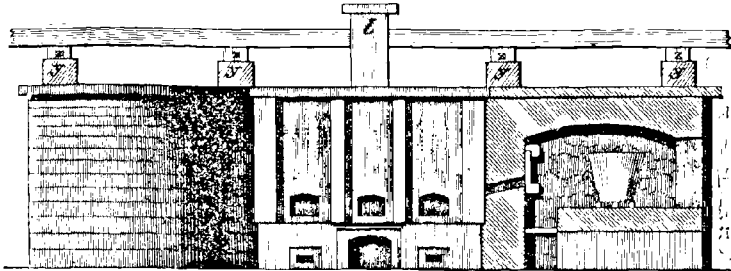


Fig. 159.

embrasures des ouvreaux; *l, l* sont de petits foyers pour élever la température des arches *h, h*, si cela devenait nécessaire.

La figure 159 n'a pas besoin d'autre explication; au-dessous d'un ouvreau est représentée une cheminée *l, y, y, y* sont des pierres carrées, sur lesquelles reposent les traverses de bois *z, z, z, z* qui portent une grille de bois, où l'on dessèche les bûches destinées au chauffage du four.

Dans la figure 160 *ff* indique la banquette sur laquelle reposent les

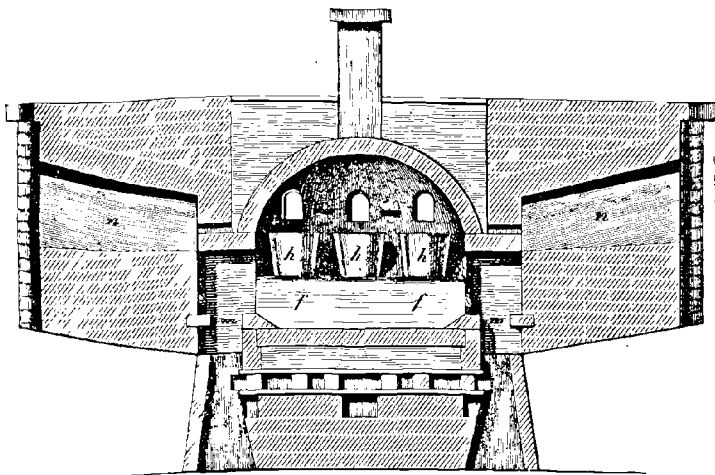


Fig. 160.

creusets *h, h, h*; les ouvertures qui se trouvent au-dessus des creusets sont les ouvreaux; *n, n* sont les grandes voûtes des ouvertures de chauffe (les tonnelles). Dans la figure 161, qui représente la coupe du four suivant la largeur, *bb* indique la pierre de sole, *c, d* sont les banquettes, *g* la che-

minée, au moyen de laquelle s'effectue le tirage, bien que en général les fours à verre n'aient pas de cheminée; la cheminée *g* a seulement pour but de conduire au-dessus du four la chaleur en excès (fig. 161). La

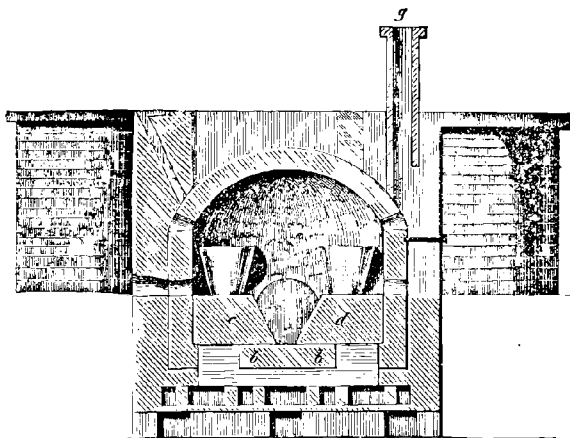


Fig. 161.

flamme du combustible, qui des deux grilles *m, m* (fig. 160) arrive dans la pipe et qui de là se répand dans le foyer de fusion, passe dans les arches et enfin dans la cheminée. Les cheminées ne servent cependant qu'à favoriser le tirage. L'introduction de l'air nécessaire a lieu au moyen d'un système de quatre canaux disposés en croix au-dessous de la grille, et dont les orifices qui communiquent avec l'air extérieur sont fermés avec des briques; il n'y a que le canal dont l'orifice est tourné du côté où le vent souffle qui reste ouvert. Malgré cette disposition imparfaite la combustion s'effectue cependant avec vivacité dans le four de fusion. Les fours de fusion qui sont chauffés à la *houille* sont munis d'une grille. Depuis quelques années on emploie dans un grand nombre de fabriques, comme fours à verre, les fours de fusion de *Siemens* avec chauffage au gaz et régénérateurs (voyez page 31)<sup>1</sup>.

Le four de *Siemens* se compose de deux parties, le *générateur* (fig. 162) et le *four de fusion* (fig. 163). Le premier est complètement séparé du four et il peut même se trouver à une distance de 30 mètres et plus de celui-ci, dans ce cas le gaz est amené dans le four au moyen d'un large tube. Le combustible (lignite, tourbe, houille, bois)<sup>2</sup>, est introduit toutes les 2 ou 6 heures dans le générateur par l'orifice *A*; il glisse ensuite sur le plan incliné et arrive sur la grille à gradins *o*, où se produit la formation du gaz.

<sup>1</sup> Les fours à gaz de *Siemens* ont obtenu à l'Exposition internationale de Paris (1867) la médaille d'or dans la classe 51.

<sup>2</sup> Les fours à régénérateurs de *Siemens* sont maintenant (1870) employés avec beaucoup de succès dans les verreries au bois. Voyez *Jahresbericht der chemischen Technologie*, 1869. Leipzig, 1870, p. 351.

Le gaz, composé d'un mélange d'oxyde de carbone et d'azote, et à une température de 150 à 200°, monte du générateur dans un large tuyau de

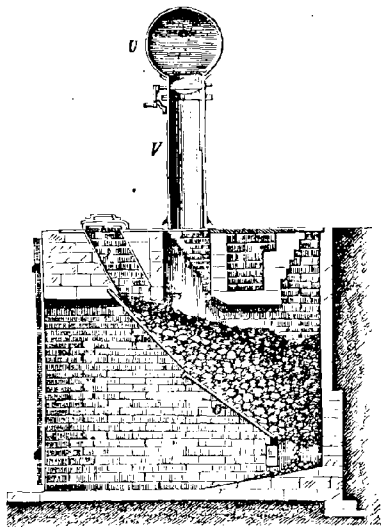


Fig. 162.

tôle V haut de 4 ou 5 mètres, et passe dans un tube horizontal, qui le conduit dans le four de fusion. La partie supérieure de ce dernier est tout à fait semblable à un four à verre ordinaire avec les creusets P, P,... ; dans la partie inférieure (voyez fig. 163) se trouvent les régénérateurs qui consistent en deux systèmes de carnaux verticaux remplis de briques réfractaires empilées de manière à laisser entre elles un libre passage. Les gaz du générateur passent d'abord dans un *premier* système de régénérateurs, qui se trouve porté au rouge, là ils prennent la température des briques et vont ensuite dans le foyer de fusion, où ils trouvent pour leur combustion de l'air chaud, qui a passé à travers un régénérateur

semblable, rempli avec des briques chauffées au rouge. Les produits chauds de la combustion arrivent du foyer de fusion dans un *deuxième* système

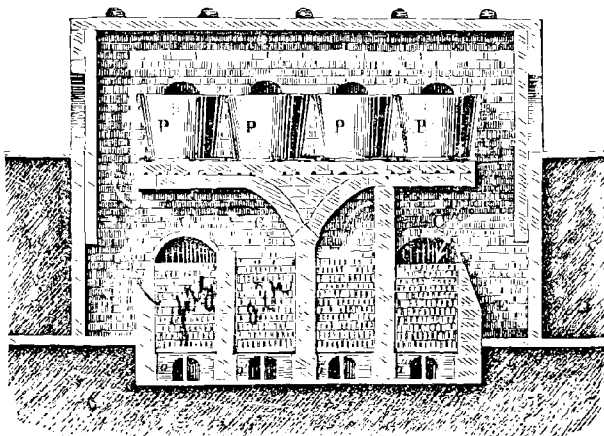


Fig. 163.

de régénérateurs, et, échauffent les briques contenues dans ce système, lesquelles, au moyen d'un jeu de vannes, chauffent de nouveau



le gaz et l'air nécessaire pour la combustion. Les gaz se dégagent enfin par la cheminée, après avoir abandonné dans les régénérateurs la plus grande partie de leur chaleur. L'expérience a appris que dans les fours à régénérateurs alimentés avec la houille, on peut fondre, dans les creusets ouverts, même le verre contenant du plomb, sans que l'on ait à craindre la réduction du plomb par la fumée. La substitution des fours de *Siemens* aux anciens fours à verre réalise une économie de combustible de 30 à 50 0/0.

**Préparation préliminaire de la composition.** — Autrefois la silice cristallisée, le cristal de roche, était regardée comme le verre le plus parfait, et la fabrication du verre paraissait n'avoir d'autre but que d'imiter aussi fidèlement que possible, ou de préparer artificiellement ce minéral. On avait l'habitude de considérer la silice seulement comme le véritable élément en verre, et l'on ne regardait les alcalis qu'on y ajoutait que comme des corps ayant pour objet de produire la fusion de la silice infusible à l'état isolé. C'est pourquoi les alcalis et les terres employés dans la fabrication étaient appelés *fondants*, expression qui jusqu'à ce jour s'est conservée parmi les verriers. On savait qu'avec la quantité des fondants, la consommation du combustible diminuait, que la fusibilité de la masse de verre devenait plus grande; mais que, d'un autre côté, la durée du verre ainsi préparé était amoindrie. Donner au verre, outre les propriétés déterminées particulières à chaque espèce, le degré nécessaire de durée et de fusibilité, réduire la consommation du combustible au minimum et préparer dans le plus petit espace de temps le plus de verre possible, tels sont les points que le verrier ne doit pas perdre de vue dans la préparation de la masse de verre.

Pour comprendre la marche de la fabrication du verre, il est très-important de connaître la manière dont le verre se comporte au feu. Au maximum de la température du four de fusion, à environ 1200 à 1250° cent., le verre fondu forme un liquide ayant à peu près la consistance d'un sirop de sucre épais. Cette propriété est très-importante pour l'affinage de la masse de verre, parce que dans cet état tous les corps qui ne peuvent pas se dissoudre dans la masse montent à la surface ou bien tombent au fond des vases de fusion. En outre dans cet état le verre peut être coulé. Au rouge le verre est extrêmement ductile et malléable; c'est sur cette propriété que repose le travail mécanique du verre. On peut réunir en un seul deux morceaux de verre chauffés au rouge en les appliquant simplement l'un sur l'autre. Dans le filage du verre, le verre est porté à un plus haut degré de ductilité; dans ce but on se sert d'un rouet, sur lequel le verre étiré est dévidé. Peut-être le verre a-t-il de l'avenir *comme fibre textile* <sup>1</sup>? Si on laisse refroidir très-lentement le verre fondu ou bien

<sup>1</sup> Les fils de verre de *Brunfaut*, de Vienne, qui servent depuis 1869 pour préparer de l'ouate de verre, des plumes, des voiles, des lacets et autres objets, ont, d'après les mesures de *F. Kick*, de Prague, un diamètre de 0<sup>mm</sup>,005 à 0<sup>mm</sup>,012. Ils sont par conséquent encore plus fins que les fils simples des cocons.

si on le maintient pendant longtemps à une température élevée, il perd sa transparence et il se transforme en une masse presque entièrement opaque, qui est connue sous le nom de *verre dévitrifié* ou de *porcelaine de Réaumur*. La réaction chimique qui se passe dans la dévitrification n'a pas encore été expliquée malgré de nombreuses recherches. *Dumas* considère la dévitrification comme une cristallisation du verre, cristallisation provoquée par la formation de combinaisons à proportions définies, qui se produisent au moment de la dévitrification et qui sont infusibles à la température à laquelle elles prennent naissance. Il admet que l'infusibilité relative a sa raison d'être soit dans la volatilisation d'une certaine quantité d'alcali, soit dans un simple partage entre les éléments du verre, parce que les alcalis passent dans cette partie qui demeure à l'état vitreux. D'autres chimistes, comme *Berzelius* et *Petouze*, pensent que la formation de la porcelaine de Réaumur est due à la production d'un verre cristallisé ayant la même composition que le verre transparent, opinion qui est généralement admise par les fabricants de verre. Lorsque le verre a été chauffé jusqu'à ce qu'il soit devenu mou et qu'il a été ensuite refroidi rapidement, il est extrêmement cassant, et il offre alors les propriétés que nous observons dans les *larmes bataviques* et dans les *foles philosophiques* ou *flacons de Bologne*. Les *larmes bataviques* sont des gouttes de verre fondu que l'on a refroidies brusquement en les laissant tomber dans l'eau froide. Si l'on brise la pointe de ces larmes, toute la masse de verre tombe en poussière en produisant une légère explosion. Les *foles philosophiques* donnent lieu à un phénomène analogue. Si l'on frappe fortement la surface externe de ces petits vases, ils ne se brisent pas, tandis que le moindre choc à l'intérieur les fait voler en éclats avec détonation. Un petit morceau de verre ou de pierre réfractaire, que l'on y laisse tomber, suffit pour occasionner cette rupture. Pour enlever au verre sa grande fragilité et pour le mettre en état de supporter sans se briser les variations de température, on le laisse refroidir très-lentement. C'est ce que l'on fait par l'opération du recuit, qui s'effectue dans des fours particuliers, les *fours à recuire*.

**Frittage.** — Autrefois la composition, avant d'être soumise à la fusion proprement dite dans le four de fusion, était chauffée jusqu'à ce qu'elle commençât à fondre dans un four particulier, l'*arche à fritter*, et de cette façon transformée en fritte. L'avantage du frittage consiste en ce que l'acide carbonique et l'eau des matières du verre sont volatilisés, ce qui prévient leur dégagement dans le four de fusion, dégagement qui aurait pour conséquence un abaissement considérable de température. Comme aussi dans la fritte l'alcali se trouve en majeure partie déjà uni à la silice, la fritte n'attaque pas si fortement les creusets que la composition non frittée. En outre pendant le frittage la composition pulvérulente éprouve une diminution de volume ou un retrait considérable, tandis que au commencement du chauffage elle a coutume de se gonfler.

**Fusion.** — Lorsque le four de fusion est mis en activité et qu'il a at-

teint la température convenable, la grille est nettoyée, on introduit dans les creusets d'abord le groisil (débris de verre) et ensuite la composition, et l'on procède à la fusion. La charge des creusets a lieu en trois ou quatre fois. Lorsque tous les creusets sont pleins, le chauffeur donne un coup de feu, c'est-à-dire qu'il porte le four à la température la plus élevée et la plus uniforme. Lorsque la masse de verre est en fusion, la silice se combine avec la potasse, la soude, la chaux, l'alumine, l'oxyde de plomb, etc., etc., et le verre prend naissance ; les substances qui ne peuvent pas entrer dans la masse du verre se séparent à la surface de la masse en fusion sous forme de *fiel de verre* (essentiellement composé de sulfate de sodium et de chlorures alcalins), qui est enlevé à l'aide d'une cuiller de fer ; s'il ne s'est formé qu'une petite quantité de fiel de verre, on laisse celui-ci se volatiliser à la haute température du four.

Pour surveiller la marche de la fusion, de temps en temps on cueille sur la masse une goutte de verre au moyen d'une tige de fer courte et aplatie à son extrémité inférieure (la *cordeline*). Lorsque la composition est complètement fondue, on procède à l'*affinage*, c'est-à-dire que l'on maintient encore pendant quelque temps une température suffisante pour que le verre demeure à l'état liquide. Pendant cette période les corps non dissous et les grumeaux se déposent au fond des creusets, les bulles d'air sont expulsées de la masse, et le fondant employé en excès se sépare ou se volatilise avec ce qui reste encore de fiel de verre, ce qui rend le verre plus dur et plus durable. Le dégagement du gaz qui a lieu au commencement de la fusion produit dans la masse un mouvement favorable, qui a pour résultat de mélanger ensemble les combinaisons de densité et de composition inégales, qui prennent naissance au début de l'opération. Lorsque le dégagement gazeux est terminé, les parties les plus dures cherchent à se séparer, séparation qui s'effectue d'autant plus facilement que la température du fond du creuset est plus basse comparativement à celle des parties supérieures. On mélange intimement les matières en les brassant avec le puisoir ou bien en pratiquant le brassage à la perche, qui se fait de la manière suivante : à une tige de fer on fixe un morceau d'acide arsénieux, ou un morceau de bois humide, ou bien un morceau de betterave ou une autre substance contenant de l'eau, et on enfonce le tout jusqu'au fond du creuset. Il se produit un vif dégagement de bulles de vapeur, qui a pour effet de mélanger ensemble les couches de verre de densités différentes.

Lorsque l'affinage est terminé, on laisse baisser la température du four, jusqu'à ce que le verre ait acquis ce degré de consistance pâteuse qui est absolument nécessaire pour le travail de la masse. Le four doit être maintenu à cette température (700 à 800°) tant que dure le travail du verre. Afin de limiter sur le verre fondu une petite surface, qu'il soit facile de maintenir exempte de toute impureté et que le souffleur utilise pour plonger sa canne, on laisse quelquefois flotter à la surface du verre un anneau d'argile fait avec la matière du creuset.

La durée de l'affinage et du travail est variable. Avec un four de fusion chauffé à la houille on emploierait pour du verre à bouteilles difficilement fusible :

Pour la fusion.....	10 à 12 heures.
— l'affinage.....	4 à 6 —
— le travail.....	10 à 12 —

de telle sorte que dans une semaine on pourrait faire 5 ou 6 fusions.

**Défauts du verre.** — Il est extrêmement difficile de préparer un verre complètement exempt de défauts. Les défauts les plus importants sont les suivants : les cordes, les filandres, les larmes ou gouttes, les pierres, les bulles et les nœuds ou nodules. Les *cordes* sont une conséquence du défaut d'homogénéité du verre, provenant de ce que les combinaisons qui se sont formées pendant la fusion ne se sont pas dissoutes réciproquement ou qu'après avoir été mélangées, elles se sont séparées sous l'influence d'un abaissement de température du four. Les objets vus à travers un verre portant des cordes paraissent contournés. On trouvera rarement de grands morceaux de verre qui soient complètement exempts de ce défaut, que l'on rencontre surtout fréquemment dans les verres d'un poids spécifique élevé, dans le verre de plomb notamment. Aux cordes se rattachent les *filandres*, qui proviennent de la vitrification de l'argile, et se distinguent par une couleur verte; elles rendent le verre très-fragile, parce que le silicate d'aluminium possède un autre coefficient de dilatation que les verres de calcium et de sodium. Sous le nom de *larmes* ou de *gouttes*, on désigne également des particules de verre d'argile, qui s'est formé par la vitrification de l'argile du four de fusion sous l'influence des alcalis volatilisés et qui de la voûte du four est tombé dans les creusets. Les verres qui renferment des larmes ne peuvent pas être employés. Les petites *bulles* qui se trouvent très-fréquemment dans la masse de verre indiquent que le verre n'est pas suffisamment affiné, et que pendant l'affinage il n'était pas assez fluide. De grosses bulles peuvent aussi se former lorsque la masse de verre est cueillie maladroitement avec la canne. Enfin les *nœuds*, un des défauts les plus fréquents du verre, peuvent se produire de différentes manières, si par exemple des grains de sable non dissous sont contenus dans la masse de verre, des nœuds peuvent se former par la réunion de plusieurs de ces grains; il en est de même avec le fiel de verre (sulfates ou chlorures alcalins), qui donne naissance dans la masse de verre à des formes semblables à des flocons de neige. Une troisième espèce de nœuds (nommée *pierres*) est produite par des fragments du four ou des creusets, qui sont détachés par les outils du verrier et qui sont tombés par hasard dans la masse de verre. Enfin la masse peut aussi devenir *nébuleuse* par suite d'une dévitrification partielle, ce qui nuit beaucoup au travail. Le plus grand défaut est une altération trop facile, que l'on reconnaît à ce que la surface du verre devient mate et irisée; ce défaut est la conséquence d'une composition défectueuse, principalement d'un grand excès de fondants.

**Classification des verres** d'après leur composition, leur fabrication et leur destination. — On partage les verres d'après leur composition, leur mode de fabrication et leur destination de la manière suivante :

## I. — VERRES EXEMPTS DE PLOMB.

A. *Verre en tables.*

- |   |  |  |
|---|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>a. Verre à vitres.</li> <li>α. Verre en manchons.</li> <li>β. Verre à boudines.</li> </ul> |  | <ul style="list-style-type: none"> <li>b. Verre à glaces.</li> <li>α. Verre à glaces soufflé.</li> <li>β. Verre à glaces coulé.</li> </ul> |
|---|--|--|

B. *Verre creux.*

- |  |  |  |
|--|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>a. Verre à bouteilles ordinaire.</li> <li>b. Verre pour fioles à médecine et verre pour la parfumerie.</li> <li>c. Gobeletterie (verres à boire, coupes de</li> </ul> |  | <ul style="list-style-type: none"> <li>verre, carafes, etc.).</li> <li>d. Tubes pour conduire l'eau et tubes à gaz.</li> <li>e. Ballons de verre, cornues, etc.</li> </ul> |
|--|--|--|

C. *Verre moulé.*D. *Verre soluble.*

## II. — VERRES CONTENANT DU PLOMB.

- |   |  |   |
|---|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>A. Cristal.</li> <li>B. Verre pour l'optique.</li> </ul> |  | <ul style="list-style-type: none"> <li>C. Émail.</li> <li>D. Strass.</li> </ul> |
|---|--|---|

## III. — VERRE COLORÉ ET PEINTURE SUR VERRE.

## IV. — VERRE OPALE, VERRE INCRUSTÉ, MILLEFIORI, PERLES DE VERRE ET GRAVURE SUR VERRE.

## VERRES SANS PLOMB.

*Verre en tables.*

**Verre à vitres.** — La masse de verre fondue dans les creusets des fours de fusion est transformée soit en *verre en tables* (verre à vitres, verre à glaces), soit en *verre creux*. Le verre en tables, ainsi désigné parce qu'il est préparé sous forme de plaques plus ou moins grandes, employées principalement comme carreaux de vitre, est un verre ayant la composition du verre à bouteille ordinaire ou bien un verre plus fin avec une couleur blanche. Ce dernier ne s'emploie que pour les carreaux épais ou de grandes dimensions, le premier sert pour le verre à vitres mince ordinaire, parce que dans ce cas la couleur blanche offre moins d'importance. Pour le verre à vitres ordinaire la préparation à bas prix de la composition est un point essentiel. C'est pourquoi on emploie des matières brutes non purifiées, comme la potasse et la soude brutes, la cendre de bois, les incrustations des salines (voyez page 296), le sel de Glauber, le sable ordinaire et des débris de verre.

En général on peut admettre que dans la plupart des verreries on prépare maintenant le verre à vitres ou verre en tables en fondant ensemble 100 parties de sable, 30 à 40 parties de carbonate de sodium purifié et calciné et 30 à 40 parties de carbonate de calcium. Au lieu du carbonate de sodium on se sert aussi d'une quantité équivalente de sel de Glauber et l'on ajoute dans ce cas (comme il a été dit page 495) la quantité néces-

saire de poudre de charbon. *Benrath* (1869) a trouvé dans différentes espèces de verres en tables la composition suivante :

Acide silicique.....	70,71	71,56	73,11
Soude.....	13,25	12,97	13,00
Chaux.....	13,58	13,27	13,24
Alumine et oxyde de fer.....	1,92	1,29	0,83
	90,46	99,09	100,18

**Outils du verrier.** — Les principaux outils dont se servent les verriers pour la préparation du verre en tables et du verre creux sont les suivants :

*a.* La *canne* (fig. 164) est un tube de fer forgé long de 1 m. 50 à 1 m. 80, et



Fig. 164.

dont le diamètre est égal extérieurement à 3 ou 4 centimètres, et intérieurement à 1 centimètre ; *a* est l'embouchure, qui doit être parfaitement polie, afin que l'instrument puisse être facilement tourné entre les lèvres. Le manchon de bois *c*, long de 30 à 50 centimètres, préserve la main de l'ouvrier contre la chaleur. *b* est l'extrémité sur laquelle on cueille le verre.

*b.* Les *pontils* sont des tiges de fer de 1 mètre à 1 m. 30 de long et de la grosseur du doigt, qui servent pour prendre les objets détachés de la canne. On dépose sur la pointe de la tige un peu de verre, on appuie ensuite celui-ci à l'endroit convenable et l'objet adhère immédiatement. On se sert en outre de cette tige pour transporter les objets soufflés dans le four à recuire. Dernièrement on a cherché à remplacer le pontil pour certains usages par des pinces. *c.* le *mabre* (fig. 165 et 166) est un mor-

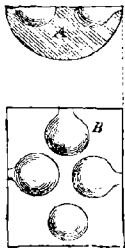


Fig. 165.

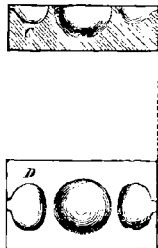


Fig. 166.

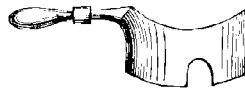


Fig. 167.



Fig. 168.

ceau de bois, qui est muni de cavités hémisphériques et qui sert pour arrondir la masse vitreuse adhérente à la canne. Il est maintenu toujours humide. Les mabres sont souvent en fonte, en laiton ou en grès poli. *d.* le *râcloir* (fig. 167) est une lame de tôle portant une entaille demi-circulaire, qui sert pour amener la masse de verre aussi près que possible de l'extrémité de la canne, de manière à ce qu'elle adhère par un col à la masse de verre proprement dite. *e.* les *ciseaux* (fig. 168) sont employés

pour percer des trous dans le verre chaud et pour agrandir ces trous en coupant du verre tout autour.

On emploie en outre, pour donner plus facilement aux objets de verre la forme que l'on désire, des moules de deux ou plusieurs pièces en bois, en argile ou en laiton.

La transformation de la masse de verre affiné en verre en tables s'effectue de deux manières différentes, soit par *fabrication du verre à boudines*, soit par *fabrication du verre en manchons*.

**Verre à boudines.** — Le verre à boudines (appelé en Angleterre *crown-glass* ou *verre en couronne*, en Allemagne *Mondglas* ou *verre lune*), est la plus ancienne espèce de verre à vitres, et il tire son nom allemand de la forme sous laquelle il se rencontre dans le commerce. Le produit de la fabrication du verre à boudines est un grand disque dont l'épaisseur augmente de la périphérie au centre, de telle façon que dans le milieu et dans la portion qui entoure immédiatement celui-ci, sur une largeur de 18 centimètres, il se trouve un bouton ou ombilic (appelé *œil-de-bœuf*), qui peut servir à faire des carreaux de vitres. C'est pourquoi on coupe autour du bouton des segments qui sont plus petits que le demi-disque et qui ressemblent à la demi-lune. En outre par suite de sa grande minceur le verre à boudines se distingue du verre en manchons par un plus bel éclat, qui s'observe également sur les deux faces, et par une surface beaucoup plus plane, parce que pour cette espèce de verre on ne pratique pas l'étendage, comme cela a lieu dans la fabrication du verre en manchons, opération sous l'influence de laquelle la surface supérieure de ce dernier verre prend souvent un aspect ondulé. Le verre à boudines a cependant ses inconvénients : on ne peut pas dans ce verre couper des carreaux de toutes grandeurs, parce que dans un disque de verre à boudines de la plus grande dimension (de 1 m. 90 à 2 mètres), on peut tout au plus trouver une plaque carrée de 66 centimètres; en outre à cause des œils-de-bœuf qui se trouvent dans le milieu et du bord convexe des segments, le verre à boudines donne beaucoup plus de déchets que le verre en manchons.

**Fabrication du verre à boudines.** — Pour la fabrication du verre à boudines, il faut *trois* ouvriers : le premier, l'*aide* ou *gamin*, ne fait que prendre de la masse de verre avec la canne et en quantité suffisante pour la confection d'un disque; il passe ensuite la canne au deuxième ouvrier, le *souffleur*. Celui-ci travaille le verre, jusqu'à ce qu'il soit transformé en une sphère volumineuse, qui maintenant passe dans les mains du troisième ouvrier, le *finisseur*, qui ouvre la sphère et forme le disque. Le travail lui-même s'effectue de la manière suivante : l'aide saisit la canne chauffée, la plonge dans le creuset et la tourne continuellement, jusqu'à ce que la masse de verre se soit fixée autour du nez de la canne (6, fig. 164), puis il la retire du four. Il s'approche alors du mabre, place la canne horizontalement et fait rouler sur celui-ci à droite et à gauche la masse de verre sphérique qui adhère à la canne, jusqu'à ce qu'elle ait pris une forme

presque cylindrique. En même temps il souffle un peu dans le tube, de manière à ce qu'il se produise en avant du nez de la canne une cavité longue d'environ 3 centimètres, qui a pour objet principal d'empêcher que l'orifice de la canne ne vienne à se boucher. L'aide plonge de nouveau la canne dans le creuset, fait rouler encore la masse vitreuse sur le mabre, et il plonge une troisième fois la canne dans le verre en fusion, puis une quatrième et une cinquième fois. Le nombre de fois que l'on doit plonger la canne dans le creuset dépend de la grandeur du disque que l'on veut préparer. Le poids de la masse de verre prise au bout de la canne s'élève à 5 ou 7 kilogr. Lors de la dernière prise, la canne n'est pas plongée aussi profondément dans la masse que précédemment, afin que le verre cueilli en dernier lieu se fixe plus en avant que vers le nez de la canne, d'où il résulte qu'il a une tendance à s'éloigner de celle-ci, ce qui doit arriver par la suite. Le souffleur en soufflant, balançant et chauffant de nouveau la masse, lui donne la forme d'un sphéroïde. Lorsque le sphéroïde s'est un peu refroidi, il le pousse dans le four par l'embrasure qui se trouve au-dessus du creuset, il pose le tube de la canne sur une fourche en fer placée vis-à-vis de l'embrasure, et il tourne la canne et le sphéroïde avec une grande rapidité. A mesure que la masse de verre se ramollit, le souffleur tourne la canne plus fortement; par l'action de la force centrifuge, la forme sphérique s'efface et le côté qui regarde le feu s'aplatit, tandis que le contour de la sphère augmente considérablement. Le finisseur retire maintenant la canne du four, il la pose horizontalement sur la fourche de fer et il fixe au milieu de la surface plane de la masse un pontil plongé préalablement dans du verre mou, puis, avec une goutte d'eau froide, il détache le col du sphéroïde de la canne. Le sphéroïde ainsi ouvert et fixé au pontil par son côté aplati est apporté devant le grand ouvrage du four et soumis à une rotation rapide. Maintenant ce qu'il y a de plus important, c'est de ramollir seulement l'ouverture de la portion qui l'environne, mais non la partie postérieure, qui est déjà plane. Sous l'influence du mouvement de rotation que le pontil communique au sphéroïde, l'ouverture de celui-ci s'élargit, jusqu'à ce que enfin la portion qui entourait l'ouverture arrive à se trouver dans le même plan que le fond et forme ainsi un disque plan d'environ 1 m. 60 de diamètre. La rotation du disque doit être continuée jusqu'à sa solidification. Lorsque le disque s'est un peu refroidi, il est placé sur du sable sec et détaché du pontil. A l'aide d'une fourche de fer on porte les disques dans un four à recuire, on les dépose avec précaution sur leur bord et en les inclinant contre le mur ou contre des tiges de fer, de manière à ce que 150 ou 200 disques puissent trouver place dans le four. Dans les disques terminés on coupe des demi-lunes et les morceaux du centre; on emploie ces derniers en œils-de-bœuf pour les réverbères et les lanternes de voiture.

**Verre en manchons.** — Le verre en manchons s'obtient en fendant un cylindre de verre ou un manchon et en étendant le manchon ouvert de manière à le transformer en une surface plane, ou table de verre. C'est



de cet état primitif du verre que vient le nom de *verre en manchons*. Mais comme les manchons étendus forment des tables, on le nomme aussi *verre en tables*. Bien que; au fond, les expressions de verre en manchons et de verre en tables indiquent la même chose, on fait cependant en général une différence entre les deux espèces de verres et l'on nomme *verre en manchons* le verre en table ordinaire et *verre en tables* le verre en table plus fin (verre superfin). Pour le verre en manchons, c'est la hauteur du cylindre qui est la plus grande dimension, et pour le verre en tables c'est la circonférence.

La préparation des cylindres est un des problèmes les plus difficiles de la fabrication du verre. La confection du verre en manchons comprend les deux opérations principales suivantes :

- 1° Le soufflage des manchons ou cylindres ;
- 2° L'étendage de ceux-ci.

Lorsque la masse de verre contenue dans le creuset est bien affinée et qu'elle a acquis le degré de consistance convenable pour être travaillée, l'ouvrier chauffe le nez de sa canne, à l'aide de laquelle il cueille ensuite un peu de la masse de verre et il tourne la canne appuyée horizontalement sur une fourche (support de la canne), jusqu'à ce que le verre ne soit plus assez liquide pour se détacher de l'instrument. Pendant ce temps on souffle un peu dans le tube, afin de produire une petite cavité et que l'orifice du tube ne se bouche pas. L'ouvrier cueille ensuite une deuxième fois de la masse de verre et il laisse refroidir un peu le verre, puis il en prend une troisième fois, une quatrième fois, etc., jusqu'à ce qu'il se trouve à l'extrémité de la canne la quantité de verre suffisante pour la confection d'un manchon. Après la dernière prise, on arrondit la masse de verre sur le mabre en faisant tourner la canne, de telle sorte que maintenant elle a la forme représentée par *a* (fig. 169).

Il importe maintenant d'élargir la petite cavité qui se trouve devant l'orifice de la canne, de telle sorte que la partie de la masse de verre adhérente à la canne prenne la forme d'un col de bouteille, dont la portion inférieure, à laquelle tient encore la masse vitreuse, acquiert la largeur du manchon, afin que, par conséquent, en chauffant et en soufflant cette masse, la partie adhérente à la canne restant froide, le manchon lui-même se forme peu à peu. Dans ce but l'ouvrier porte le verre *b* dans la cavité du mabre remplie avec de l'eau et le fait tourner dans cette cavité en soufflant fortement. Si maintenant on tire un peu en haut la canne, on forme le col du cylindre, qui a déjà la largeur nécessaire. Par cette opération la masse de verre prend la forme *c* et enfin la forme de *d*.

Aussitôt que le verre est un peu solidifié, l'ouvrier introduit la canne avec la masse de verre dans l'ouvreau et il la tourne sans interruption aussi rapidement que possible, afin que le verre n'ait pas le temps de fléchir ni d'un côté ni de l'autre ; et il a soin que le col, qui doit conserver la rigidité nécessaire pour porter la masse qui se trouve en avant, soit placé en dehors de l'ouvreau, afin qu'il ne ressentent que faiblement l'ac-

tion de la chaleur. Dès que le verre a été chauffé convenablement, l'ouvrier retire la canne de l'ouvreau, il la relève rapidement dans une position verticale dans l'espace qui se trouve entre deux des tréteaux où se placent les ouvriers, puis il souffle la masse en lui imprimant un mouvement

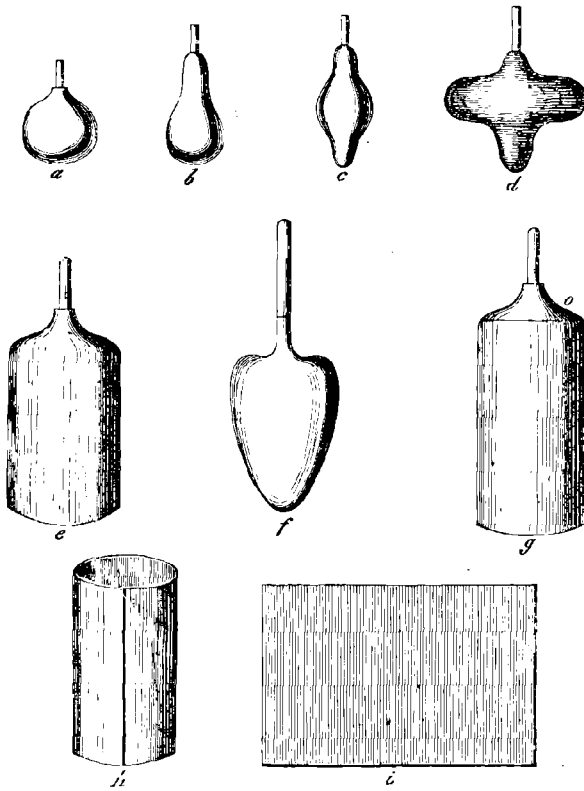


Fig. 169.

pendulaire. Il se produit alors un cylindre creux *e*, muni d'un col à sa partie supérieure et fermé en bas par une demi-sphère. Il est maintenant nécessaire d'*ouvrir* le cylindre. Dans ce but l'ouvrier souffle fortement dans la canne, il bouche l'embouchure de celle-ci avec le pouce, de manière à ce que l'air insufflé ne puisse pas se dégager, puis il introduit la partie antérieure du cylindre dans le four. L'air inclus se dilate et donne naissance à l'extrémité antérieure du cylindre à une vésicule mince, qui finit par se rompre en donnant lieu à une petite explosion, tandis que les bords ainsi produits fondent immédiatement. L'ouvrier tourne rapidement la canne placée horizontalement et l'ouverture s'élargit par l'action de la force centrifuge jusqu'à ce qu'elle ait acquis la largeur du cylindre *g*.

Lorsque le verre est suffisamment solidifié, on le pose sur une fourche,

un aide introduit dans le manchon une tige de bois, le faiseur de manchons laisse tomber une goutte d'eau sur le verre qui adhère à l'orifice de la canne et il frappe sur celle-ci, le manchon se détache de la canne

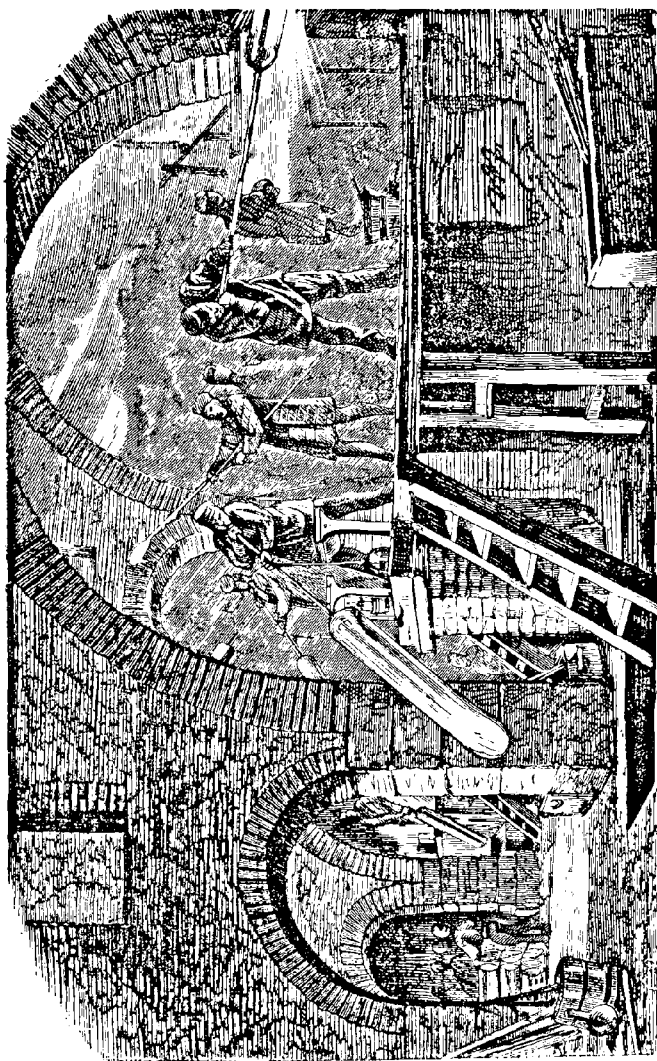


Fig. 170.

et reste suspendu à la tige de bois tenue par l'aide. Les manchons de verre très-mince n'ont besoin d'aucun recuit. C'est pourquoi ils sont simplement déposés sur un chevalet où on les abandonne jusqu'à refroidissement. Au contraire, les manchons de verre plus épais sont introduits

dans des creusets particuliers pour y être recuits et ne sont déposés sur le chevalet qu'après le refroidissement. (La figure 170 représente l'intérieur d'un atelier de soufflage du verre en manchons.)

Pour transformer le manchon en un cylindre, il faut avant tout détacher le col (le *chapiteau* ou la *calotte o*). Dans ce but on enroule autour de la base de la calotte un fil de verre très-chaud et, après avoir enlevé celui-ci, on laisse tomber une goutte d'eau, ou bien on appuie le manchon par la portion où doit se faire la rupture sur un morceau de fer (*fer à détacher*, fig. 171), recourbé et chauffé au rouge et l'on touche la ligne chauffée avec un doigt humide; la calotte se détache immédiatement suivant cette direction et elle est de nouveau fondue. Pour *ouvrir* ou *fendre* le cylindre, on se sert du *fer à fendre*; pour cela, la pointe de l'instrument étant chauffée au rouge, l'ouvrier la promène plusieurs fois d'un bout à l'autre du cylindre et intérieurement en suivant une ligne droite, ce qui

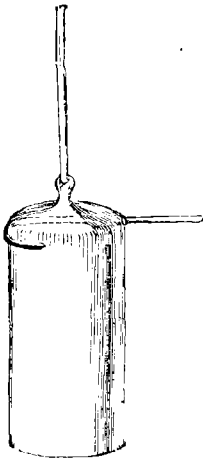


Fig. 171.

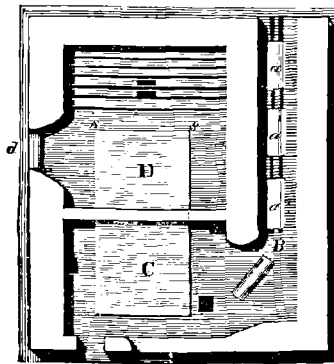


Fig. 172.

échauffe le verre dans toute la longueur de la ligne. Si l'extrémité de cette ligne est entamée avec une pierre pointue et ensuite humectée, le cylindre se fend d'un bout à l'autre suivant la direction de cette ligne.

Lorsqu'on a terminé un grand nombre de cylindres ouverts, on souffle en général pendant trois jours, on procède à l'*étendage* de ceux-ci dans le *four à étendre*, qui est en communication immédiate avec un four à recuire. La figure 172 montre le plan des deux fours à la hauteur de la sole, du four à étendre C et du four à recuire D, qui sont représentés en coupe verticale par la figure 173. Les manchons ouverts *a, a* sont poussés sur deux coulisses dans le canal B; par ce canal une partie du gaz de la combustion se dégage et chauffe les cylindres les plus antérieurs presque jusqu'au ramollissement. La partie la plus importante du four à étendre est le *lagre* C (plaque à étendre), qui est fait avec de l'argile réfractaire

et du ciment cuit et parfaitement aplani. Une plaque semblable D se trouve dans le four à recuire. Pour empêcher l'adhérence de la table au lagre, l'étendeur projette dans la flamme un peu de plâtre en poudre

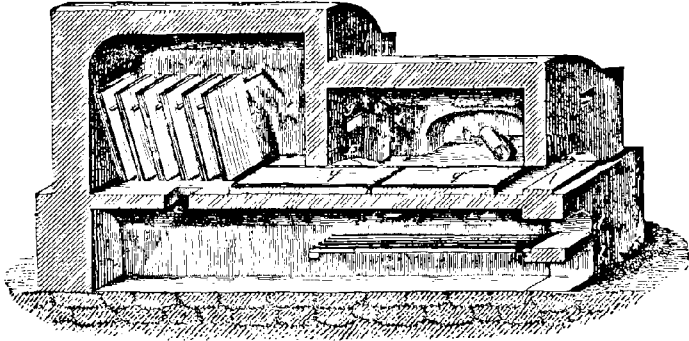


Fig. 173.

fine ou bien de la chaux délitée, lesquels corps sont entraînés dans le four par le tirage et viennent ainsi tomber en poussière sur la plaque. L'ouvrier place maintenant un manchon sur le lagre, il prend une règle de bois et la promène plusieurs fois à droite et à gauche sur les deux côtés du manchon, jusqu'à ce que celui-ci soit transformé en une table de verre (fig. 174). La table de verre est ensuite complètement aplani au

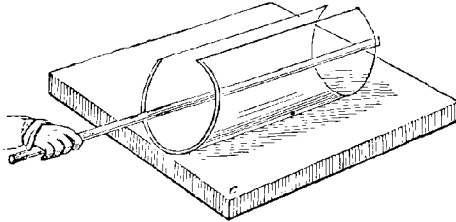


Fig. 174.

moyen d'un rabot en bois ou polissoir. L'ouvrier pousse maintenant la table sur le prolongement du lagre dans le four à recuire, où il l'abandonne jusqu'à solidification. Un autre ouvrier, qui se tient devant l'ouverture *d* du four à recuire, saisit la table de verre refroidie avec une fourche et la place perpendiculairement. Lorsque 30 ou 40 tables ont été placées l'une contre l'autre le long de la paroi du four, l'ouvrier pousse dans le four une barre de fer *ss*, puis il appuie les tables sur cette barre, etc., jusqu'à ce que le four soit plein. Les ouvertures des fours à étendre et à recuire sont maintenant bouchées et le four est abandonné à un refroidissement lent ; au bout de 4 ou 5 jours les tables de verre sont retirées du four à recuire, puis triées et emballées.

**Verre à glaces.** — Le *verre à glaces*<sup>1</sup> est soufflé ou coulé. La fabrication du verre à glaces *soufflé* a une grande analogie avec la confection du verre en tables, et dans beaucoup d'usines elle se fait concurremment avec cette dernière. Les matériaux sont en majeure partie les mêmes que ceux qui sont employés pour le verre blanc fin ; seulement ils doivent être d'une grande pureté et ils ont pour cette raison besoin d'être préparés et purifiés avec soin. Le soufflage du verre à glaces s'effectue à l'aide des mêmes outils que ceux qui servent pour le verre en tables. Les manchons de verre obtenus sont aussi fendus, étendus dans le four et recuits dans le four à recuire. Le poids de la masse de verre que le souffleur prend avec la canne s'élève à 22 kilogr. 500, avec lesquels on obtient une table de 1 m. 50 de long et 1 m. à 1 m. 10 de large pour une épaisseur de 10 à 11 millimètres. La transformation de la table de verre en glace s'effectue par étamage exactement comme pour les glaces coulées. L'espèce de verre employée pour les *glaces coulées* est un verre de sodium et de calcium exempt de plomb préparé avec les matériaux les plus purs. Le verre de potassium et de calcium est, il est vrai, de beaucoup supérieur à celui fabriqué avec la soude aussi bien en ce qui concerne le manque de coloration que l'éclat ; mais on ne pourrait obtenir les avantages d'un tel verre qu'à un prix très-élevé. En Angleterre, en Belgique et en Allemagne les matières brutes du verre à glaces fondu sont du sable, de la pierre calcaire, du carbonate ou du sulfate de sodium.

*Benrath* (1869) a trouvé dans le verre à glaces anglais ( $\alpha$ ) et dans celui d'Aix-la-Chapelle ( $\beta$ ) :

<sup>1</sup> Les énormes progrès accomplis depuis dix ou vingt ans dans la fabrication du verre se sont fait surtout sentir sur la préparation du verre à glaces. Le verre à glaces est devenu moins cher et par suite d'un emploi plus général. Le verre à glaces qui, il n'y a encore que peu d'années, était considéré comme un article de luxe, est aujourd'hui fréquemment employé sous forme de verre brut pour le vitrage des ateliers, des usines, des magasins, des serres, pour couvrir les cages d'escalier, les passages et les gares, et en général dans tous les lieux pour lesquels un éclairage latéral n'est pas possible. A l'état poli, mais non étamé, son emploi pour les vues dérobées est devenu tout à fait extraordinaire, et il est aussi de plus en plus employé pour les fenêtres ordinaires, depuis que ses avantages au point de vue de l'effet lumineux, de l'élégance, et de la manière dont il se comporte en présence de la chaleur rayonnante l'ont fait préférer au verre à vitres soufflé ordinaire, malgré son prix beaucoup plus élevé. Dans le jury chargé de l'examen de la verrerie à l'Exposition internationale de Paris (1867), on émit l'opinion qu'avant dix ans le verre à glaces remplacerait le verre à vitres ordinaire dans les habitations des classes aisées. On reconnaît généralement que le verre à glaces étamé constitue l'ornement de chambre le plus beau et relativement le moins cher. Les compagnies récemment créées, qui assurent contre la cassure pour une somme peu considérable les carreaux de glace lorsqu'ils sont placés, jouent un rôle important dans l'emploi général des plaques de verre à glaces, ce qui vient puissamment en aide à la fabrication et aux applications de cette espèce de verre. En outre, en France et en Angleterre, on a une habitude, qui tous les jours se répand de plus en plus et qui mériterait d'être imitée en Allemagne, habitude qui consiste à mettre au nombre des immeubles d'une habitation les grandes glaces qui se fixent au mur et pour lesquelles le propriétaire reçoit du locataire une bonification correspondante. L'emploi des plaques de verre brut, épaisses de 3 à 5 centimètres, pour le pavage des vestibules et des trottoirs en vue d'éclairer des espaces souterrains, dans les teintureries, pour des vases à fermentation dans les distilleries et les brasseries, se répand de plus en plus.

	( $\alpha$ )	( $\beta$ )
Poids spécifique.....	2,448	2,456
Silice.....	76,30	78,75
Soude.....	16,55	13,00
Chaux.....	6,50	6,50
Alumine et oxyde de fer.....	0,65	1,75
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

**Fabrication des glaces coulées.** — La description suivante de la fabrication des glaces coulées est donnée d'après le procédé que l'on emploie à Saint-Gobain et à Ravenhead.

La fabrication comprend :

I. La fusion et l'affinage ;

II. Le coulage et le recuit ;

III. Le polissage qui comprend :  $\left\{ \begin{array}{l} \alpha \text{ le dégrossissage,} \\ \beta \text{ le savonnage,} \\ \gamma \text{ le polissage proprement dit ;} \end{array} \right.$

IV. L'étamage.

**I. Fusion et affinage.** — Les creusets de fusion et les cuvettes d'affinage sont de formes et de grandeurs très-différentes. Les premiers sont des cônes tronqués à section circulaire et terminés supérieurement par un chapiteau ou calotte. Le chapiteau ou calotte, voûte sphéroïdale ne faisant qu'une seule pièce avec le creuset, est muni à sa base de trois ouvertures semblables à des fenêtres et séparées l'une de l'autre par un arc de 120°. Les *cuvettes à affinage* sont beaucoup plus petites et plus basses, elles ont la forme de boîtes quadrangulaires et elles sont munies dans le milieu de leur hauteur d'une rainure pour les saisir avec la tenaille à creusets. Le chauffage exige une espèce de houille à très-longue flamme et en gros morceaux. Les creusets de fusion et les cuvettes à affinage ne sont pas placés les uns à côté des autres dans le même four, mais on les chauffe séparément dans deux fours particuliers. Les cuvettes sont ouvertes et contiennent la masse de verre qui est exactement nécessaire pour le coulage d'une glace. Comme pour le coulage elles doivent être retirées deux fois par jour du four, il se trouve au-dessous de l'ouvreau du four une tonnelle de la grandeur de la cuvette, qui descend jusque sur le sol de l'usine et par conséquent aussi intérieurement jusque sur la banquette. Lorsque la composition est fondue, ce qui exige de 16 à 18 heures, la masse est transvasée des creusets dans les cuvettes à affinage. On se sert pour cela de grandes cuillers de cuivre, qui sont fixées à un long manche et qui sont servies par trois hommes. L'affinage dure environ 6 heures, de telle sorte que, à Ravenhead, où l'on suit un double système de fusion, d'affinage et de coulage, on peut chaque jour couler deux fois, le matin et le soir. Pendant l'affinage les bulles produites dans la masse par le transvasement disparaissent et l'excès de soude se volatilise.

**II. Coulage et recuit.** — Lorsque la fusion et l'affinage sont effectués,

on examine si le verre a les qualités nécessaires pour pouvoir être coulé. Dans ce but on introduit l'extrémité d'une baguette de fer dans les creusets et l'on retire un échantillon de la masse vitreuse ; si l'échantillon ainsi recueilli file d'abord et prend ensuite par son propre poids la forme d'une poire, on en conclut que la masse a acquis le degré de consistance nécessaire pour le coulage. La cuvette est alors retirée du four au moyen d'une grue et poussée ainsi suspendue en l'air vers la *table à couler*, qui, portée par des roues, roule sur des rails, placés parallèlement aux ouvreaux du four à recuire. Le moule, dans lequel sont coulées les tables de verre, est une *plaque métallique* massive (fig. 175).

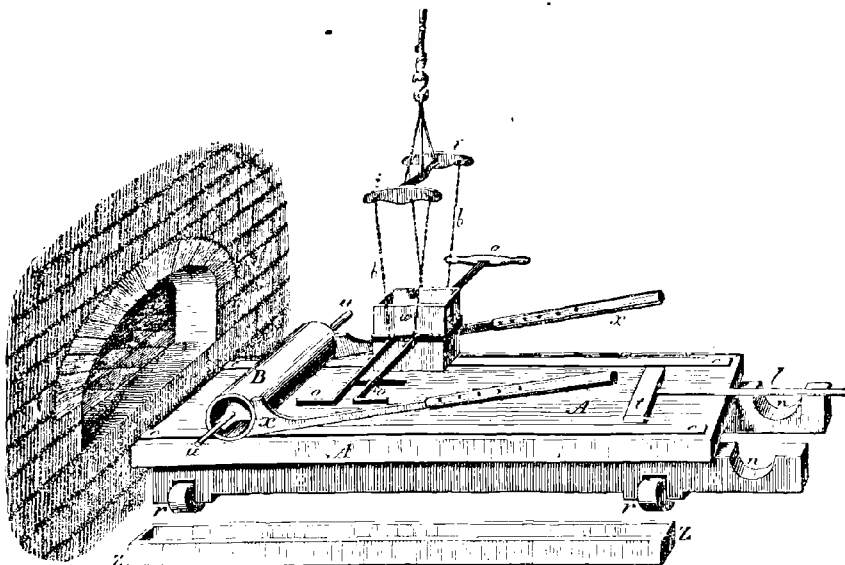


Fig. 175.

Dans les glacières françaises les plaques sont d'un seul morceau de cuivre ou de bronze parfaitement plan et poli, d'une longueur de 4 mètres sur 2 m. 25 de largeur et 12 à 18 centimètres d'épaisseur, afin qu'il ne soit pas déformé par la chaleur (à Saint-Gobain on a une plaque qui pèse 25,000 à 27,500 kilogr. et qui a coûté 100,000 francs). En Angleterre, la table à couler est en fonte, elle a 25 centimètres d'épaisseur, elle est aplanie au moyen de la machine à raboter et suffisamment grande pour que l'on puisse couler des glaces de 5 mètres de long et de 2<sup>m</sup>,80 de large environ. Comme la masse de verre est versée sur la plaque et qu'elle est étendue sur celle-ci au moyen d'un cylindre d'un poids considérable et également en bronze ou en fonte, le verre se solidifierait si la plaque était froide et ne pourrait pas être soumis à ce traitement. C'est pourquoi il est nécessaire de chauffer la plaque ; celle-ci est ordinairement placée à 80 cen-



timètres au-dessus du sol de l'usine. L'épaisseur de la glace est déterminée par des tringles ou règles de cuivre, qui sont aussi longues que la table. Leur épaisseur est d'au moins 8 millimètres et elle augmente avec la surface de la glace. Ces tringles sont posées sur la table au moment du coulage, leur écartement détermine la largeur et la longueur de la glace. Le *cylindre* qui sert pour étaler la masse de verre sur la table est en bronze ou en fonte ; il est creux ou massif, parfaitement tourné et d'un poids de 250 à 300 kilogr. Tant qu'il n'est pas en activité, il repose sur un support particulier, qui se trouve à la hauteur de la plaque et il est appuyé contre celle-ci. La grue nécessaire pour le manèvement de la cuvette rouge est mobile sur une poulie et elle peut être fixée devant chaque four à recuire à la place convenable au moyen d'un crochet et d'un anneau fixé dans le mur. Pour manœuvrer la table à couler, la cuvette et la grue, en un mot pour effectuer un coulage, il faut 5 hommes. L'opération comprend :

a. Extraction de la cuvette du four et son transport au-dessus de la table à couler ;

b. Nettoyage de la table et de la cuvette ;

c. Coulage proprement dit et introduction dans le four à recuire.

Lorsque la tuile d'ouvreau du four de fusion a été enlevée, la cuvette est retirée de la banquette avec des pinces et soulevée, et un ouvrier passe par-dessous une grande pelle montée sur roues. La cuvette rouge-blanc et libre sur la pelle est entraînée vers la table à couler. Celle-ci est balayée, la masse de verre contenue dans la cuvette est écrémée ; la cuvette est nettoyée sur toute sa surface et après quelques oscillations on la fait basculer, et le contenu déjà assez consistant est vidé immédiatement devant le cylindre, qui au même instant se met en mouvement. Avant que le verre soit refroidi, le dernier bord formé de la plaque de verre est recourbé sur une hauteur de 5 à 6 centimètres contre un morceau de fer carré placé en manière de règle. Ce bord recourbé sert de point d'appui pour une tige de fer à l'aide de laquelle on pousse dans le four à recuire la plaque de verre qui pendant ce temps s'est solidifiée. Comme la table à couler avait été immédiatement avant le coulage amenée devant l'ouverture du four à recuire, la plaque de verre se trouve tout près de celui-ci et forme une sorte de continuation avec la sole du four, sur laquelle on a répandu du sable fin ; la plaque de verre peut par conséquent être commodément poussée dans le four et sans que l'on ait à craindre de la voir se plier. Pendant ce temps on retire du four de fusion une autre cuvette qui arrive près de la table à couler au moment où la plaque de verre est poussée dans le four à recuire. Chaque four à recuire a deux foyers et peut contenir trois tables de verre. Ils doivent être chauffés exactement à la température de la plaque qui vient d'être coulée. Aussitôt que les trois plaques se trouvent dans le four, on bouche avec soin toutes les ouvertures et l'on abandonne le verre pendant quelques jours au refroidissement spontané. La plaque de verre refroidie est apportée du four à re-

cuire dans l'atelier d'équarrissage sur une table recouverte de drap, sur laquelle on enlève immédiatement les bords irréguliers avec la règle et le diamant. Les fentes et les fissures superficielles, les bulles et grains de sable sont marqués à la craie rouge ou blanche et l'on coupe des plaques dont la grandeur dépend de l'étendue des surfaces exemptes de défauts.

III. **Polissage.** — Les glaces équarries sont assez planes et lisses du côté inférieur, qui se trouvait en contact avec la table à couler; le côté supérieur sur lequel le cylindre a passé présente au contraire constamment des ondulations, c'est pourquoi les glaces doivent être polies des deux côtés. Pour effectuer le *dégrossissage*, on scelle au moyen du plâtre sur une table de bois ou de pierre (*table à dégrossir*) une grande plaque de verre (*glace inférieure, glace de la table*), et d'un autre côté on fixe une autre plaque plus petite (*glace du moellon, glace supérieure*) à une boîte chargée avec des poids. Cette dernière est ensuite posée sur la première de manière à ce que les deux faces des plaques de verre soient en contact; on répand un peu de sable lévigé entre les deux faces, on fait arriver de l'eau goutte à goutte et au moyen d'une machine on fait mouvoir dans tous les sens la plaque supérieure sur l'inférieure. Lorsque le dégrossissage a atteint les points les plus bas et que par suite la surface supérieure est au moins devenue plane tout en conservant sa rudesse, la plaque de verre doit être retournée pour que sa face inférieure puisse à son tour être dégrossie. Le *douci* a pour but de donner à la face supérieure cette extrême finesse de grain, sans laquelle le polissage serait impossible; cette opération doit être faite avec tant de soin qu'elle ne peut être pratiquée convenablement qu'à l'aide de la main. Pour le *polissage* des plaques de verre doucies on emploie au contraire des machines; dans cette opération les glaces, de même que les froitoirs, sont mis en mouvement et dans des directions qui sont perpendiculaires l'une à l'autre. Un mouvement analogue de va-et-vient suivant la largeur a été communiqué aux froitoirs. Un froitoir consiste en une auge étroite aussi longue que la table à polir est large et qui est destinée à recevoir les poids qui doivent régler la pression. A la face inférieure de l'auge se trouvent des coussinets de cuir rembourrés, qui peuvent tourner autour de leur centre par lequel ils sont fixés. On polit avec du colcothar (rouge anglais) et un peu d'eau. Par le polissage les plaques de verre perdent en moyenne la moitié de leur épaisseur, et par suite aussi la moitié de leur poids. Si une glacerie produit chaque année 400,000 pieds carrés de plaques de verre, qui pèsent environ 800,000 kilogr., il se perd 400,000 kilogr. de verre avec au moins 65,000 kilogr. de soude représentant 135,000 kilogr. de carbonate de sodium calciné et une valeur en argent de 32,500 francs environ. En mettant en œuvre cette masse de verre perdue de 400,000 kilogr., qui s'ajoute aux frais de fusion, de coulage et de polissage, le prix des glaces pourrait s'abaisser à un degré, qui augmenterait considérablement le débit et exercerait surtout l'influence la plus favorable

sur la fabrication. Malgré cela cette matière précieuse est rejetée avec les boues provenant du polissage. \*

IV. **Étamage.** — Après le polissage les tables de verre qui sont destinées à faire des *glaces* sont *étamées*, c'est-à-dire munies d'un amalgame d'étain, afin que les rayons lumineux, qui, il est vrai, sont déjà réfléchis en partie par la face antérieure polie du verre, éprouvent une réflexion aussi complète que possible. Le *mercure* qui sert pour l'étamage des glaces doit être de la plus grande pureté. L'étain est employé à l'état d'*étain en feuilles*; les feuilles d'étain doivent être faites avec l'étain le plus pur et leur couleur doit se rapprocher de celle de l'argent poli; elles doivent être tout à fait entières. L'étamage est simple par lui-même, mais il exige des précautions, de l'exercice et de la propreté. L'étameur pose la glace à étamer sur la table à fourbir revêtue de drap et enlève au moyen d'un morceau de flanelle et de la cendre de bois toutes les saletés et toutes les matières grasses. La glace est ensuite essuyée avec un tissu de lin et retournée de l'autre côté, qui est nettoyé de la même manière; le côté qui doit être étamé reste tourné en haut, pendant que l'étameur dispose la table à étamer. Il déroule une feuille d'étain, il la coupe de manière à ce qu'elle dépasse le verre de chaque côté de la largeur d'un demi-pouce, il passe par-dessus une brosse dans toutes les directions, afin d'effacer tous les plis et il étend la feuille sur la table à étamer. Il verse ensuite un peu de mercure par-dessus et à l'aide d'un tampon de drap il étend le métal sur toute la surface de la feuille, qui est ainsi rendue unie (*imbibition*). On place la pierre à étamer dans une position tout à fait horizontale, on verse sur la feuille autant de mercure qu'elle en peut retenir par adhésion, sans que le métal déborde. Pour une glace de 30 à 40 pieds carrés il faut 75 à 100 kilog. de mercure qui forment une couche de quelques lignes. Lorsque la pellicule terne du métal a été enlevée par le bord antérieur, la glace est poussée par un de ses angles sur un morceau d'étoffe tendue, qui enlève les dernières particules de poussière de manière à ce qu'elle glisse entre la surface du mercure et la feuille. On pousse assez lentement pour que l'angle demeure toujours plongé dans le mercure. L'état impur de la surface du mercure devient de cette façon sans action nuisible. La glace flotte alors sur le mercure en excès, qui doit être enlevé par pression. Lorsque la glace a été chargée avec des poids, on donne à la pierre à étamer une légère inclinaison. La glace est ainsi abandonnée à elle-même pendant au moins 24 heures, afin que l'étamage acquière une certaine solidité (afin qu'il *sèche*). Le verre est ensuite enlevé de la table à étamer et porté sur le tréteau à sécher, où on le place sur des lattes, le côté étamé tourné en haut; en outre on donne à la glace une inclinaison qui est un peu plus grande que celle qu'elle avait sur la pierre. On augmente de plus en plus l'inclinaison, jusqu'à ce que enfin la glace se trouve dans une position perpendiculaire. Les glaces restent de 8 jours à 3 semaines dans cette position; 50 décimètres carrés de glace exigent 2 kilogr. 023 d'amalgame.

**Glaces argentées.** — Dans ces derniers temps on a souvent essayé d'argenter les glaces au lieu de les étamer avec l'amalgame d'étain. Le procédé de *Drayton* recommandé en 1844 est le suivant. On dissout 32 gram. d'azotate d'argent dans 64 gram. d'eau et 16 gram. d'ammoniaque liquide et l'on ajoute à la solution filtrée 108 gram. d'alcool d'un poids spécifique de 0,842 et 20 à 30 gouttes d'essence de girofle. Lorsque la glace à argenter a été placée horizontalement, on l'entoure avec du mastic de vitrier de manière à ce que le liquide puisse former sur la surface du verre une couche haute de 5 à 10 millim. Après avoir versé sur le verre poli et nettoyé ce *liquide argenteur* (n° 1), on fait tomber sur différents endroits de la glace couverte par le premier liquide 6 ou 12 gouttes de *liquide réducteur* (n° 2), qui se compose de 1 volume d'essence de girofle et de 3 volumes d'alcool. Plus on emploie d'essence de girofle, plus l'argent se sépare rapidement, la précipitation ou le dépôt exige cependant deux heures, ce qu'un ouvrier un peu exercé peut facilement obtenir dans cet espace de temps. Le liquide en partie désargenté peut être après filtration employé de nouveau pour l'argenter. Pour chaque pied carré de glace on emploie encore 9 décigrammes d'azotate d'argent. Pour fabriquer des glaces sans défauts (mais qui malheureusement ne se conservent pas longtemps)<sup>1</sup>, *V. Leibig* emploie une solution ammoniacale d'azotate d'argent mélangée avec de la potasse ou de la soude caustique et à laquelle on a ajouté une solution aqueuse de sucre de lait. On prépare une solution ammoniacale d'azotate d'argent, qui contient dans 200 centimètres cubes d'eau 10 gram. d'azotate d'argent fondu, on y ajoute plus d'ammoniaque qu'il n'en faut pour obtenir une solution claire, puis 450 centimètres cubes d'une lessive de soude du poids spécifique de 1,025. On redissout le précipité produit en ajoutant de l'ammoniaque, on porte le volume du mélange à 1450 centimètres cubes, on ajoute assez de solution d'argent étendue pour qu'il se forme un précipité gris persistant et enfin on étend avec de l'eau jusqu'à 1500 centimètres cubes. Un peu avant de s'en servir, on mélange ce liquide avec 1/6 ou 1/8 de son volume d'une solution de sucre de lait, qui contient 10 parties en poids d'eau et 1 partie de sucre. La glace à argenter est suspendue dans le vase rempli avec le liquide argenteur de manière à ce que la surface du verre plonge entièrement dans le liquide et qu'elle soit distante du fond du vase d'au moins 1/2 pouce. La réduction commence immédiatement, la glace paraît d'abord noire, mais bientôt elle devient miroitante. La détermination du poids de la couche d'argent précipitée sur une glace a donné 0 gr. 0047 pour 226 centimètres carrés, 1 mètre carré exige par conséquent 2 gr. 210 d'azotate. La glace argentée est lavée avec de l'eau distillée chaude et séchée dans un lieu chaud. Une fois sèche la couche d'argent adhère si solidement au verre,

<sup>1</sup> D'après *Carey Lea* (1846), l'argenterie du verre serait plus belle et plus uniforme si elle était exécutée en présence de la lumière solaire directe.

qu'elle ne peut être que difficilement enlevée et qu'elle peut même être bien polie avec du rouge anglais fin et du velours. Lorsque la glace est terminée, il est convenable, avant de l'encadrer, de recouvrir la couche d'argent avec un vernis, ou encore mieux de la cuivrer par l'électricité. *Löwe* emploie pour l'argenture des glaces de l'azotate d'argent, du sucre de fécule et de la potasse, *A. Martin*, du nitrate d'argent, de l'ammoniaque, de la potasse et du sucre de canne interverti par l'acide azotique, *Petitjean* de l'oxyde d'argent, de l'ammoniaque et de l'acide tartrique. *F. Bolhe* (de Saarbrück) se sert d'acide oxylartrique à la place de l'acide tartrique.

**Glaces platinées.** — D'après le procédé proposé par *Dodé*, on emploie la platine pour recouvrir le verre à glaces dans le but d'obtenir des *miroirs platinés*. Les Français *Creswell* et *Tavernier* ont déjà monté une fabrique pour ce nouvel article. Jusqu'à présent on avait vu le platine employé seulement pour l'ornementation de la porcelaine; l'application de ce métal sur de grandes surfaces réfléchissantes n'était pas par conséquent éloignée. Pour ce nouvel article de même que pour la porcelaine la surface métallique réfléchissante se trouve directement sur le verre auquel elle est unie d'une manière inséparable par l'action de la chaleur, et elle n'a pas besoin de plaque de verre pour la protéger. La cuisson est un travail facile : du chlorure de platine broyé avec de l'huile de lavande étendu à l'aide d'un pinceau sur la plaque de verre, qui après la dessiccation est chauffée dans un moufle, et la glace est faite. Le bon marché de ces glaces tient surtout à cette circonstance que l'on peut employer pour leur confection toutes les plaques de verres défectueuses, qui doivent être rejetées dans la fabrication ordinaire, lorsqu'elles ne peuvent être polies que d'un côté. La face postérieure peut être conformée comme on veut, et il importe peu que les deux faces du verre soient parallèles. Du reste la minceur de la couche de platine produit cela de particulier que ces glaces, tout en faisant l'effet d'une bonne glace lorsqu'on se regarde en face, laissent cependant passer la lumière et qu'on peut voir à travers sans être vu. A Paris on emploie déjà beaucoup le verre platiné dans les magasins et les appartements.

#### *Verre creux.*

**Fabrication des bouteilles, des tubes, des ballons, des cornues, etc.** — La fabrication du verre creux a pour objet la confection de toutes les espèces de *vases creux* destinés à la conservation des liquides. Cette fabrication emploie le *verre vert commun* (verre à bouteilles), qui est d'une couleur plus ou moins foncée et plus ou moins pur, ou bien le *verre blanc fin*, ou enfin le *cristal*. On fait avec le verre vert commun des bouteilles ainsi que des fioles à médecine, des cornues et des ballons. Cependant comme les bouteilles appartiennent aux objets de verre les plus recherchés et qu'en outre un verre foncé presque opaque

en couches épaisses convient pour leur confection, la fabrication des bouteilles est fréquemment l'objet d'une industrie toute spéciale. Le travail du verre blanc fin fournit toutes les espèces de verres à boire, de carafes; ainsi que des plateaux, des soucoupes, des vases, des lustres, etc. Avec le cristal on fabrique tous ces objets comme avec le verre blanc, seulement à un degré de perfection plus grand. Cette dernière branche de la fabrication du verre, dans laquelle l'élément artistique est prépondérant, constitue la *gobeletterie*.

Dans la composition pour le verre à bouteilles ordinaire il entre du sable, du carbonate de potassium ou de sodium, des cendres lessivées (charrées), des cendres neuves, du sulfate de sodium, du sel marin, de la chaux ayant servi à l'épuration du gaz, de la chaux ordinaire, de l'argile, des scories, du basalte et d'autres minéraux feldspathiques. Pour les fioles à médecine on prend des matériaux exempts de fer, qui pour le verre creux blanc doivent être encore plus purs. Si pour la fabrication du verre à bouteilles les matières n'ont pas besoin d'être choisies avec autant de soin que pour les espèces plus fines, ils doivent cependant être choisis convenablement, à cause de la résistance que ce verre doit offrir à la pression pour les liquides mousseux et contre l'action des acides, ils doivent en outre être très-bien fondus et le verre lui-même doit être travaillé et recuit avec attention. L'analyse de différentes espèces de verres creux a donné les résultats suivants :

Poids spécifique.....	2,47	2,48	2,47	2,3	2,4
Acide silicique.....	74,71	74,66	75,94	74,37	74,26
Potasse.....	—	4,32	—	12,48	—
Soude.....	15,74	11,01	15,15	3,42	14,6
Chaux.....	8,77	9,13	8,01	9,02	8,60
Alumine.....	0,43	} 0,88	} 0,90	} 0,71	} 2,52
Oxyde de fer.....	0,14				
Oxyde de manganèse.....	0,21				
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Les détails de la confection des différents objets de verre creux sont extrêmement variés, suivant la différence des formes qui doivent être données au verre amené à consistance convenable, et on ne peut ici en donner que quelques exemples. La fabrication des *bouteilles vertes* s'effectue de la manière suivante : dès qu'une quantité suffisante de verre a été réunie au bout de la canne, le souffleur appuie la masse de verre sur le mabre et il roule sa partie antérieure à droite et à gauche, il souffle aussi de temps en temps dans le tube, en ayant soin que le verre acquière tout autour de la cavité ainsi formée la même épaisseur et qu'il prenne la forme *a* (fig. 176). Le verre adhérent à la canne est maintenant introduit dans l'ouvreau pour y être réchauffé, puis la canne tournée tantôt à droite, tantôt à gauche, afin que la masse vitreuse ne se déforme pas; lorsque celle-ci est suffisamment chaude, le finisseur relève la canne verticalement

et il souffle dans le tube en lui imprimant un mouvement d'oscillation; le ventre de la masse qui avait primitivement la forme d'une poire s'élargit et il prend la forme *b*. La masse de verre est ensuite introduite dans le moule de bois (fig. 177 et *cd* fig. 176) et soufflée fortement; à mesure que le verre soufflé se rapproche des parois du moule, l'ouvrier tire la canne par en haut, afin que le col de la bouteille conserve sa forme et se confonde insensiblement avec le ventre du vase. La bouteille est ensuite retirée du moule, on imprime à la canne quelques mouvements d'oscillation à droite et à gauche, afin que le col encore un peu liquide s'allonge et prenne la forme convenable. Afin de donner au fond et au goulot la

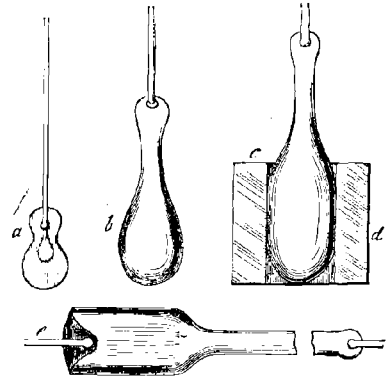


Fig. 176.

forme usitée, on chauffe de nouveau de manière à ce que le fond seul soit rouge; pendant ce temps on aide chauffe une tige de fer (le *pontil*), à la pointe de laquelle est fixé un peu de verre. Avec une certaine dextérité l'aide appuie son pontil au centre du fond en le poussant un peu en dedans (voyez *e*). La canne est ensuite détachée du col, l'extrémité détachée est portée au feu, le bord de la bouteille est façonné à l'aide du racloir et le col est entouré avec un peu de verre. Pendant que le souffleur commence une nouvelle bouteille, l'aide porte celle qui est terminée dans le four à recuire et au moyen d'un léger choc il sépare le pontil de la bouteille. Depuis quelque temps on sert à la place du pontil de la *pince à bouteilles* (fig. 178).

La manière dont on souffle un *ballon* peut être déduite de ce qui précède; si l'ouvrier pendant le soufflage élève le ballon au-dessus de sa tête, la portion remplie s'incline d'un côté et il se forme une *cornue* (voyez *a* et *b*, fig. 179).

Pour la confection des *gobelets de verre* (vases à précipiter), on souffle d'abord un ballon avec des parois aussi minces que possible (fig. 180, A), on fixe ensuite celui-ci à un pontil et on le détache de la canne. L'extrémité détachée est chauffée, coupée avec les ciseaux (fig. 180, B), élargie et retournée (*c*). Ces espèces de gobelets ont en-dessous une petite masse de verre à surface anguleuse, qui se détache facilement du vase aux changements de température. C'est pourquoi on a maintenant l'habitude de souffler les gobelets de verre dans des moules avec des parois droites (fig. 181, *a*) et de les terminer dans des pinces (*b* et *c*).

Pour fabriquer des *tubes de verre*, on souffle d'abord un petit ballon, auquel un pontil est fixé par l'extrémité opposée à l'orifice de la canne par un aide, qui, marchant à reculons, s'éloigne aussi rapidement que

possible. Pour les tubes tant soit peu épais l'ouvrier doit pendant l'étirage

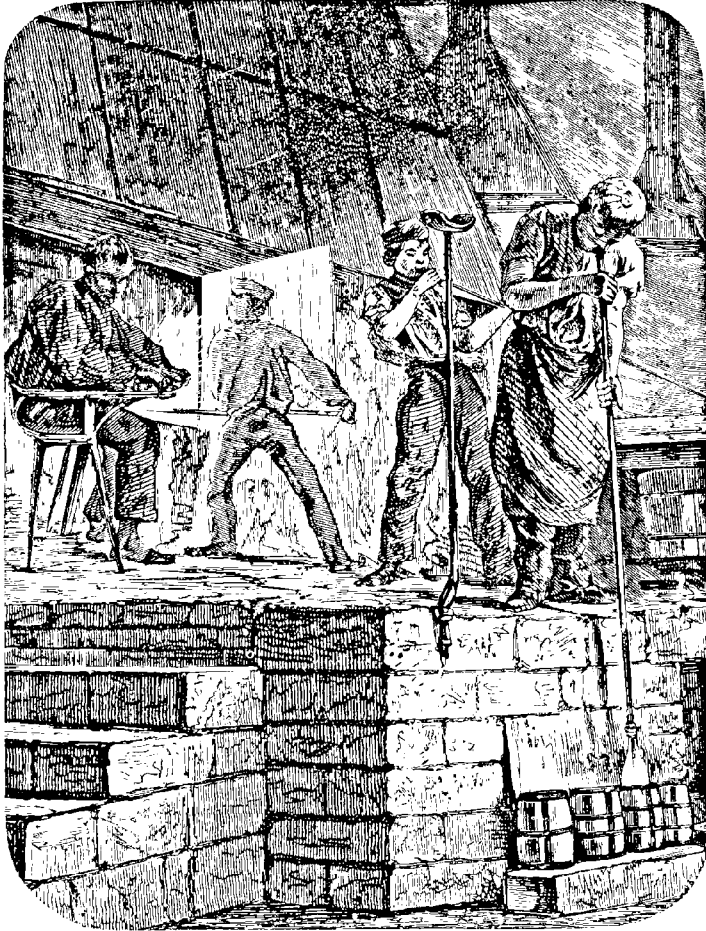


Fig. 177.

souffler continuellement et faire tourner la canne et par suite le verre. On cesse d'étirer, lorsque le tube a l'épaisseur convenable, et il offre alors



Fig. 178.

la forme suivante (fig. 182). Le tube achevé est posé sur le sol, afin de redresser sa courbure, et après le refroidissement on le coupe en mor-



ceaux longs de 1<sup>m</sup>,20 à 1<sup>m</sup>,80. Les *baquettes de verre* se font de la même manière, seulement on se dispense de souffler la masse de verre.

*Verre moulé.*

**Fabrication des objets de verre par moulage.** — Sous le nom de *verre comprimé* ou *moulé* on désigne tous les objets de verre enjolivés dans des moules, bien qu'on doive aussi dans ce cas s'aider du soufflage. Les moules de laiton gravés se composent de deux ou plusieurs pièces. Les objets avec une ouverture étroite et une cavité profonde sont soufflés dans ces moules exactement comme le verre creux ordinaire. Pour mouler les objets en forme de coupe, on dépose la masse de verre ayant la consistance convenable dans la moitié inférieure du moule, et, à l'aide de la moitié supérieure, on presse fortement par-dessus; le verre en excès

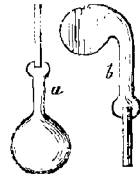


Fig. 179.

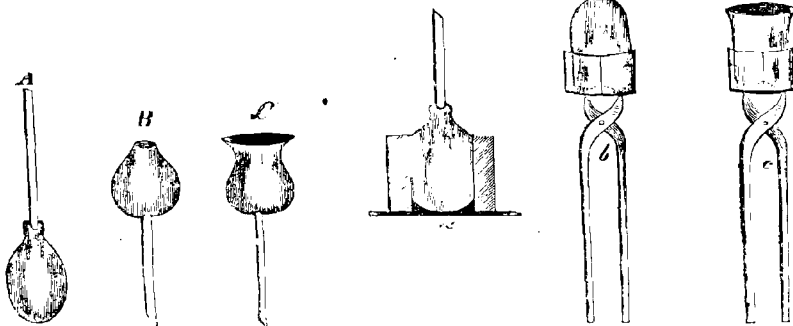


Fig. 180.

Fig. 181.

s'écoule alors par des orifices particuliers ou bien il déborde sur les côtés. On prépare de la même manière du verre massif, comme des appui-cou-



Fig. 182.

teaux, etc. Les enjolivements produits par pression sont fréquemment plus corrects que ceux qui sont taillés et ils coûtent beaucoup moins; mais il leur manque la vivacité des arêtes ainsi que la surface miroitante propre aux objets taillés. On a cherché dans ces derniers temps à faire disparaître ce défaut en employant, à la place des moules gravés en facettes, qui devaient imiter la taille dite en brillant, des moules imitant la taille en coquille, ce qui donne aux objets des surfaces striées et polies

Lorsque le verre sort du moule, il a généralement des surfaces brillantes, qui atteignent leur plus haut degré de perfection sous l'influence d'un léger polissage.

*Verre soluble et stéréochromie.*

**Verre soluble.** — On désigne sous le nom de *verre soluble* un *silicate alcalin* soluble dans l'eau. *Van Helmont* savait dès 1640 qu'une combinaison obtenue en fondant du sable siliceux avec beaucoup d'alcali, tombait en déliquescence à l'air humide. *Glauber* apprit en 1648 à préparer la même combinaison avec de la silice et du sel de tartre (carbonate de potassium) et il lui donna le nom de *liqueur de cailloux*. *V. Fuchs* a découvert en 1825 une combinaison d'acide silicique et de potasse, dans laquelle la silice est prépondérante, mais qui n'est pas déliquescence à l'air; cette combinaison est connue sous le nom de *verre soluble* et elle a été l'objet d'applications importantes.

On distingue quatre espèces de verres solubles :

- a. Verre soluble de potassium ;
- b. Verre soluble de sodium ;
- c. Verre soluble double ;
- d. Verre soluble fixateur.

On prépare le *verre soluble de potassium* en fondant ensemble 45 parties de poudre de quartz ou de sable quartzueux pur, 3 parties de poudre de charbon de bois et 34 parties de carbonate de potassium, et l'on dissout la masse fondue et pulvérisée dans l'eau bouillante. On détruit l'effet nuisible du sulfure de potassium qui peut se trouver dans le liquide en faisant bouillir celui-ci avec de l'oxyde de cuivre ou des cendres de cuivre, ou bien avec de la litharge. L'addition du charbon est destinée à expulser complètement l'acide carbonique par transformation en oxyde de carbone et en outre à hâter la fusion. L'acide carbonique qui reste exerce toujours une action nuisible sur le verre soluble. On obtient le *verre soluble de sodium* avec 45 parties de poudre de quartz, 23 parties de carbonate de sodium calciné et 3 parties de charbon, ou d'après *Buchner*, d'une manière moins coûteuse, avec 100 parties de poudre de quartz, 60 parties de sulfate de sodium calciné et 15 ou 20 parties de charbon. *Kuhlmann* prépare le verre soluble de sodium en dissolvant dans une chaudière de fer sous une pression de 7 à 8 atmosphères de la poudre de silex pyromaque dans une lessive de soude concentrée. D'après *Liebig*, on peut d'une manière tout à fait avantageuse employer, à la place du silex pyromaque, le tripoli, qui se compose de carapaces siliceuses d'infusoires. Le *verre soluble double* (combinaison de verre soluble de potassium et de verre soluble de sodium) peut être préparé, d'après *Döbereiner*, en fondant ensemble 152 parties de poudre de quartz, 54 parties de carbonate de sodium calciné et 70 parties de carbonate de potassium, ou d'après *V. Fuchs* avec 100 parties de poudre de quartz, 28 parties de carbonate de potassium puri-

fié, 22 parties de carbonate de sodium calciné et 6 parties de poudre de charbon de bois. On peut en outre l'obtenir en fondant ensemble du sel de Seignette (tartrate double de sodium et de potassium  $\begin{matrix} \text{Na} \\ \text{K} \end{matrix} \left\{ \text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6 + 4\text{H}^2\text{O} \right.$ ) et du quartz; 2° avec un même nombre de molécules de nitrate de potassium et de nitrate de sodium et de quartz; 3° avec du bitartrate de potassium purifié, de l'azotate de sodium et du quartz. Il est beaucoup plus fusible que les précédents. Pour les usages industriels on peut aussi mélanger :

avec	3	volumes de solution concentrée de verre soluble de potassium.
	2	— — — de verre soluble de sodium.

Sous le nom de *verre soluble fixateur*, V. Fuchs désigne un mélange de verre soluble de potassium complètement saturé par la silice avec du silicate de sodium basique (liqueur de cailloux de sodium obtenue en fondant ensemble 3 parties de carbonate de sodium calciné et 2 parties de poudre de quartz); il est seul et uniquement employé pour la fixation des couleurs dans la stéréochromie.

Le verre soluble à l'état de poudre fine donne par ébullition dans l'eau la dissolution, qui est connue sous le nom de *verre soluble préparé*. Cette dissolution se rencontre dans le commerce à 33° et à 66°, désignations qui indiquent que dans le premier état elle contient dans 100 parties en poids 33 parties en poids de verre soluble solide et 67 parties d'eau. Il résulte de là que dans une dissolution à 40° la richesse en eau est égale à 60 et que dans une dissolution à 66° elle s'élève à 34. Les acides, même l'acide carbonique, décomposent la solution de verre soluble et en séparent la silice sous forme de gelée; par conséquent elle doit être conservée dans des vases bien bouchés.

Le verre soluble est l'objet d'applications industrielles nombreuses et importantes. Il a été employé pour la première fois au théâtre de Munich comme *moyen préservateur de l'incendie*, parce que, appliqué sur des objets de bois, sur la toile et sur le papier, il s'oppose à leur combustion. On ajoute à la solution de verre soluble une substance incombustible quelconque, comme de l'argile, de la craie, de la cendre d'os, de la poudre de verre (de verre plombéux notamment), de la poudre de scories de haut-fourneau ou de feux d'affineries, du spath fluor, du feldspath, etc. Le verre soluble à 33° est, pour la première couche, étendu avec le double de son poids d'eau de pluie. On donne plusieurs couches et avant d'en appliquer une nouvelle on laisse bien sécher chacune d'elles, ce qui exige au moins 24 heures. Pour les autres couches on se sert d'une solution plus forte, composée de parties égales en poids de verre soluble à 33° et d'eau de pluie. Le bois, la toile, le papier, etc., qui ont été enduits plusieurs fois avec du verre soluble, ne s'enflamment plus, ils ne font que se carboniser; en outre, ils deviennent plus durables. Du bois qui est exposé aux influences atmosphériques ou bien qui se trouve dans un lieu

humide où l'air ne peut pas se renouveler est conservé par un enduit de verre soluble et préservé contre les champignons et la piqure des vers.

Une des propriétés les plus précieuses et les plus importantes au point de vue industriel du verre soluble est celle qu'il possède d'unir et de coller. C'est pourquoi il sert pour donner aux corps poreux de la compacité et une cohésion plus grande, pour unir les parties séparées des corps, etc., et sous ce rapport il n'a pas encore reçu les applications variées dont il est susceptible. A ce point de vue il peut être comparé avec la colle et l'on pourrait lui donner le nom de *colle minérale*. La *craie* donne avec une solution de verre soluble une masse très-compacte, qui par la dessiccation acquiert presque la dureté du marbre. Dans ce cas, il n'y a aucune action réciproque, aucune transformation des éléments ayant pour résultat la production de silicate de calcium et de carbonate de potassium ; le durcissement est seulement un effet de la force adhésive ou bien il a lieu par suite de la formation d'une faible combinaison chimique directe, c'est-à-dire sans qu'il se produise de décomposition mutuelle, entre le verre soluble et le carbonate de calcium. La *dolomite* semble être encore supérieure au carbonate de calcium au point de vue de la force adhésive. Le *phosphate de calcium* (cendre d'os) produit avec le verre soluble une masse très-compacte, sans donner lieu à une action chimique ou à une transformation des éléments. Le verre soluble broyé avec de la *chaux éteinte* se solidifie rapidement et il sèche lentement en donnant une masse assez dure ; dans ce cas il se forme du silicate de calcium et la potasse est séparée. L'*oxyde de zinc* (blanc de zinc) et la *magnésie* agissent très-énergiquement sur le verre soluble ; l'action est évidemment chimique, parce que la silice avec une partie de la potasse s'unit à la magnésie ou à l'oxyde de zinc et en même temps il se forme un peu de carbonate de potassium. Le *plâtre* broyé avec du verre soluble se prend immédiatement en masse, et pendant la dessiccation sa surface se recouvre très-promptement d'efflorescences de sulfate de potassium ou de sodium ; après la dessiccation la masse est à peine plus solide que le plâtre ordinaire. Cette manière dont se comporte le plâtre au contact du verre soluble montre nettement qu'on ne peut pas imprégner avec le verre soluble les objets de plâtre, pour les rendre plus compactes et plus inaltérables à l'air, parce que à cause de cette solidification subite le verre soluble ne peut pas pénétrer ces objets. L'emploi de verre soluble pour *enduire* au pinceau les pierres et les murs crépis, pour préparer des *ciments* et des *pierres artificielles* constitue une application importante de cette substance. Les pierres artificielles (préparées pour la première fois en grand par *Ransome*) sont de plus en plus employées en Angleterre, aux Indes et en Amérique. Pour les obtenir, on prépare une masse plastique en mélangeant du sable avec une solution de silicate de sodium, on comprime cette masse dans des moules et on la plonge dans une solution de chlorure de calcium. Le silicate de calcium formé au contact de cette solution soude les grains de sable entre eux, tandis que le chlorure de sodium reste en dissolution et est complé-

tement éliminé par des lavages. Le verre soluble mérite aussi d'être signalé comme *ciment* pour coller la pierre, le verre et la porcelaine. Les silicates alcalins ont été aussi employés dans ces derniers temps pour préparer des *objets xyloplastiques* en imprégnant avec le verre soluble du bois désagrégé par l'acide chlorhydrique.

**Stérocromie.** — Une des applications les plus intéressantes et les plus importantes du verre soluble est sans contredit l'emploi de cette substance pour une nouvelle espèce de peinture murale ou monumentale, à laquelle *Fuchs* a donné le nom de *stérocromie* (de στερεός, solide, durable et χρώμα, couleur). Dans cette espèce de peinture, qui a été mise en pratique et perfectionnée par *V. Kaulbach*, le verre soluble constitue le moyen fixateur des couleurs et leur fond. Dans la stérocromie ou la peinture murale ou monumentale sur *fond de mortier*, le fond, c'est-à-dire sur le crépi, comprenant le *fond inférieur* et le *fond supérieur*, doit être l'objet d'un soin tout particulier. Il est essentiel de donner au fond dans toute son épaisseur une dureté égale à celle de la pierre et de faire en sorte qu'il se confonde pour ainsi dire avec le mur. Le premier crépi ou fond inférieur est fait avec un mortier de chaux. Non-seulement on laisse bien sécher ce crépi, mais encore on l'abandonne plusieurs jours à l'action de l'air, afin qu'il puisse en absorber l'acide carbonique. Lorsque le mortier est complètement sec, on emploie le verre soluble, avec lequel on l'imbibe. On se sert du verre soluble de sodium ou du verre soluble double, que l'on mélange avec du silicate de sodium basique (liqueur de cailloux de sodium), en quantité telle que le liquide ne soit pas opalescent, mais tout à fait clair. Lorsque le fond inférieur a été solidifié de cette manière, on fait le *fond supérieur*, qui doit recevoir la peinture ; ce fond, analogue au fond inférieur, doit former sur celui-ci une couche d'une ligne d'épaisseur environ et avoir une surface aussi plane que possible, et, lorsqu'il est sec, on le frotte avec un grès fin, afin d'enlever la couche mince de carbonate de calcium, qui s'est formée pendant la dessiccation et qui empêcherait l'absorption de la solution de verre soluble, et afin de donner en même temps à la surface la rudesse nécessaire. Dès que le fond inférieur est bien sec, on l'imprègne avec du verre soluble, afin de lui donner la consistance convenable et qu'il se confonde avec le fond sous-jacent. Sur le fond supérieur tout à fait sec on applique les couleurs simplement avec de l'eau pure en arrosant fréquemment le mur avec ce liquide. Il ne reste plus maintenant qu'à fixer les couleurs, ce à quoi est destiné le *verre soluble fixateur* mentionné plus haut. Mais comme les couleurs n'adhèrent que très-faiblement et qu'elles ne permettent pas l'emploi du pinceau, le verre soluble est projeté sur la peinture sous forme d'une poudre fine ou d'un brouillard au moyen d'un pulvérisateur imaginé par *Schlotthauer* et perfectionné par *V. Pettenkofer*. Lorsque les couleurs sont bien fixées, la peinture est faite. Pour terminer, on la lave au bout de deux jours avec de l'esprit-de-vin, qui enlève les saletés et la poussière ainsi qu'un peu d'alcali mis en liberté. Comme fond de

peinture, V. *Fuchs* recommande un mortier de verre soluble consistant en un mélange d'une dissolution de verre soluble avec du marbre pulvérisé, de la dolomie, du sable quartzéux et de la chaux délitée. Comme couleurs stéréochromiques on emploie : blanc de zinc, vert de chrome (oxyde de chrome), vert de cobalt (vert de Rinmann), rouge de chrome (chromate de plomb), jaune de zinc, oxyde de fer (rouge clair, rouge foncé, violet et brun), sulfure de cadmium, outremer, ocre (ocre clair, ocre chair, ocre d'or), terre de Sienne, ombre, etc. Le cinabre est rejeté parce qu'à la lumière il devient brun et enfin tout à fait noir. L'outremer de cobalt paraît beaucoup plus clair après la fixation et pour cette raison il n'est pas employé dans la stéréochromie.

La stéréochromie doit être considérée comme un mode de peinture tout à fait nouveau, en tant qu'elle emploie un moyen fixateur différent de celui qui est usité dans toutes les espèces de peinture ; ce qui la distingue, abstraction faite de la perfection artistique, c'est le fond sur lequel elle est appliquée, fond qui la rend apte à se conserver sous toutes les latitudes et à résister à un grand nombre d'influences nuisibles (fumée, vapeurs, acides, brusques variations de température, grêle, etc.), qui altéreraient les fresques. L'emploi du verre soluble comme moyen fixateur, qui non-seulement donne de la solidité au fond de peinture, mais encore confond et silicifie pour ainsi dire les couleurs avec celui-ci, constitue le caractère essentiel de ce mode de peinture de beaucoup supérieur à la peinture à fresques, dont le fond est du mortier de chaux ordinaire.

#### VERRES PLOMBEUX.

**Cristal.** — Sous le nom de *cristal* on désigne maintenant généralement un verre de potassium plombeux. On comprenait autrefois sous ce nom le verre de potassium et de calcium commun (de Bohême), qui maintenant est aussi quelquefois appelé *cristal léger* pour le distinguer du cristal plombeux *lourd*.

Le cristal a été préparé pour la première fois en Angleterre. Son invention est en connexion intime avec l'emploi de la houille comme combustible dans les verreries (1635). Comme on observa que la fumée de la houille nuisait à la pureté de la couleur du verre, on couvrit les creusets avec un dôme, ce qui leur donna la forme d'une cornue à col court. L'accès de la fumée était ainsi empêché, mais il en résulta un autre inconvénient; en effet, dans les creusets couverts on ne pouvait pas obtenir la haute température, qui était nécessaire pour la fusion de la masse de verre. On dut alors ajouter à la masse une quantité d'alcali plus grande, mais d'un autre côté on diminuait la qualité du verre. Pour préparer un verre répondant à toutes les exigences, il fallut découvrir une substance capable de rendre la masse de verre plus facilement fusible, sans donner, comme après l'addition d'une plus grande quantité de potasse, un verre déliquescant à l'air et soluble dans l'eau ; et l'on trouva dans l'oxyde de

plomb, une substance de ce genre. En se servant de l'oxyde de plomb on obtient en effet un beau verre brillant, maintenant employé pour la fabrication de tous les objets, qui doivent être incolores, brillants et en même temps doués d'un grand pouvoir réfringent. Parmi les compositions pour cristal nous mentionnerons les mélanges suivants. Avec le chauffage à la houille on introduit dans des creusets couverts :

Sable.....	300
Carbonate de potassium.....	100
Débris de verre.....	300
Minium.....	200
Peroxyde de manganèse.....	0,45
Acide arsénieux.....	0,60

Dans les verreries d'Édimbourg et de Leith on emploie la composition suivante :

Sable lévigé et bien calciné.....	300
Carbonate de potassium.....	100
Minium.....	150
Litharge.....	50
Petites quantités de peroxyde de manganèse et d'acide arsénieux.	

Pour rendre le verre plus fusible, on ajoute un peu de salpêtre, mais pas en trop grande quantité, parce que sans cela les creusets seraient attaqués. Si pendant la fusion du verre une certaine quantité de l'alcali se volatilise, cela provient toujours de ce que celui-ci a été employé en proportion inexacte, c'est-à-dire en excès. C'est pourquoi on doit généralement conseiller de n'ajouter à la composition que juste la quantité d'alcali qui doit rester dans la masse de verre. *Dumas* recommande de préparer le cristal avec 300 parties de sable, 200 parties de minium et 93 ou 100 parties de carbonate de potassium sec. Partant de l'hypothèse qu'il ne doit se produire aucune perte pendant la fusion, les proportions suivantes sont les plus convenables :

Silice.....	57,4	57
Oxyde de plomb.....	26,3	36
Potasse.....	6,3	7
	<hr/>	<hr/>
	100,0	100

La durée de la fusion est de 12 à 16 heures, y compris celle de l'affinage, suivant la disposition du four et la régularité du chauffage. Après la fusion on écume la masse de verre et l'on procède immédiatement au travail de celle-ci. Le cristal est travaillé de la même manière que le verre ordinaire, mais il peut être plus facilement manié que ce dernier, parce qu'il est très-fusible et qu'il ne se dévitriifie pas aussi facilement, aussi peut-il être plus fréquemment réchauffé que le verre ordinaire. Les objets de cristal, en sortant des mains de l'ouvrier, sont immédiatement introduits dans le four à recuire et à cause de leur épaisseur on les y laisse refroidir très-lentement. Dans ce but il se trouve dans le four à recuire deux

tringles de fer, sur lesquelles reposent des plaques de tôle ; ces plaques sont destinées à recevoir les objets à recuire et elles peuvent être attachées les uns aux autres au moyen de crochets. On place d'abord l'objet dans la partie la plus chaude du four sur une plaque, que l'on attache à celle placée précédemment, tandis que dans la partie opposée la plus froide du four on enlève avec les objets qui se trouvent dessus la première plaque, avec laquelle on a attiré les autres de ce côté. *Benrath* ( $\alpha$ ) et *Faraday* ( $\beta$ ) ont trouvé, en analysant un cristal de très-bonne qualité :

	( $\alpha$ )	( $\beta$ )
Acide silicique.....	50,18	51,93
Oxyde de plomb.....	38,11	33,28
Potasse.....	11,61	13,67
Alumine, etc.....	0,04	—
	<hr/> 99,95	<hr/> 98,88

D'après *Benrath* (1868) le cristal normal a pour formule  $K^{10}Pb^7Si^{36}O^{84}$  (c'est-à-dire  $5K^2O, 7PbO, 36SiO^2$ ).

**Taille du cristal.** — Le cristal est moulé dans des moules de laiton ou bien taillé. A cause de sa faible dureté il est plus propre pour la *taille* que tout autre verre. Le *banc à tailler* est construit dans ce qu'il a d'essentiel comme un tour. La *meule à tailler* est en fonte et parfaitement tournée à la périphérie ; au-dessus d'elle se trouve une cuve contenant du sable finement lévigé et suspendu dans de l'eau. Par un robinet maintenu ouvert des gouttes d'eau contenant du sable tombent continuellement sur la meule. Les manières de tailler le cristal sont extrêmement variées. La plus connue est la taille en brillant ; il y a eu outre la taille en coquille, la taille avec angles aigus, avec cylindres, la taille en écailles de poisson, la taille conchoïde concave, la taille matte, etc. Les parties taillées sont rugueuses et elles doivent pour cette raison être passées à la *meule à doucir* qui est en pierre. Pour les cristaux taillés en brillant la périphérie de la meule a la forme d'un coin, mais elle est plane pour les cubes lisses. Au-dessus de cette meule se trouve un réservoir contenant de l'eau et muni de robinets desquels l'eau s'écoule sur la meule pendant l'opération. Sur le côté de la meule est fixée une éponge, qui maintient la surface de la meule toujours parfaitement propre. Les parties doucies sont maintenant polies sur la *meule à polir*, qui est en bois (de tilleul) et dont les fibres sont placées suivant la direction de l'axe de rotation. Pour polir, on emploie aussi des meules de bois recouvertes de feutre, ainsi que des meules de liège. Le dernier poli du cristal ne se donne qu'à l'aide de la *brosse circulaire*, qui a 2 mètres de diamètre et 10 centimètres de largeur à la périphérie. Sur cette brosse on dépose de la pierre ponce délayée dans de l'eau et c'est là que se termine le polissage du cristal.

**Verre pour l'optique.** — La préparation des *verres pour l'optique*, surtout en grandes dimensions, est si difficile que malgré les travaux les plus opiniâtres et les plus assidus on n'a pas réussi à obtenir des verres



ayant toujours les qualités exigées par les opticiens, les micrographes, les astronomes, les photographes, etc. La transparence, la dureté, un grand pouvoir réfringent et dispersif, propriétés qui rendent le verre si précieux pour ses applications à l'optique, peuvent sans peine être communiqués au verre; seulement la condition si essentielle pour toutes ses applications, c'est-à-dire une homogénéité parfaite, n'est pas aussi facile à réaliser. Les différentes parties du verre, bien qu'elles puissent être exemptes de défauts, n'agissent pas uniformément sans homogénéité. Les rayons lumineux sont détournés de la direction qu'ils doivent prendre et pour cette raison le morceau de verre ne peut pas servir. Les stries et les fils proviennent de ce manque d'homogénéité. Si ces irrégularités sont assez considérables pour qu'elles puissent être observées à l'œil nu, elles auront un inconvénient encore beaucoup plus grand dans les télescopes, parce que ici leur action paraît considérablement grossie. Ce serait une erreur de penser que ces stries sont dues à des impuretés. Le verre serait également bon pour l'optique aussi bien dans les stries qu'à côté de celles-ci, si seulement il avait partout la même homogénéité. Mais le défaut réside précisément dans le manque d'homogénéité et sous ce rapport la composition elle-même n'a qu'une très-faible importance. Comme le verre se compose de matières n'ayant pas le même pouvoir réfringent, il doit toujours y avoir dans le cours de sa préparation un moment où il existe des stries. Par conséquent on a moins à s'occuper d'atteindre exactement les proportions, qui ont été trouvées par l'analyse dans un verre une fois reconnu comme bon pour l'optique, qu'à découvrir un procédé au moyen duquel on puisse s'opposer à la formation des stries à toutes les périodes de la préparation et empêcher qu'elles ne se reproduisent. Indépendamment de ces défauts le verre en offre encore d'autres. Quelquefois il est, comme on dit, onduleux, lorsqu'on aperçoit dans sa masse des ondulations; cependant ce n'est qu'une modification de ce manque d'homogénéité, qui se montre à un haut degré sous forme de stries. Ça et là on remarque aussi des signes de structure particulière et de cristallisation ou d'une dilatation irrégulière de ses parties, défauts qui très-probablement peuvent être évités par un recuit conduit avec soin. En outre le verre renferme quelquefois des bulles, qui occasionnent une perte de lumière, exactement comme le feraient des taches foncées de même grandeur. Parmi tous les défauts, celui qui produit des stries et des ondulations est le plus difficile à éviter, mais on l'évite plus facilement pour le verre sans plomb, le *crown-glass*, que pour le *flint-glass*.

Le *flint-glass* contient le tiers de son poids d'oxyde de plomb et quelquefois plus, ce qui lui donne non-seulement un poids spécifique élevé, mais encore un pouvoir réfringent et dispersif tel que, combiné avec le *crown-glass*, il forme la combinaison achromatique la plus importante. Le *flint-glass* est en outre très-facilement fusible et il possède la propriété de dissoudre d'autres substances avec facilité, ce qui favorise beaucoup la formation des stries. La plus faible différence dans la composition des

parties voisines est immédiatement visible. Une variation dans les proportions du mélange, qui pour les verres ordinaires ne produit aucune action appréciable à l'œil, donne lieu pour le flintglass à de fortes stries. C'est pourquoi le mélange doit être beaucoup plus intime que pour les autres espèces de verre, seulement la nature des minéraux s'oppose à ce que le mélange puisse être effectué complètement. L'oxyde de plomb est si lourd et en même temps si facilement fusible qu'il fond et se précipite au fond du vase lorsque les substances plus légères sont encore dans la partie supérieure du creuset ; dans les circonstances ordinaires le mélange est si incomplet que le verre pris dans les parties supérieure et inférieure d'un creuset offre des poids spécifiques très-différents. *Lamy* a récemment attiré l'attention sur le flintglass de thallium pour la préparation des verres destinés à l'optique. Dans ce verre ce n'est pas le plomb, mais le potassium qui est remplacé par le thallium. D'après les expériences de *Cl. Winkler* (de Pfannenstiel) le plomb peut être remplacé avec succès dans le flintglass par le bismuth.

*Bontemps*, de Choisy-le-Roi près Paris, procède de la manière suivante pour la préparation du flintglass : il prend une composition contenant :

Sable blanc.....	100 kilogr.
Minium.....	106 —
Carbonate de potassium.....	43 —

Il fond cette composition à un feu de houille dans un petit four, dont la figure 183 représente la coupe verticale et la figure 184 la coupe horizontale.

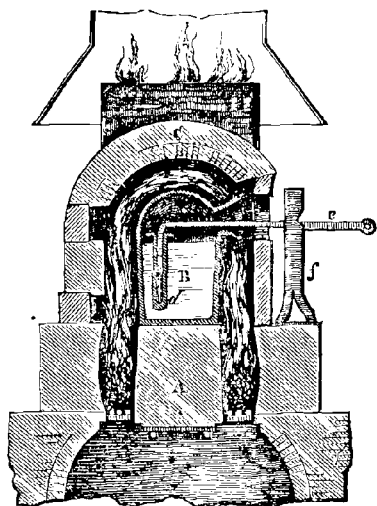


Fig. 183.

Le four ne contient qu'un creuset couvert B, qui repose sur la banquette A. *a, a* sont les ouvreaux, *c* est un agitateur en fer qui est fixé dans un cylindre d'argile réfractaire *d*. *f* sert de support pour l'agitateur. Lorsque la com-

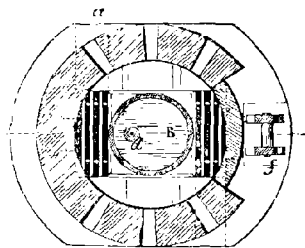


Fig. 184.

position introduite peu à peu et par portions dans le creuset est réduite au bout de 24 heures environ en une masse homogène fondue, l'agita-

teur préalablement chauffé au rouge est introduit dans le creuset afin de mélanger ensemble les différentes couches de la masse de verre et de favoriser la formation des bulles. Après environ 5 minutes on enlève la tige de fer, tandis que le cylindre d'argile reste dans la masse de verre. On ferme le creuset et l'on chauffe de nouveau. Cinq heures après on brasse de nouveau et à partir de ce moment les brassages se succèdent d'heure en heure. Pendant ce temps on chauffe durant deux heures afin que les bulles puissent se dégager. Ensuite on augmente de nouveau le feu ; dès que la masse est très-fluide, on la brasse continuellement, après avoir eu soin de diminuer l'accès de l'air, et on continue le brassage jusqu'à ce que la masse soit devenue plus consistante. On enlève ensuite le cylindre d'argile, on ferme bien le four, qu'on abandonne au refroidissement pendant 8 jours. Au bout de ce temps on polit deux faces opposées de la masse vitreuse, pour reconnaître les parties sans défauts et homogènes et les séparer. Fréquemment on trouve après le refroidissement la masse brisée en plusieurs morceaux. On divise les gros morceaux en les frappant doucement avec un marteau, dont le choc les sépare ordinairement en fragments d'égale homogénéité. Ces morceaux de verre sont ensuite transformés en disques à l'aide desquels on fabrique les lentilles destinées à l'optique ; dans ce but, après en avoir enlevé les angles aigus, on les place sur une capsule saupoudrée de sable fin ou bien dans une assiette de terre à bords élevés et on les chauffe dans un moufle jusqu'à ce qu'ils soient uniformément ramollis et qu'ils prennent la forme lenticulaire. D'après une analyse de *Dumas* le flintglass de *Guinand* se compose des éléments suivants :

Silice.....	42,5
Oxyde de plomb.....	43,5
Chaux.....	0,5
Potasse.....	11,7
Alumine, oxyde de fer, protoxyde de manganèse. ...	1,8
	<hr/>
	100,0

La deuxième espèce de verre pour l'optique, le *crownglass* sans plomb, se compose d'après *Bontemps* de 120 parties de sable, de 35 parties de carbonate de potassium, de 20 parties de carbonate de sodium, de 15 parties de craie et de 1 partie d'acide arsénieux.

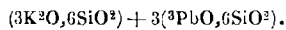
Les lentilles de flintglass possèdent le pouvoir réfringent le plus grand, mais malheureusement elles offrent aussi le pouvoir dispersif des couleurs le plus considérable ; de telle sorte que les images qu'elles produisent ont toujours un bord coloré, ce qui nuit beaucoup à l'observation. Les verres sans plomb (*crownglass*) ont un pouvoir réfringent et un pouvoir dispersif des couleurs beaucoup moindre. C'est pourquoi, si l'on combine une lentille convexe de flintglass avec une lentille concave de *crownglass*, on obtient dans toutes les conditions une image incolore, parce que la dispersion des couleurs produite par le flintglass se trouve compensée. Une telle combinaison de deux lentilles se nomme une *lentille achromatique*.

**Strass.** — L'imitation des pierres précieuses (la *fabrication des pierres précieuses artificielles*) est une branche intéressante de la fabrication du verre, qui, dans l'antiquité — en Égypte et en Grèce — avait déjà atteint un haut degré de perfection. On l'a maintenant tellement perfectionnée, qu'on est en état d'imiter toutes les pierres précieuses, à l'exception de l'opale. On nomme *strass* la masse qui sert pour la préparation des pierres précieuses artificielles et les pierres précieuses elles-mêmes *pierres de strass*, que l'on prépare en France avec une si grande perfection qu'elles peuvent tromper l'œil du connaisseur, et l'on doit avoir recours à la lime et à la balance hydrostatique (elles sont moins dures, mais beaucoup plus pesantes que les pierres véritables) pour s'assurer si l'on a affaire à un minéral ou à un produit artificiel.

La base de toutes ces pierres précieuses est un *strass incolore*, qui est un borosilicate de potassium, de sodium et de plomb et qui contient plus d'oxyde de plomb que le flintglass. *Donault-Wieland* a trouvé, en analysant un strass incolore :

Silice.....	38,1
Alumine.....	1,0
Oxyde de plomb.....	53,0
Potasse.....	7,9
Borax.....	} traces.
Acide arsénieux.....	

Cette analyse conduit à la formule :



En colorant le strass, on a l'intention d'imiter les pierres précieuses qui se rencontrent dans la nature. La principale condition à remplir dans la fabrication des pierres précieuses artificielles, c'est que celles-ci soient aussi semblables que possible aux pierres précieuses naturelles. Il résulte de là que l'on doit imiter, non-seulement les couleurs, mais encore leur intensité. Les matières doivent être finement pulvérisées et ensuite mélangées très-intimement par des tamisages répétés. Afin d'obtenir la masse fondue sans stries ni bulles et homogène, les matières mélangées avec soin doivent être fondues dans les meilleurs creusets à un feu dont on augmente peu à peu l'intensité. Lorsque la température la plus élevée est atteinte, il faut la maintenir uniforme et ensuite abandonner la masse dans le feu pendant 24 ou 30 heures, afin qu'elle s'y refroidisse. La *topaze* s'obtient avec strass 1,000, antimoine 40, pourpre de Cassius 1. La *topaze* peut aussi être préparée avec strass 1,000, sesquioxycide de fer 1. Le *rubis* peut être préparé avec la topaze en fondant 1 partie de celle-ci et 8 parties de strass dans un creuset de terre et en maintenant dans le four la même température pendant 30 heures. On obtient un rubis moins beau avec 1,000 de strass et 25 de peroxyde de manganèse. L'*émeraude* est la pierre la plus facile à préparer. Le mélange suivant est très-convenable pour l'imitation de l'émeraude naturelle : strass 1,000, oxyde de cuivre 8,

oxyde de chrome 0,2. En ajoutant une plus grande quantité d'oxyde de cuivre et d'oxyde de chrome et un peu de sesquioxyde de fer, on peut modifier la nuance verte et produire une émeraude plus foncée, qui a de l'analogie avec le péridot. Le *saphir* s'obtient avec 1,000 de strass et 15 d'oxyde de cobalt pur. L'*améthyste* se prépare avec le mélange suivant : strass 1,000, peroxyde de manganèse 8, oxyde de cobalt 5, pourpre de Cassius 0,2; l'*aigue marine* ou *béryl* avec strass 1,000, verre d'antimoine 7, oxyde de cobalt 0,4; l'*escarboucle* ou *grenat syrien* avec strass 1,000, verre d'antimoine 500, pourpre de Cassius 4, peroxyde de manganèse 4. Il est facile de voir que la préparation des pierres précieuses artificielles, en ce qui concerne les oxydes métalliques employés pour la coloration, n'a pas encore atteint toute sa perfection. Si au lieu de l'oxyde de plomb ou en même temps que ce dernier, on employait l'oxyde de bismuth, l'oxyde de zinc, le carbonate de baryum et le carbonate de strontium avec des silicates et des borates ainsi que des phosphates et des fluorures métalliques, on arriverait certainement à préparer différentes variétés de verre susceptibles d'être utilisées avec avantage. La même observation s'applique également aux oxydes métalliques employés comme matières colorantes. L'essai au chalumeau a fait connaître qu'un grand nombre de perles de verre offrent une magnifique coloration, dont la nuance diffère suivant le corps réducteur ou oxydant employé. La fabrication des pierres précieuses artificielles et des verres colorés en général n'a tenu encore aucun compte de l'existence de certains oxydes métalliques colorants, car autrement on ne pourrait pas s'expliquer pourquoi les acides tungstique, molybdique, titanique et chromique (et pas l'oxyde de chlorure), le protoxyde de chrome, le sulfure de potassium, le charbon, etc., ont été jusqu'à présent si peu employés.

#### VERRES COLORÉS ET PEINTURE SUR VERRE.

**Verres colorés.** — Les *verres colorés* comprennent les verres colorés dans toute leur masse et les verres qui sont formés d'un verre incolore recouvert d'une couche de verre coloré. Cette dernière espèce de verre porte le nom de *verre doublé* ou *plaqué*. Pour préparer le verre doublé, on emploie des oxydes métalliques, qui, comme le protoxyde de cuivre, le protoxyde de cobalt, l'oxyde d'or, ainsi que le protoxyde de manganèse, colorent d'une manière si intense la masse de verre que celle-ci même sous une faible épaisseur serait presque complètement opaque. En enlevant par la taille dans différents endroits la couche mince du verre coloré on obtient des objets de verre colorés dont l'ornementation ainsi produite est maintenant très-appréciée.

La préparation du *verre doublé* ou *plaqué* (verre en tables et verre creux) s'effectue de la manière suivante : on introduit dans le four deux creusets, dans l'un se trouve du verre plombeux, dans l'autre le verre coloré, qui doit servir pour le doublage. Nous prendrons comme exemple du verre

coloré en rouge par du protoxyde de cuivre composé de verre plombeux, de protoxyde de cuivre et de protoxyde d'étain. Ce dernier s'oppose à la transformation du protoxyde de cuivre en bioxyde, qui colorerait le verre en vert. En ajoutant un peu de protoxyde de fer, on rend le verre rouge-écarlate. Le verrier plonge d'abord la canne dans le verre, en ayant soin de ne prendre qu'une petite quantité de la masse vitreuse, il la plonge ensuite dans le verre blanc et il cueille de ce dernier la quantité qui est nécessaire pour la préparation du manchon ou du cylindre. La masse de verre est ensuite travaillée comme à l'ordinaire et transformée en *verre en tables*. Pour le doublage du *verre creux* on transforme dans le creuset le verre rouge en petits cylindres d'un pouce de diamètre environ, qui lors du travail sont chauffés dans le four de manière à ce qu'on puisse en couper des morceaux avec les ciseaux. On distingue le doublage à l'*extérieur* et le doublage *entre deux couches*. Dans le premier cas on prend avec la canne une petite masse de verre blanc et au moyen d'un outil en fer plat on étend aussi uniformément que possible le morceau de verre rouge coupé en ayant soin de chauffer de temps en temps la masse vitreuse. Dans le deuxième cas on ne prend qu'une très-petite quantité de verre blanc, sur lequel on étend le verre rouge et sur celui-ci on applique une couche de verre suffisamment épaisse en plongeant la masse dans un creuset. Si maintenant on souffle, les deux verres se dilatent uniformément. On produit des verres colorés en *rouge* avec le *pourpre de Cassius*, le *protoxyde de cuivre* et le *sesquioxyde de fer*. Avec le pourpre de Cassius on obtient le *verre d'or* ou *verre rubis vrai*. En ajoutant de l'argent et des préparations d'antimoine, on peut produire presque toutes les nuances du rouge, du rose au rouge-pourpre. On a crupendant longtemps qu'on ne pouvait préparer le verre rubis avec aucune autre préparation d'or que le pourpre de Cassius. Cependant *Fuss* a montré il y a environ 25 ans qu'on obtenait un verre rubis tout aussi bon en humectant le verre ou plutôt la composition employée pour sa préparation avec une dissolution de chlorure d'or. Si le verre d'or obtenu par fusion de la composition précédente est refroidi rapidement, il est incolore tout comme le verre de protoxyde de cuivre. Si ensuite on le chauffe doucement, mais de manière à ne pas le ramollir, la magnifique couleur rouge-rubis apparaît subitement. On donne à cette opération le nom de *recuit du verre*, et elle s'effectue aussi bien dans l'oxygène que dans l'hydrogène et l'acide carbonique. Le *protoxyde de cuivre* employé pour la préparation du *verre de protoxyde de cuivre* se prépare en chauffant au rouge des petits copeaux de cuivre ou bien on se sert dans le même but des cendres de cuivre, qui se composent en majeure partie de protoxyde de cuivre. Comme base on se sert d'un verre plombeux auquel on ajoute environ 3 0/0 de protoxyde de cuivre. Comme ce dernier a une grande tendance à se transformer en bioxyde de cuivre et par suite à colorer le verre en vert, on doit ajouter une petite quantité de corps réducteurs; on emploie donc dans ce but des battitures de fer, de

la limaille de fer, de la suie, de la crème de tartre ou bien le brassage avec du bois vert. Après le refroidissement le verre de cuivre est incolore avec une pointe de verdâtre. Dans ce cas aussi la couleur rouge n'apparaît que sous l'influence du recuit. Le *sesquioxyde de fer* produit le rouge fréquemment employé. On l'emploie sous forme d'oxyde pur, de sanguine, d'ocre ou craie rouge. Le *jaune* (*jaune-topaze*) est produit avec l'antimoniade de potassium ou le verre d'antimoine. Le chlorure d'argent, le borate d'argent et le sulfure d'argent donnent également du jaune. L'oxyde d'uranium donne du jaune verdâtre. Le jaune tirant sur le rouge-brun est ordinairement obtenu au moyen du sesquioxyde de fer. Le *bleu* est produit par le sesquioxyde de cobalt, plus rarement au moyen du bioxyde de cuivre ; le *vert* par le sesquioxyde de chrome, le bioxyde de cuivre et enfin le protoxyde de fer ; ce dernier cependant donne un vert moins vif et moins pur ; le *violet* par le sesquioxyde de manganèse (bioxyde de manganèse et salpêtre) ; le *noir* par beaucoup de protoxyde de fer, avec addition de bioxyde de cuivre, de bioxyde de manganèse et de protoxyde de cobalt ; on obtient un plus beau noir avec le sesquioxyde d'iridium. Les *sulfures alcalins* exercent une action particulière sur la couleur du verre. Autrefois on pensait que dans le verre jaune, que l'on obtient en mélangeant au verre blanc ordinaire une substance carbonisée, par exemple la crème de tartre, le bois de bouleau, etc., la coloration produite provenait du charbon. Mais *Splitgerber* a montré que cette couleur jaune est due au soufre provenant des sulfates qui altèrent la pureté de la potasse et de la soude employées.

**Peinture sur verre.** — Dès les temps les plus anciens on essaya de composer des figures et autres objets avec des verres colorés, absolument comme on avait coutume de le faire avec des pierres colorées pour les carrelages romains. C'est ainsi que prirent naissance les plus anciennes peintures sur verre, qui en réalité étaient des *mosaïques de verre*, c'est-à-dire des dessins à contours limités par des lames de plomb dont les intervalles étaient remplis avec des verres colorés. La peinture sur verre parvint en Allemagne pendant le moyen-âge au plus haut degré de perfection et elle se répandit dans toute l'Europe, surtout lorsque au seizième siècle les styles romain et byzantin remplacèrent le style germanique. Jusqu'à cette époque on ne connaissait généralement que les fenêtres en plein cintre de grandeur moyenne, qui n'avaient pas besoin d'être assombries par des peintures sur verre. A partir du seizième siècle, le style gothique supprima toutes les masses de murs inutiles et ne supportant rien ; les fenêtres, qui fréquemment remplissaient tout l'espace compris entre les piliers, furent souvent construites dans des proportions si grandes, qu'elles auraient envoyé dans l'église une lumière trop vive, si elles n'avaient en même temps été munies de vitraux. L'art, qui jusque-là s'était généralement contenté de l'ornementation, essaya de composer toutes sortes de figures. Avec le quinzième siècle, les figures des saints autrefois roides et sérieuses se perfectionnent de plus en plus, et tous les faits de l'histoire

sacrée et profane sont représentés sur des panneaux de verre divisés en compartiments entourés de bandes magnifiquement ornementées, c'est ce qui a été fait, par exemple, dans les églises de Saint-Sébald et de Saint-Laurent et dans une chapelle (*Tuscherkapelle*) de Nuremberg par les peintres sur verre de la famille *Hirschvogel*. Cet art continua ainsi de fleurir après le moyen-âge pendant tout le seizième siècle, jusqu'au moment où les peintres verriers tentèrent d'appliquer à la peinture sur verre les effets et l'éclairage de la peinture à l'huile. A cette époque de malentendu appartiennent les peintres verriers renommés français et hollandais du seizième siècle. Lorsque enfin on se fut suffisamment assuré de l'impossibilité d'imiter la peinture à l'huile, la peinture sur verre tomba dans une décadence telle, que tous ses ateliers se fermèrent. L'art de la peinture sur verre dans l'ancien style devait cependant renaître, et c'est ce qui arriva en Bavière au commencement de ce siècle, sous l'influence de *Frank* de Nuremberg et de *Helmle* de Fribourg en Brisgau, et dix ans plus tard sous l'influence de *Louis I<sup>er</sup>*, roi de Bavière, qui en protégea les premiers germes. Depuis lors elle est venue nouvellement en honneur à Munich, à Berlin, à Cologne (chez *Baudri*) et même, au point de vue artistique et technique, en honneur plus grand qu'au moyen-âge.

La science de la peinture sur verre peut être décrite brièvement de la manière suivante. Si l'on dépose sur une surface de verre une masse de verre facilement fusible, colorée avec des oxydes métalliques et réduite en poudre fine, cette masse peut à une température modérée, à laquelle la plaque de verre n'entre pas en fusion, être fondue de telle sorte, qu'elle produise une peinture extrêmement solide et d'un effet magnifique. Comme toutes les masses de verre colorées sont transparentes, toutes les peintures sur verre sont faites pour être vues par transparence, et c'est là précisément que réside la différence essentielle qui existe entre la peinture sur verre et les autres peintures. En outre l'artiste peut se servir en même temps des deux surfaces du verre. La surface qui est tournée du côté de l'observateur contient les ombres les plus épaisses. On dépose ordinairement sur ce côté toutes les couleurs qui doivent faire ombre, tandis que l'on applique les parties claires sur le côté opposé. Les couleurs sont des oxydes métalliques, qui sont en partie les mêmes que ceux que l'on emploie pour colorer le strass. Comme les couleurs produites par cuisson perdent leur pureté et leur éclat qui, notamment pour grandes peintures sur verre, est indispensable pour rehausser l'effet, on se sert pour les draperies, pour les ciels, etc., qui nécessitent de grandes surfaces colorées, du verre coloré et doublé, et l'on produit par cuisson de couleurs foncées convenables les ombres nécessaires. Les peintures sur verre actuelles sont donc en réalité des combinaisons de peintures sur verre véritables et de mosaïques de verre. Les peintures sur verre doivent uniquement à cet artifice la vivacité de leur magnifique coloration.

Les *oxydes métalliques* employés comme *couleurs* dans la peinture sur verre sont extrêmement variés. Le *blanc* ne se rencontre presque jamais



dans les anciennes peintures sur verre. Dans les peintures modernes on emploie du blanc pur, principalement pour les couleurs de chair. On se sert dans ce but de l'oxyde de zinc et de l'antimoniate de potassium. Comme *jaune* on emploie le jaune de Naples ou jaune d'antimoine, un mélange de sesquioxyde de fer, d'oxyde d'étain et d'oxyde d'antimoine, ou bien du chlorure d'argent, ou un mélange de sulfure d'argent et de sulfure d'antimoine. Le chromate de plomb et le chromate de baryum donnent un jaune clair non transparent. Pour le *rouge* on se sert de sesquioxyde de fer pur, de pourpre de Cassius, et d'un mélange d'oxyde d'or, d'oxyde d'étain et de chlorure d'argent. On obtient du *brun* avec du sesquioxyde de manganèse, de l'ocre jaune, de la terre d'ombre et du chromate de fer. Pour le *noir* on emploie de l'oxyde d'iridium, de l'oxyde de platine, de l'oxyde de cobalt et de l'oxyde de manganèse; pour le *bleu* de l'oxyde de cobalt ou du nitrite de potassium et de cobalt, et pour les nuances claires un mélange d'oxyde de cobalt, d'oxyde de zinc et d'alumine; pour le *vert*, de l'oxyde de chrome et du bioxyde de cuivre.

On distingue dans la peinture sur verre des *couleurs vitrifiables molles* et *dures*. Les premières, que l'on nomme aussi laques, ne sont pas très-facilement fusibles, et, lorsqu'elles sont vitrifiées, elles possèdent comme les laques appliquées au pinceau de l'éclat et de la transparence, ainsi qu'une grande mollesse; avec ces couleurs on ne peint que sur le côté postérieur des plaques de verre. La dureté et la demi-transparence sont les propriétés principales que doivent avoir les couleurs appliquées sur le côté antérieur de la plaque de verre (couleurs dures ou d'ombres). Les *flux* se composent de silice, de minium et de borax. La couleur mélangée de la manière la plus intime avec le flux est transformée en une poudre très-fine, puis broyée avec un véhicule; on l'applique ensuite au pinceau sur le verre, où elle adhère solidement; le verre étant alors porté au feu, le véhicule se volatilise complètement sans que la peinture se boursoufle ou se fende. Le seul véhicule maintenant employé est une huile volatile, l'essence de térébenthine rectifiée ou épaissie; dans le premier cas on la nomme huile claire, et dans le second huile épaisse. Outre l'essence de térébenthine on se sert aussi de l'essence de lavande, de l'essence de bergamotte et de l'essence de girofle. Sur la plaque de verre qui doit recevoir la peinture on exécute sur une face avec une couleur rouge, noire ou brune tous les contours et les ombres de l'image, et sur l'autre face on enlumine avec les couleurs qui conviennent à chaque portion de l'image, ou bien on procède avec les couleurs vitrifiables comme dans la peinture à l'huile, ou bien encore on combine les deux procédés, en employant l'un dans un endroit et l'autre dans l'autre, suivant les effets que l'on veut produire. Toutes les ombres et les couleurs exécutées en couleurs sombres, ainsi que ce que l'on nomme ébauche dans la peinture à l'huile, sont faites sur la face antérieure tournée du côté de l'observateur; toutes les couleurs destinées à enluminer les parties et les flux, surtout les tons principaux, sont appliqués sur la face postérieure. Les teintes moyennes,

les passages et les gradations s'appliquent aussi bien sur la face antérieure que sur la face postérieure. Dans quelques cas, des couleurs sont appliquées sur les deux faces aux endroits qui se correspondent, afin de produire par leur combinaison, lorsqu'on regarde par transparence, des nuances particulières. Ainsi du jaune d'or sur une face et du pourpre sur l'autre donnent de l'écarlate du bleu et du jaune ; donnent du vert, etc. Avec des verres doublés on peut produire différentes ombres, en enlevant par polissage avec de l'émeri plus ou moins de la couche colorée et en suivant pour cela des contours déterminés, ou bien on polit la couche colorée jusqu'au verre blanc, et l'on produit de cette façon des ornements colorés sur fond blanc. Les parties blanches ainsi obtenues peuvent aussi être colorées sur le côté opposé pour produire différents effets. De même on peut aussi produire des nuances particulières, en recouvrant avec d'autres couleurs la face blanche d'un verre doublé d'un seul côté, ainsi on produit une nuance verte en recouvrant un verre bleu doublé sur sa face blanche avec une couleur jaune d'argent. D'après une ancienne méthode, on effectuait la cuisson des couleurs dans des chaudières de fer où l'on plaçait les plaques de verre, avec des couches alternatives de poudre de chaux sèche et que l'on chauffait ensuite au rouge. On emploie maintenant dans ce but des fourneaux à mouffes. Le fond du moufle est couvert d'une couche de poudre de chaux d'un pouce environ d'épaisseur, sur laquelle on place bien horizontalement les plaques de verre de manière à ce qu'elles ne se touchent pas et qu'elles ne touchent pas le moufle. Sur ces plaques on met une seconde couche de chaux, puis de nouvelles plaques et ainsi de suite, jusqu'au milieu du moufle. Le feu nécessaire pour la cuisson des couleurs doit agir uniformément tout autour du moufle. Lorsque le moufle est au rouge sombre et que les couleurs paraissent fondues et sans défauts sur des plaques d'épreuve, ce qui ordinairement a lieu après un chauffage de 6 à 7 heures, on enlève le feu et on laisse refroidir le moufle. Après le refroidissement complet on retire le verre du moufle, on le nettoie avec de l'eau chaude et on le dessèche avec soin.

ÉMAIL, AUTRES SORTES DE VERRES, PERLES DE VERRE,  
HYALOGRAPHIE, ETC.

**Émail.** — Sous le nom d'*émail* on désignait autrefois dans la fabrication du verre une masse vitreuse incolore ou colorée qui était rendue opaque par de l'oxyde d'étain. D'après un ancien procédé, on prépare l'émail de la manière suivante : on oxyde un alliage de 15 à 18 parties d'étain et de 100 parties de plomb en le chauffant en présence de l'air, on pulvérise l'oxyde et on le soumet à la lévigation. Le mélange d'oxyde d'étain et d'oxyde de plomb (stannate de plomb) ainsi obtenu est maintenant fritté avec une masse de verre. On communique aussi au verre l'apparence de l'émail avec de l'acide arsénieux, du chlorure

d'argent, du phosphate de calcium, de la cryolithe, du spath fluor, de l'aluminate de sodium et du sulfate de baryum précipité.

**Verre opale et verre d'albâtre.** — Le *verre opale* est un verre laiteux, peu transparent, qui contient du phosphate de calcium, que l'on y introduit sous forme d'os calcinés, de guano de Baker, de sombrerite ou de phosphorite. On l'emploie pour faire des abat-jour, des échelles thermométriques, etc. On l'obtient en mélangeant du verre blanc avec 10 ou 20 0/0 d'os calcinés (ou une quantité équivalente de phosphates minéraux nommés précédemment). Après la fusion il est tout à fait clair et transparent, mais il devient translucide et blanc laiteux à mesure qu'on le chauffe lors du travail avec la canne. La couleur blanc laiteux est d'autant plus intense qu'il a été chauffé plus souvent. On peut de cette manière colorer les verres depuis la couleur opale translucide jusqu'au blanc laiteux complet. Le verre opale a pour caractère de laisser passer la lumière artificielle avec une couleur rouge. Le *verre d'albâtre* ou *verre pâte de riz* (ainsi nommé parce que au point de vue optique il se comporte comme le riz) est un verre analogue au verre opale, mais qui est opaque et qui a un éclat beaucoup plus beau. Il n'offre pas l'aspect rougeâtre du verre préparé avec le phosphate de calcium. Le verre d'albâtre n'est point une composition particulière, c'est seulement un verre travaillé avant qu'il ait subi un affinage complet, incomplètement fondu, très-riche en silice, et dont l'aspect trouble est dû à des parties non désagrégées. On emploie pour la préparation du verre d'albâtre la même composition que pour le cristal; aussitôt que la masse est fondue, on cueille le verre et on le mouille. Lorsqu'une nouvelle charge a été fondue, on y ajoute le verre mouillé et froid, ce qui refroidit la masse, et, aussitôt que le verre est fondu, on le travaille à une température aussi basse que possible. Les particules non dissoutes de la masse du verre, qui produisent l'aspect trouble, ne doivent être que microscopiques et non des graviers ou des bulles faciles à distinguer nettement. C'est là que réside la grande difficulté dans la préparation du verre d'albâtre, parce que ces impuretés ne disparaissent pour ainsi dire qu'avec la fusion complète et l'affinage de la masse. On voit par ce qui précède qu'en réalité il n'existe aucune différence entre le verre d'albâtre et la porcelaine de Réaumur.

**Verre de cryolithe.** — Le *verre de cryolithe* (*hot-cast-porcelain*), verre blanc laiteux importé dans ces derniers temps de Pittsburg, s'obtient d'après *Williams* en fondant la composition suivante :

Silice.....	67,19 0/0
Cryolithe.....	23,84
Oxyde de zinc.....	8,97

D'après *Cheyney*, la cryolithe peut être remplacée par du spath fluor (on comprend que dans ce cas la composition doit être complètement

changée), ainsi que par de l'aluminate de sodium. *Benrath* (1869) a trouvé dans un verre laiteux de ce genre :

Silice.....	70,01 0/0
Alumine.....	10,78
Soude.....	19,21
	<hr/>
	100,00 0/0

Un tel verre se rapproche assez de la porcelaine vitreuse française.

**Verre agate et verre craquelé.** — Le *verre agate* s'obtient en chauffant ensemble jusqu'à consistance pâteuse des morceaux de verre diversement colorés ; on brasse ensuite la masse et on la travaille immédiatement. Le *verre craquelé* est une espèce de verre maintenant très-recherchée ; il présente à sa surface des dessins irréguliers formés par des fissures naturelles. Pour produire ces fissures, on plonge dans l'eau froide l'objet de verre achevé et encore rouge ; en chauffant l'objet, on rend les bords des fissures non coupants et en le soufflant on ouvre celles-ci, de telle sorte que le tout a l'aspect d'une masse de glace en fusion ou de la surface d'une roche fendillée par suite de sa décomposition à l'air. En outre les saillies qui sont laissées entre les fissures sont quelquefois polies grossièrement.

**Hæmatinon.** — Chez les anciens on désignait sous le nom d'*hæmatinon* une espèce de verre employée pour les vases de luxe, les mosaïques, etc. ; ce verre, mentionné par *Pline*, a été trouvé assez fréquemment dans les fouilles exécutées à *Pompeï*. Il est caractérisé par une belle couleur rouge comprise entre celle du cinabre et celle du minium. Il est opaque, plus dur que le verre ordinaire et susceptible d'acquérir un beau poli ; sa cassure est conchoïdale et son poids spécifique est égal à 3,5. Lorsqu'on le fond, il perd sa couleur rouge, qui peut être régénérée sans addition d'aucune substance. L'hæmatinon ne contient pas d'étain et aucune autre matière colorante que le protoxyde de cuivre. *V. Pettenkofer* a préparé l'hæmatinon en fondant ensemble de la silice, de la chaux, de la magnésie calcinée, de la litharge, du carbonate de sodium, des cendres de cuivre et des battitures de fer. Si dans le mélange on remplaçait une partie de la silice par de l'acide borique, on obtiendrait une masse qui après le polissage présenterait des cristallisations d'une grande beauté sur un fond rouge foncé presque noir. Le reflet bleuâtre diroïque sur fond foncé peut être comparé à la scintillation des étoiles sur un ciel sombre ; c'est pourquoi *V. Pettenkofer* a donné à ce verre boracifère le nom d'*astralite*. On est maintenant suffisamment fixé sur la préparation de l'hæmatinon pour pouvoir produire sûrement de cette substance les quantités que l'on désire, en couler des plaques de toutes sortes en observant les précautions nécessaires et souffler avec la canne les objets les plus variés. Ce verre peut être facilement moulé, taillé et poli, et il se distingue par sa solidité et sa dureté.

**Aventurine.** — L'*aventurine*, qui se rapproche beaucoup de l'hæma-

tion, était autrefois préparée seulement dans l'île de Murano près de Venise, mais on la fabrique maintenant dans plusieurs verreries de l'Allemagne, de l'Italie, de l'Autriche et de la France et on en fait des objets d'art et des bijoux. C'est un verre brunâtre dans lequel se trouvent disséminées des paillettes cristallines de cuivre métallique (d'après *Wöhler*, de protoxyde de cuivre d'après *V. Pettenkofer*), qui donnent un aspect chatoyant particulier. L'aventurine est assez facilement fusible. Il se forme quelquefois des scories de cuivre qui par suite du cuivre séparé qu'elles renferment offrent une grande analogie avec l'aventurine. *Frémy* et *Clémandot* ont préparé de la manière suivante un verre analogue à l'aventurine, qui contenait d'abondants cristaux de cuivre métallique : ils ont fondu pendant 12 heures un mélange de 300 parties de verre pulvérisé, de 40 parties de protoxyde de cuivre et de 80 parties de battitures de fer, et ils ont abandonné la masse à un refroidissement lent. Les verreries de Bohême et de Bavière fournissent actuellement l'aventurine aussi belle que la préparaient les fabriques de Murano. *V. Pettenkofer* a préparé l'aventurine directement avec l'hématinon ; dans ce but il a mélangé avec la masse d'hématinon en fusion une quantité de limaille de fer suffisante pour réduire la moitié du cuivre qui s'y trouve contenu et qui après une longue fusion se rassemble au fond du creuset sous forme d'un régule. Le verre récemment fondu est noir-vert foncé, par un refroidissement lent il se transforme en aventurine véritable. *V. Pettenkofer* pense, et paraît-il avec beaucoup de raison, que l'aventurine est un mélange de verre de protoxyde de fer vert avec des cristaux rouges de silicate de protoxyde de cuivre ; par extinction complémentaire des deux nuances le ton brun indéterminé de l'aventurine prend naissance. C'est pour cela que le protoxyde de fer est tout aussi indispensable et essentiel dans la fabrication de l'aventurine que le protoxyde de cuivre, car l'aspect de l'aventurine est pour ainsi dire l'effet diagonal des pouvoirs optiques des deux substances. C'est pourquoi on obtiendra toujours de l'aventurine si l'on dissout dans une masse de verre pas trop difficilement fusible un mélange à parties égales de protoxyde de fer et de protoxyde de cuivre et si, lorsque la dissolution est effectuée, on laisse refroidir la masse dans des conditions favorables à la production des cristaux. Le protoxyde de cuivre, par un refroidissement lent, se séparera sous forme d'une combinaison cristalline rouge et le protoxyde de fer restera dissous dans le verre avec une couleur verte. *Pelouze* a découvert que l'on peut préparer de l'aventurine de chrome en ajoutant à la composition une grande quantité de chromate de potassium, duquel il se sépare des paillettes d'oxyde de chrome ; *A. Wächter* avait déjà en 1849 proposé une composition de ce genre pour couverte de la porcelaine.

**Verre incrusté.** — Pour produire des *incrustations* dans le verre, on renferme des objets en relief faits avec de l'argile blanche peu cuite et non vernie ou avec de la stéatite entre des couches de verre plombeux

placées encore rouges l'une sur l'autre. L'objet en relief prend alors le même aspect que s'il était en argent mat. Ce reflet semblable à celui de l'argent est dû à une petite quantité d'air qui se trouve entre la surface de l'argile et le verre. L'art de l'incrustation du verre a été découvert il y a environ 80 ans par un verrier de Bohême, découverte toute fortuite, qui est le résultat de l'observation du reflet argentin d'une goutte de rosée sur une feuille tomenteuse. Il parvint à produire le même effet sur le verre. Si la couche supérieure du verre a une couleur jaune convenable, l'objet en relief prend l'aspect de l'or mat.

**Verre filigrané.** — On désigne sous le nom de *verre filigrané* les objets de verre dans lesquels on observe des filets opaques blancs ou colorés parallèles les uns aux autres ou se croisant comme les fils d'un tissu. La fabrication de cette espèce de verre est essentiellement basée sur ce fait, qu'une baguette de verre grosse et courte peut sans altération de sa forme ronde ou anguleuse être étirée, lorsqu'elle est chauffée au rouge, en un filet ayant un diamètre égal à celui d'un cheveu et même encore plus petit. Pour fabriquer le verre filigrané, on plonge des baguettes de verre opaque ou coloré dans du verre opaque et on les étire aussi minces qu'on veut les avoir pour leur emploi ultérieur. On réunit aussi plusieurs baguettss ensemble et on les étire en un fil dans lequel plusieurs filets courent parallèlement les uns aux autres. Si l'on tord ce fil comme une corde, les filets s'enroulent en spirale en demeurant parallèles et semblent se croiser, ce qui donne à l'ensemble tout à fait l'aspect d'un tissu lâche. Si l'on réunit un certain nombre de ces baguettes de manière à former un cylindre assez élevé, on a un vase qui, avant d'être achevé, peut encore être tordu dans sa totalité, de telle sorte que les fils forment à leur tour des spirales autour de la périphérie du vase. Si l'on prend deux de ces tubes, qui sont tordus en sens contraire et dont les dimensions sont telles qu'ils peuvent être introduits l'un dans l'autre, si on les chauffe et si on en forme un vase, celui-ci prend l'aspect d'un tissu fin et régulier ; mais comme les petites baguettes ne se touchent que dans les points saillants et que d'un autre côté une petite quantité d'air est renfermée dans les parties situées plus profondément, air qui se dilate uniformément sous l'influence de la chaleur, il se produit aux points de contact de petites bulles d'air sphériques, qui contribuent beaucoup à l'embellissement de l'effet du tout. La présence des bulles d'air constitue le caractère du *verre réticulé*, qui contient dans son épaisseur un tissu réticulé formé de petites bulles d'air.

**Millefiori.** — Les millefiori sont des objets de verre semblables à des mosaïques (presse-papier, manches de couteaux, pommes de cannes, etc.) qui contiennent enfermés dans une enveloppe de cristal des dessins colorés de diverses manières. La préparation des millefiori de même que celle du verre filigrané repose sur ce fait, qu'une baguette de verre à l'état pâteux peut sans altération de sa forme ronde ou anguleuse être étirée aussi mince qu'un cheveu et même encore plus fine. Si l'on

mabre par exemple une baguette de verre rouge et si on la plonge ensuite successivement dans du verre blanc, bleu et vert, la section transversale de la baguette offrira un noyau rouge entouré d'anneaux blanc et vert. Si cette baguette ronde, lorsqu'elle a été chauffée, est comprimée sur sa circonférence à des distances régulières au moyen d'un instrument de fer, il se formera dans sa coupe transversale une étoile contenant un disque rouge entouré de lignes en zigzags colorées. La confection des objets en millefiori s'effectue de la manière suivante : on fait d'abord ce que l'on désigne sous le nom d'*éléments*, c'est-à-dire des séries de baguettes de couleurs et de formes variées, qui peuvent ensuite être combinées comme on le désire ; dans ce but, on prend par exemple une baguette courte et grosse de verre rouge et on l'entoure avec six filets de verre bleu, auxquels on donne à l'aide d'une pince une forme telle que leurs coupes transversales représentent des triangles. On remplit les intervalles compris entre ceux-ci avec du verre blanc mélangé avec de l'oxyde d'étain et par conséquent opaque. Avec ce verre on transforme maintenant le tout en une baguette qui contient toutes les parties, mais sur une grande échelle. Si alors on chauffe la pièce jusqu'à ce qu'elle soit ramollie et si on l'étire suivant la longueur, jusqu'à ce qu'elle n'ait plus que 12 centimètres un quart à 2 centimètres de diamètre, toutes les parties de l'élément deviendront proportionnellement plus petites, sans que cependant leur position respective soit changée. La coupe présentera par conséquent le dessin primitif avec une grande régularité et une grande netteté. Si, pendant que l'on étire, on tord les éléments, il se produit des spirales, dont les formes peuvent être variées de diverses manières. L'élément est partagé en tronçons d'environ 1 centimètre de longueur à l'aide du ciseau et du marteau. Pour les objets en millefiori simples on arrange sur une plaque de cristal fortement chauffée les tronçons de l'élément, de manière à former un dessin plus grand, que l'on renferme en plaçant par-dessus une plaque de cristal chaud. Les vases creux, les flacons et les autres objets de ce genre ronds sont soufflés plus petits qu'ils doivent être, et lorsque les disques colorés ont été disposés en dessins, on plonge de nouveau le vase dans le verre liquide et on termine le soufflage, ou bien on dépose les dessins entre deux véritables parois de verre. Les presse-papier sphériques de Bohême contenant à l'intérieur des fleurs ou d'autres objets colorés sont les objets en millefiori les plus recherchés ; on les prépare de la manière suivante : lorsque les tronçons de baguettes ont été arrangés convenablement et lorsque une masse de verre à l'état pâteux cueillie avec une tige de fer a été appliquée par-dessus, l'ouvrier plonge de nouveau le tout dans le verre en fusion du creuset, afin qu'il se forme au dessus une masse de verre sphérique, à laquelle après la solidification et le refroidissement on donne au moyen du polissage, si cela paraît nécessaire, la forme que l'on désire.

**Perles de verre.** — On distingue deux espèces de *perles fausses* ou *perles de verre*, les perles massives ou fondues et les perles creuses ou souf-

flées. Les premières portent aussi le nom de *perles de Venise*, parce que autrefois c'était surtout à Venise qu'on les fabriquait. Pour la préparation des petites perles de Venise, on se sert de petites baguettes de verre creuses ou tubes creux fabriqués dans les verreries de l'île Murano près Venise ; ces tubes ont un diamètre extérieur égal à 1 centimètre environ, et leur diamètre intérieur est à peu près le tiers ou le quart du premier. Les tubes se composent soit de verre blanc et de verre opale coloré, soit d'émail préparé avec de l'oxyde d'étain, que l'on peut colorer de toutes les manières avec des oxydes métalliques <sup>1</sup>.

*Perles massives.* Pour faire les perles de verre avec ces tubes, on coupe ceux-ci en petits morceaux, que l'on tamise. Mais ces petits morceaux de tubes n'ont pas encore la forme sphérique, ils ont plutôt celle de petits cylindres à angles aigus, qui doivent être arrondis, parce que sans cela ils couperaient le fil. Dans ce but on introduit les petits morceaux de verre dans un vase où se trouve de la poudre de charbon et on les brasse avec la poudre afin que celle-ci remplisse leur cavité et s'oppose ainsi à ce que cette dernière ne vienne à se boucher sous l'influence de la chaleur. On les met ensuite dans un vase de fer à fond plat large et chauffé presque jusqu'au rouge et on les brasse sans interruption avec une spatule de fer. Les angles aigus s'émousent et s'arrondissent sous l'influence de ce brassage. Aussitôt que ce point est atteint, on les laisse refroidir, on les lave dans de l'eau en les brassant fortement et on les fait sécher. Dans d'autres fabriques les petits morceaux de verre sont arrondis dans un appareil semblable à un tambour pour griller le café que l'on tourne au-dessus d'un foyer. Lorsque les perles sont achevées, on les enfle dans un cordon. Dans le Fichtelgebirge de Bavière on préparait autrefois des perles *roulées* de la manière suivante : l'ouvrier plonge dans du verre fondu une longue tige de fer, qui se termine en une pointe conique, laquelle est recouverte avec de l'argile. Lorsqu'il a cueilli la quantité de verre nécessaire, il tourne la tige de fer jusqu'à ce que la masse recueillie ait pris une forme sphérique ; après le refroidissement la masse est détachée de la tige et elle forme maintenant une perle.

*Perles creuses.* Les *perles creuses* ou *soufflées* sont tout à fait différentes des perles de Venise ; elles se rapprochent beaucoup des perles véritables par leur forme, leur éclat et leur poli ; elles ont été découvertes en 1636 par un fabricant de chapelets français nommé *Jaquin*. *Jaquin* remarqua que, lorsqu'on lavait des ablettes (*Cyprinus alburnus*) avec de l'eau, celle-ci, après avoir été abandonnée au repos, donnait un dépôt composé des écailles de ces poissons, qui possédait le plus bel éclat nacré. Cette observation fut le point de départ de la fabrication des perles artificielles. *Jaquin* enleva les écailles aux ablettes et il nomma le mélange de ces écailles avec de l'eau *essence d'Orient* <sup>2</sup>. Primitivement on recouvrait avec

<sup>1</sup> L'exploitation des perles de verre de Venise a représenté en 1868 une valeur de 7,755,000 francs.

<sup>2</sup> La substance nacré doit être identique avec la *guanine*.



cette essence de petites boules de plâtre ou d'une autre pâte durcie. Mais comme cet enduit se séparait des petites boules sous l'influence de la chaleur ou de l'humidité, on ne tarda pas à recouvrir intérieurement avec de l'essence d'Orient, à la manière d'un miroir, de petites sphères de verre mince. C'est ainsi que l'on prépare encore aujourd'hui les perles fausses.

Les perles sont tantôt sphériques, tantôt en forme d'olives ou d'amandes, tantôt en forme de disques. Les perles sont soufflées avec des tubes de verre de diverses grosseurs. Pour les espèces fines le travail se fait toujours avec deux tubes sur lesquels on souffle alternativement des perles, qui d'abord ne sont pas percées; le percement des ouvertures s'effectue avec le tube qui a servi précédemment et que dans ce but on soude à la perle déjà formée. La plupart des perles se font en forme de sphère à surface unie; cependant les perles que l'on fabrique sous le nom de *perles goîtreuses* portent des excroissances que l'on produit de la manière suivante: l'ouvrier touche rapidement la perle avec le tube de verre dont une extrémité est chauffée au rouge et il tire alors en avant la partie qui doit faire saillie ou bien il met en contact avec la flamme différentes parties du globule de verre et il souffle doucement dans le tube, ce qui amène la formation de petites éminences. Lorsque les perles sont achevées, on recouvre leur face intérieure avec de l'essence d'Orient. Il faut plus de 4000 poissons pour obtenir 500 grammes d'écailles, et celles-ci ne fournissent pas tout à fait 120 grammes d'essence d'Orient, de telle sorte que par conséquent 18 à 20 mille poissons sont nécessaires pour produire 500 grammes d'essence. On enlève simplement aux poissons leurs écailles blanc d'argent, on les fait tremper pendant quelques heures dans l'eau fraîche, afin de séparer le mucus qui y adhère, on passe ensuite le liquide dans un tissu de lin et on le laisse reposer. L'essence d'Orient se dépose au fond du vase; on la lave encore une fois avec de l'eau, puis avec un peu d'ammoniaque, on la mélange avec une dissolution de colle de poisson et on la conserve pour l'usage. L'addition de l'ammoniaque a pour but d'empêcher l'altération du liquide.

Pour recouvrir la face interne des perles avec cette essence, on aspire une petite quantité du liquide avec un tube de verre étiré en une pointe fine, on introduit la pointe dans l'ouverture d'une perle et l'on souffle un peu de liquide dans celle-ci; on imprime ensuite à la perle un mouvement de rotation, afin que le liquide se répande partout, puis on dépose les perles sur un tamis dont le fond est couvert avec du parchemin et on les secoue continuellement jusqu'à ce qu'elles soient sèches. Les perles sont maintenant apportées dans l'étuve: afin qu'elles soient moins cassantes et plus lourdes, et que l'essence qu'elles portent sur leur face interne se conserve plus longtemps, on les remplit avec de la cire. Les perles remplies de cire sont percées et mises en chapelet pour être ensuite livrées au commerce. Dans les perles rouges qui doivent imiter le corail, dans les perles jaunes, etc., on souffle des couleurs à la gomme arabique; dans

les *perles miroitantes* à éclat métallique, un alliage facilement fusible.

**Hyalographie.** — L'art de graver sur verre a été découvert en 1670 par l'artiste *Heinrich Schwankhardt* (ou *Schwanhard*) de Nuremberg. Il se pratique de la manière suivante. Si l'on arrose de la poudre de spath fluor avec de l'acide sulfurique concentré, il se dégage, lorsqu'on chauffe, de l'acide fluorhydrique  $\text{FH}$ , qui, s'il arrive au contact du verre, donne naissance avec la silice de ce dernier à du fluorure de silicium  $\text{SiF}_2$ , dont la plus grande portion se dégage, et à de l'eau. Sur les parties attaquées les autres éléments du verre restent sous forme d'une poudre légère, qui peut être enlevée avec facilité. La première idée de graver sur des plaques de verre des dessins propres à être reproduits *par impression* est due à *Hann*, de Varsovie (1829). Plus récemment (1844) l'impression à l'aide de plaques gravées sur verre ou *Hyalographie* a reçu une nouvelle impulsion de la part de *Böttger* et *Bromeis* et dans l'Imprimerie Impériale de Vienne elle a été beaucoup perfectionnée par l'ancien directeur de cet établissement *Von Auer*. Dans la gravure sur verre on ne peut pas employer le fond qui sert ordinairement pour les métaux, parce qu'il est enlevé de la plaque de verre par l'acide fluorhydrique. D'après la méthode de *Püzl*, le fond le plus convenable se compose d'une dissolution dans l'essence de térébenthine d'un mélange fondu d'asphalte et de blanc de baleine, ou d'un mélange de 1 partie d'asphalte, de 1 partie de colophane et d'une quantité d'essence de térébenthine suffisante pour que la masse ait à peu près la consistance d'un sirop. La plaque de verre à graver est recouverte avec l'un ou l'autre de ces mélanges ou vernis, puis entourée d'un bord de cire ou de règles de bois enduites de cire, afin que l'acide fluorhydrique ne puisse pas déborder; on laisse agir l'acide jusqu'à ce que les traits les plus fins aient acquis la profondeur nécessaire. On enlève ensuite l'acide fluorhydrique, on lave la plaque de verre avec de l'eau, on la dessèche avec soin, on recouvre avec le vernis les parties où l'acide a pénétré à une profondeur suffisante, on fait agir de l'acide frais dans les points qui doivent être attaqués encore plus profondément; en effectuant méthodiquement ces opérations, on peut obtenir une gradation suffisante dans la profondeur de chacun des traits. D'après *Bromeis* et *R. Böttger*, à cause de la parfaite homogénéité du verre, on aurait beaucoup moins à craindre de voir l'acide attaquer le verre au-dessous du vernis, que pour le cuivre ou l'acier, mais on a remarqué à Vienne que l'acide fluorhydrique a plus que tout autre corps corrosif la propriété de s'insinuer entre la plaque et le vernis, et c'est principalement à cause de cette propriété que jusqu'à présent l'hyalographie n'a trouvé aucune application pratique véritable. La plaque gravée est chauffée et traitée par l'essence de térébenthine pour la débarrasser du vernis. La presse lithographique est la plus convenable pour ce genre d'impression. Afin que la plaque ne se brise pas sous la presse, on la mastique dans une plaque de fonte ou de bois plus grande. Comme mastic on emploie pour les grandes plaques un mélange de plâtre fraîchement cuit et de colle; on se

sert au contraire pour les plus petites avec avantage d'un mélange de poix et de terre bolaire. Les dessins des plaques sont rendus avec une pureté et une délicatesse très-grandes, cependant ils ont une certaine dureté et une certaine roideur, qu'avec le verre on ne pourrait faire disparaître que difficilement, tandis que, lorsqu'on se sert de l'acier ou du cuivre, les dessins peuvent être retouchés avec le burin. En outre le verre ne paraît pas très-convenable pour les objets d'art, il peut cependant être employé avec avantage pour les cartes de géographie, les billets de banque, etc. La gravure sur verre dans un but décoratif s'effectue également au moyen de l'acide fluorhydrique. D'après le procédé de *Tessié du Motay* et *Maréchal* de Metz, la meilleure manière de produire l'acide consiste à se servir d'un bain composé de 250 grammes de fluorhydrate de fluorure de potassium, de 1 litre d'eau et de 250 grammes d'acide chlorhydrique ordinaire. Pour la gravure et l'écriture mates sur verre *Kessler* recommande une solution de fluorure d'ammonium, qui effectivement est tout à fait convenable pour l'étiquetage des flacons, des bocaux, des tubes, etc.

## CÉRAMIQUE OU FABRICATION DES POTERIES.

### NOTIONS GÉNÉRALES SUR LES ARGILES.

**Formation de l'argile.** — Les feldspaths appartiennent aux combinaisons d'alumine les plus importantes qui se rencontrent dans la nature. Ces minéraux forment une partie importante des terrains et constituent des éléments essentiels des roches gneissiques, granitiques et porphyroïdes. La couche du terrain primitif qui entoure notre globe se compose en majeure partie de feldspath, de mica et de quartz.

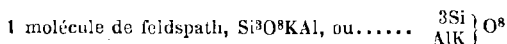
Le feldspath de potassium  $\left. \begin{matrix} 3\text{Si} \\ \text{AlK} \end{matrix} \right\} \text{O}^8$  (avec 65,14 de silice, 18 d'alumine et 16,6 de potasse) porte le nom d'*orthose*; si le potassium est remplacé par du sodium, le feldspath se nomme *albite*. Un grand nombre de feldspaths contiennent du baryum (d'après *Al. Mitscherlich* 0,4 - 2,25 0/0). Lorsque le feldspath (ou diverses variétés d'amphibole et de pyroxène) se décompose sous l'influence de l'eau, de l'acide carbonique et des variations de température, du silicate de potassium devient libre et est entraîné par l'eau; les plantes absorbent une partie de ce sel, qui doit être regardé comme la source principale de toute la potasse contenue dans les cendres des végétaux; mais une autre partie étant décomposée par l'acide carbonique, de l'acide silicique se sépare, tandis que du carbonate de potassium se dissout. Par suite de cette décomposition, de l'acide silicique non combiné (soluble dans la potasse) est toujours mélangé au résidu, et c'est cet acide qui quelquefois a donné lieu à la formation de l'opale, de la calcédoine et au quartz agate grossier (*Hornstein infusible*)<sup>1</sup>. Le silicate

<sup>1</sup> Ainsi, par exemple, on trouve dans la terre à porcelaine d'Oberzelle, près Passau, de l'opale et de la demi-agate; de même, le quartz résinite analogue à la ménilite (*Knollenstein*)

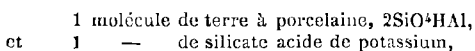
d'aluminium qui reste constitue l'*argile* dont l'élément le plus essentiel est précisément le silicate d'aluminium.

*Kaolin.* L'argile telle qu'elle se trouve sur le lieu de sa formation ne donne qu'une pâte très-peu plastique lorsqu'on la pétrit avec de l'eau ; on nomme cette espèce d'argile *kaolin* ou *terre à porcelaine* ; mélangée avec du quartz, du mica, etc., elle forme des amas dans le terrain primitif, ce qui démontre sa formation aux dépens du feldspath, d'un granite, d'un porphyre, etc. Lorsque cette espèce d'argile, après avoir été entraînée par des inondations, s'est de nouveau déposée, il se forme cette *argile*, qui donne avec l'eau la masse plastique que l'on connaît. La composition chimique des différents kaolins et argiles est variable, précisément pour cette raison, qu'indépendamment de la substance plastique proprement dite ils renferment les matières étrangères mélangées mécaniquement que nous avons mentionnées plus haut. Mais dès que ces matières ont été éliminées soit par lévigation, soit par une courte ébullition avec une lessive de potasse (ce qui enlève l'acide silicique libre), on trouve, dans la plupart des cas, que la masse plastique pure contient pour 1 molécule de silice, 1 molécule d'alumine et 2 molécules d'eau. La quantité de l'acide silicique libre varie entre 1 et 14 0/0.

La décomposition à l'air du feldspath peut être mise en évidence par le schéma suivant :



donne avec le concours de l'eau :



et ce dernier se décompose en partie de manière à ce que de la silice se sépare et qu'il reste une combinaison soluble (de la composition du verre soluble). Les gisements connus où l'on trouve de la terre à porcelaine en assez grande quantité pour être exploitée sont les suivants : 1° dans le royaume de Bavière, les environs d'Aschaffenburg, et en outre Stollberg, Diendorf, Oberedsdorf et quelques autres localités de la Bavière inférieure ; dans quelques endroits de la haute Palatinie (Schwefelgosse, Brands, Niederlamitz, Göpfersgrün) et du haut Palatinat (Beratzhausen et Ehefeld, près de Amberg). Le kaolin qui se trouve près de Wegscheid dans la Bavière inférieure et qui provient de la décomposition du gneiss (ou spath porcelaine, d'après *Fuchs*) est ordinairement nommé terre à porcelaine de Passau. Matière employée dans la fabrique de porcelaine de Nymphenbourg ; 2° dans le royaume de Prusse, Morl et Trotha, près de Halle. Porphyre décomposé. Matière employée dans la fabrique de porcelaine de Berlin ; 3° dans le

des Allemands), que l'on rencontre dans le porphyre décomposé des environs de Halle, a dû se former d'une manière analogue.

royaume de Saxe, Aue, près de Schneeberg (maintenant épuisé), et Seilitz, près de Meissen. Le kaolin du premier gisement provient de la décomposition du granite, celui du second de la décomposition du porphyre. La terre de Seilitz est employée dans la fabrique de porcelaine de Meissen ; 4° dans la monarchie austro-hongroise, Brenditz en Moravie, Zedlitz, près de Carlsbad en Bohême, Prinzdorf en Hongrie ; 5° en France, Saint-Yrieix, près Limoges. Gneiss décomposé ; 6° en Angleterre, Saint-Austle, en Cornouailles ; granite décomposé. Le *cornish stone*, qui, dans les districts argileux de l'Angleterre, joue un grand rôle, est de la pegmatite à demi décomposée ; cette dernière roche est un mélange d'orthose et de quartz. Il se rencontre à Tregoning-Hill, près de Helstone, et il renferme une certaine quantité de silicate de potassium, ce qui fait qu'on peut aussi l'employer pour le vernissage ; 7° en Chine.

Il est évident que la pureté de l'argile doit être altérée par des substances étrangères, qui varient suivant la nature de la roche mère, par la décomposition de laquelle l'argile a pris naissance. Les grandes différences que l'on observe dans les propriétés de l'argile proviennent de la qualité et de la quantité de ces substances étrangères, ainsi que des proportions extrêmement différentes suivant lesquelles sont combinés les éléments de chaque argile (acide silicique et alumine). Dans les espèces d'argile de qualité inférieure on trouve les substances étrangères suivantes : sable (soit sous forme de sable quartzeux véritable, soit sous forme d'acide silicique soluble dans la potasse, soit sous forme de fragments de minéraux non décomposés), combinaisons barytiques, carbonate de calcium et carbonate de magnésium, sesquioxyde de fer, fer sulfuré et matières organiques. L'argile qui se rencontre dans les terrains de formation plus récente et surtout dans les terrains d'alluvion est beaucoup plus fréquente que la terre à porcelaine.

**Propriétés de l'argile.** — La *couleur*, la *plasticité* et *résistance au feu* (fusibilité difficile), sont des propriétés de l'argile importantes à considérer au point de vue des applications industrielles de cette substance.

*Couleur.* La couleur de l'argile, telle qu'elle se trouve dans la nature, est blanche, jaunâtre, bleuâtre ou vert-gris. L'argile pure est blanche ; les autres couleurs sont donc dues à la présence de matières étrangères. L'argile blanche contient quelquefois de petites quantités de protoxyde de fer, et après la calcination elle devient jaunâtre ou rougeâtre ; celle qui est colorée et dont la coloration tient à la présence de substances organiques, devient au contraire fréquemment blanche lorsqu'on la calcine, et cela par suite de la volatilisation des matières étrangères. Les autres argiles colorées changent de couleur lorsqu'on les chauffe au rouge et deviennent rougeâtres ou jaune rougeâtre. Les objets délicats ne peuvent être faits qu'avec une argile blanchissant au feu.

*Plasticité.* L'argile absorbe l'eau avec avidité et forme avec ce liquide une masse tenace, qui peut être pétrie et moulée (qui est plastique) et qui est propre à recevoir des empreintes délicates. Il est clair que la

plasticité d'une argile dépend de la quantité d'argile plastique qu'elle renferme et qu'elle doit recevoir, si elle ne contient pas un élément plastique. C'est le sable qui nuit le plus à la plasticité d'une argile, la chaux est moins nuisible, et l'oxyde de fer l'est moins que toute autre substance. Les argiles qui sont plastiques à un haut degré, sont appelées *grasses* et *longues* (parce que, lorsqu'elles sont pétries avec de l'eau, elles sont onctueuses au toucher, et peuvent être étirées sans se rompre au premier effort); les argiles *maigres* et *courtes* possèdent des propriétés opposées, elles sont rudes au toucher, elles se rompent facilement et ne possèdent qu'une faible plasticité. Toutes les argiles *subissent un retrait*, c'est-à-dire qu'elles prennent un volume moindre, aussi bien par la dessiccation que par la cuisson, d'où il résulte que la forme des objets *s'altère* ou que l'argile *se fend*. Une même argile éprouve un retrait d'autant plus considérable, qu'elle a été plus humide et qu'elle a été plus longtemps soumise à l'action de la chaleur. Les argiles grasses éprouvent un retrait plus grand que les argiles maigres. La diminution de la surface sous l'influence du retrait varie de 14 à 31 0/0, celle de la capacité de 20 à 43 0/0. Sous l'influence de la cuisson, la densité et la dureté d'une argile augmentent souvent au point que celle-ci donne des étincelles sous le choc de l'acier; mais elle a complètement perdu sa propriété de former avec l'eau une masse plastique.

*Fusibilité.* L'argile pure (silicate d'aluminium) est infusible (réfractaire) par elle-même, mais elle devient plus ou moins facilement fusible lorsqu'elle renferme des substances étrangères comme la chaux, l'oxyde de fer et d'autres bases. D'après les recherches de *E. Richters* (1868), c'est la magnésie qui nuit le plus à la fixité (infusibilité) d'une argile, la chaux est moins nuisible, l'oxyde de fer l'est encore moins et la potasse l'est le moins. Il est évident que l'argile fusible ne peut pas être employée pour la fabrication de ces poteries, qui doivent être très-dures comme la porcelaine ou comme les briques réfractaires et les creusets, qui sont destinés à être exposés à de hautes températures. Certaines espèces d'argiles difficilement fusibles et réfractaires éprouvent une sorte de fusion superficielle sous l'influence d'une très-haute température, de telle sorte que leur surface (à demi vitrifiée par cette fusion) devient lisse et polie et qu'elles ne happent plus à la langue. Dans la fabrication de certaines poteries on provoque ou on favorise cette tendance à la fusion superficielle en ajoutant des produits appropriés.

**Classification des argiles.** — On a coutume de classer de la manière suivante les espèces d'argiles employées dans les arts céramiques :

- 1° *Argile réfractaire* (terre à porcelaine et argile plastique) ;
- 2° *Argile fusible* (terre à potier, terre à foulon, argile smectique) ;
- 3° *Argile calcaire* ou *effervescente* (marne, terre à briques, Lehm, Löss, argile limoneuse) ;
- 4° *Argile ocreuse* (craie rouge, terre boltaire, ocre).

*Argile réfractaire.* — Après la terre à porcelaine (kaolin) mentionnée

précédemment l'*argile réfractaire* (argile à porcelaine, argile à cassettes, terre de pipe, argile plastique) est l'espèce d'argile la plus importante; elle est diversement colorée, très-tenace, plastique à un haut degré, elle blanchit au feu et elle ne fond pas à la température du four à porcelaine. Elle se rencontre ordinairement dans des sédiments tertiaires, où elle est accompagnée par d'autres espèces d'argile ou par des masses de sable quartzeux et quelquefois par des dépôts de lignite. Pour la pratique il est important de savoir que souvent les argiles de la même formation et du même gisement offrent des différences importantes relativement à la résistance au feu, différences dont *C. Bischof*, *Otto senior*, *Th. Richters* et *A. Türschmidt* ont essayé de pénétrer la cause, les premiers au point de vue expérimental et le dernier au point de vue pratique. Les dépôts les plus connus sont les suivants : près de Klingenberg sur le Mein (dans la Basse-Franconie), sur les bords du Rhin (Coblentz, Cologne, Lautersheim et Vallendar), Wiesloch dans le pays de Bade, Buntzlau en Silésie, Schwarzenfeld (près de Schwandorf), Amberg, Kemnath et Mitterteich en Bavière, Grossalmerode dans la province de Hesse, à Colditz et à Hubertourbourg en Saxe, à Einberg près de Cobourg, dans les environs de Namur en Belgique, près de Dreux en France, Devonshire et Stourbridge en Angleterre. Les analyses suivantes donnent une idée de la composition de quelques argiles réfractaires :

	1.	2.	3.	4.	5.
Silice.....	47,50	45,79	53,00	63,30	55,50
Alumine.....	34,37	28,10	27,00	23,30	27,75
Chaux.....	0,50	2,00	1,25	0,73	0,67
Magnésie.....	1,00	—	—	—	0,75
Sesquioxyde de fer.....	1,24	6,55	1,75	1,80	2,00
Fau.....	1,00	16,50	—	10,30	10,53

1. Almerode dans la Hesse Électorale (creusets de fusion); 2. Schildorf, près de Passau (creusets de graphite); 3. Einberg, près de Cobourg, (cassettes pour la porcelaine, briques réfractaires); 4. Stourbridge; 5. Newcastle (briques réfractaires).

*Terre à potier.* — La terre à potier ordinaire possède la plupart des caractères extérieurs de l'argile plastique; beaucoup d'espèces sont douces au toucher et forment avec l'eau une masse assez tenace, seulement elles sont plus friables et elles se désagrègent beaucoup plus facilement dans l'eau. Souvent l'argile à poterie est fortement colorée et elle conserve sa couleur même après la cuisson. Le plus souvent elle fait même un peu d'effervescence avec l'acide chlorhydrique et constitue alors un terme de transition vers la marne. Par suite de la chaux et du sesquioxyde de fer qu'elle renferme elle est fusible et suivant la quantité de ces substances étrangères elle fond à une température plus ou moins élevée en une masse foncée analogue à une scorie. Elle se trouve principalement dans les formations les plus récentes de l'écorce terrestre, souvent tout

à fait à la surface, quelquefois cependant aussi en dépôts puissants dans les formations tertiaires et secondaires. On y rencontre parfois des corps étrangers, comme des restes organiques, du fer sulfuré jaune, du fer sulfuré blanc, du gypse, des rognons de sphérosidérite argileuse.

*Terre à foulon.* — La *terre à foulon* (*argile smectique*) est une masse molle, friable, qui provient de la décomposition de la diorite et des schistes dioritiques. Elle se désagrège au contact de l'eau en donnant une poudre ténue et elle forme une bouillie non plastique. C'est sur cette propriété de se désagréger finement et rapidement dans l'eau et dans cet état d'absorber les matières grasses, que repose l'emploi de cette argile pour le dégraissage, pour le foulage du drap, etc. Elle se trouve près Biegate dans le comté de Surrey et près de Maidstone dans le comté de Kent; on la rencontre en outre à Vaels près d'Aix-la-Chapelle, à Rosswein en Saxe, dans la Hesse (aux environs de Cassel), en Bohême, dans la Silésie, en Moravie, en Styrie. On l'emploie aussi dans la fabrication du papier marbré et des tapisseries, on s'en sert aussi pour mélanger avec l'outrigger.

*Marne.* — La *marne* est un mélange mécanique d'argile, de carbonate de calcium, qui contient quelquefois aussi du sable (marne sablonneuse) et d'autres substances étrangères. Lorsque c'est la chaux qui prédomine, elle porte le nom de *marne calcaire*; lorsque c'est l'argile, on l'appelle *marne argileuse*. Au contact de l'eau elle se désagrège et forme une masse pâteuse non cohérente. Elle fait une vive effervescence avec les acides, et souvent alors il s'en dissout plus de la moitié de son poids. Elle fond facilement. La marne se rencontre principalement dans les terrains secondaires récents, dans la formation du grès bigarré et des marnes irisées, ainsi que dans le lias et le terrain crétacé. Quelques variétés de marnes que l'on ne cuit pas fortement sont employées pour fabriquer des poteries. Son emploi en agriculture comme amendement est sa principale application.

*Argile limoneuse.* — L'*argile limoneuse* (*Lehm, Löss*, terre à briques) forme la transition entre l'argile et le sable. C'est une argile mélangée avec du sable quartzéux, une quantité plus ou moins grande de sesquioxyle de fer et quelquefois aussi avec de la chaux; elle a une couleur jaune ou brunâtre, qui après la cuisson passe au rouge. Elle forme avec l'eau une masse peu plastique et elle n'est pas très-réfractaire. Le *Lehm* est la formation argileuse la plus répandue et, comme il se rencontre principalement dans les dépôts les plus récents de l'écorce du globe et tout près de la surface, il exerce une grande influence sur la porosité du sol. La *terre glaise*, que l'on rencontre dans un grand nombre de formations tertiaires et secondaires, est analogue à l'argile limoneuse. Le *Löss* déposé en grande masses dans la vallée du Rhin est une espèce de *Lehm* à grains fins. L'argile limoneuse est employée pour la fabrication des briques; mélangée avec de la paille, elle sert dans les constructions en bousillage et en pisé; on l'emploie pour la construction des



murs réfractaires, des cheminées, mais dans ce cas elle ne réunit pas les pierres en un tout, comme le fait le mortier de chaux, elle ne fait que remplir les joints.

Les mélanges d'argile et d'hydrate de sesquioxyde de fer, comme la *craie rouge*, la *terre bolaire* et les *ocres*, plus rarement employés en Allemagne dans la fabrication des poteries, peuvent être passés sous silence.

**Composition des kaolins.** — Les kaolins à l'état pur et seulement dépouillés par le lavage des corps volumineux (grains de quartz et autres substances analogues) sont un mélange de terre à porcelaine avec le résidu des roches mères. L'argile à porcelaine, c'est-à-dire la partie plastique du kaolin, a toujours la même composition. La composition des kaolins est mise en évidence par les analyses suivantes :

GISEMENTS.	RÉSIDU		SILICE		ALUMINE.	EAU.
	DE LA	ROCHER-MÈRE.	libre.	combinée à l'alumine.		
Saint-Yrieix.....	9,7	10,9	31,0	34,6	12,2	
Cornouailles.....	19,6	1,2	45,3	24,0	8,7	
Devonshire.....	4,3	10,1	34,0	36,8	12,7	
Passau.....	1,5	9,7	36,7	37,0	12,8	
Aue.....	18,0	1,7	34,2	34,1	11,0	
Morl, près Halle.....	43,8	4,4	21,6	22,5	7,5	

## FABRICATION DES POTERIES.

**Classification des poteries.** — En tenant compte de la structure intérieure de la masse calcinée (de la *pâte*), on peut, tout naturellement, distinguer les poteries en *poteries compactes* et en *poteries poreuses*. Les poteries *compactes* ont été assez fortement chauffées pour que leur pâte paraisse à demi vitrifiée; elles sont vitreuses dans leur cassure, translucides, imperméables à l'eau et elles donnent des étincelles sous le choc de l'acier. La poterie *poreuse* n'est pas vitrifiée dans sa masse, aussi est-elle peu cohérente; sa cassure est terreuse, sa masse friable, elle se laisse traverser par l'eau lorsqu'elle n'est pas vernissée et elle happe à la langue. La pâte cuite, qu'elle soit dure ou poreuse, reste *rugueuse*, dans lequel cas la poterie est dite *simple*, ou bien on la recouvre avec une masse vitreuse, la *glacure*, et elle se nomme alors poterie *composée*.

Les poteries peuvent être classées synoptiquement de la manière suivante:

I. *Poteries compactes*. A. *Porcelaine véritable* ou *dure*. Pâte pour ainsi dire vitrifiée, ne pouvant être rayée avec le couteau, finement granuleuse, translucide, sonore, blanche, homogène et difficilement fusible. Cassure un peu conchoïdale et finement granuleuse. Poids spécifique de 2,07 à 2,49. La masse se compose de deux substances, l'une infusible, le kaolin, qui lui communique sa propriété de supporter, sans se ramollir, le degré de chaleur nécessaire pour la formation de la porcelaine, et l'autre, le flux, matière non plastique que l'on ajoute au kaolin et qui doit fondre

en un verre ; le flux est le plus souvent du feldspath avec ou sans addition de gypse, de la craie et du quartz ; la glaçure (ou couverte) est tout à fait semblable au flux ajouté à la pâte et elle se compose également de feldspath, quelquefois mêlé avec un peu de gypse, mais *jamais* avec de l'oxyde de plomb ou de l'oxyde d'étain. Ce qu'il y a de caractéristique dans la fabrication de la porcelaine véritable, c'est que la cuisson en couverte, ce qui rend la masse translucide et compacte, a lieu en même temps que la cuisson de la pâte dans une *seule* opération.

B. *Porcelaine tendre* (*porcelaine vitreuse, porcelaine frittée*). Pâte plus facilement fusible que la porcelaine véritable ou dure ; on distingue :

α. *Porcelaine vitreuse française* ou *proprement dite*, pâte analogue au verre (silicate de potassium et d'aluminium incomplètement fondu) préparée sans addition d'argile (c'est pourquoi elle est mise à tort au nombre des poteries), avec glaçure plumbeuse analogue au cristal ;

β. *Porcelaine tendre anglaise*, pâte composée de kaolin, d'argile plastique blanchissant au feu (terre<sup>e</sup> de pipe), de silice pyromaque, et comme fondants de *cornish stone* (pegmatite décomposée), de gypse ou de cendre d'os (phosphate de calcium) dans des proportions très-variables. La glaçure se compose de *cornish stone*, de craie, de poudre de silice pyromaque, de borax, le plus souvent avec addition d'oxyde de plomb. Comme la glaçure est beaucoup plus facilement fusible que la pâte, cette dernière doit être déjà presque complètement cuite au premier feu avant que la glaçure soit cuite au deuxième feu, moins intense et d'une moins longue durée. La différence qui existe entre la glaçure et le flux de la pâte fait que celle-là se conserve moins bien et que fréquemment elle se fendille.

C. *Porcelaine statuaire* ou *biscuit*, on distingue :

α. Porcelaine vraie et sans glaçure ;

β. Porcelaine de Paros ou parian. Porcelaine statuaire sans glaçure dont la pâte est analogue à celle de la porcelaine anglaise, mais plus difficilement fusible ;

γ. Carrara, se place entre le parian et le grès, moins translucide que le parian et d'une couleur un peu plus blanche.

D. *Grès*. Pâte dense, sonore, finement granuleuse, homogène, à peine translucide, ou seulement sur les angles, blanche ou colorée. Le grès blanc fin ne peut être distingué extérieurement de la porcelaine que par son manque de translucidité.

α. Grès porcellanique vernissé. La pâte se compose d'argile blanchissant au feu, mais réfractaire, avec addition de kaolin et de silice pyromaque ; comme flux on emploie un minéral feldspathique ; la glaçure (vernis) contient du borax et de l'oxyde de plomb et est transparente ;

β. Grès non vernissé blanc ou coloré (à cette espèce appartient le *wedgwood*). Pâte analogue à la précédente ;

γ. Grès commun vernissé au sel. L'état à demi vitrifié de la pâte n'est pas produit par l'addition d'un flux, mais seulement en faisant agir vivement le feu sur la masse d'argile incomplètement réfractaire. La

pâte se compose d'argile plastique soit seule, soit avec un élément qui ne fond que peu ou point au feu et qui empêche le retrait de l'argile, par exemple du sable fin ou des débris de grès cuit. Pour glaçure un enduit de silicate de sodium et d'aluminium.

II. *Poteries poreuses*. A. *Faïence fine avec glaçure transparente*. Pâte terreuse, happant à la langue, opaque, un peu sonore ; glaçure (verniss) plombifère transparente contenant aussi du borax, du feldspath, etc.

B. *Faïence avec glaçure opaque* (faïence commune). Pâte composée de terre à potier ou de marne argileuse devenant jaunâtre au feu, avec glaçure stannifère opaque, blanche ou colorée (émail). À ce groupe appartiennent les majoliques et les faïences émaillées du moyen âge, la faïence de Delft, etc.

C. *Poterie ordinaire*. Pâte de terre à potier ordinaire ou de marne argileuse et toujours colorée en rougeâtre, tendre et poreuse. Glaçure le plus souvent plombifère et toujours opaque. Suivant la couleur de la glaçure on distingue la poterie *blanche* et la poterie *brune*. La première constitue les ustensiles de cuisine ordinaires, et la seconde la poterie de Bunzlau ou de Waldenbourg.

D. *Briques, carreaux, terre cuites, briques réfractaires* (creusets, tuyaux, objets d'ornementation pour les habitations, cruches, urnes de l'antiquité, etc.). Pâte terreuse ; généralement plus ou moins dépourvue d'homogénéité ; toujours colorée (elle ne blanchit pas au feu), poreuse, facilement fusible, peu sonore et opaque. Ici la glaçure n'est employée qu'exceptionnellement.

#### I. PORCELAINE DURÉ.

**Pulvérisation et mélange des matériaux.** — La *porcelaine dure* ou *vraie* se compose d'un mélange de terre à porcelaine incolore et de feldspath ; ce dernier constitue le fondant indispensable, auquel on ajoute quelquefois du quartz, de la craie ou du gypse. La terre à porcelaine, infusible par elle-même, ne se transformerait par la cuisson qu'en une masse terreuse opaque si elle était calcinée seule, mais lorsqu'elle est mélangée intimement avec les fondants, ceux-ci entrent en fusion à la température élevée du four à porcelaine, enveloppent les molécules de kaolin et remplissent les pores. D'après les observations de *Ehrenberg* on peut dans la porcelaine reconnaître au microscope les globules de kaolin offrant dans la masse fondue une disposition analogue à celle des filaments du feutre. Les matériaux employés pour la fabrication de la porcelaine se trouvent dans la nature dans un état tel qu'ils pourraient être employés sans préparation préliminaire pour la préparation de la pâte. La terre à porcelaine, le feldspath et le quartz doivent auparavant être convertis en une poudre impalpable. Après la pulvérisation toutes les substances sont tamisées. La séparation des éléments étrangers s'effectue par *lévigation* ; cette opération est basée sur la propriété que possède la partie plastique

de la porcelaine de former avec l'eau un liquide laiteux, qui tient le kaolin en suspension. Suivant leur degré de finesse ces particules se déposent plus ou moins rapidement, tandis que les substances grossières se précipitent immédiatement, et que d'autres impuretés de nature organique restent flottantes à la surface du liquide.

La pâte de la porcelaine est maintenant composée avec ces matières léviguées. Le kaolin pur, bien que d'une grande plasticité, ne peut pas être employé seul pour la préparation de la porcelaine, parce que les objets confectionnés avec cette terre éprouvent un retrait considérable lors de la dessiccation et se fendent, en outre ils se ramollissent au feu et se déforment. On évite ces inconvénients en mélangeant le kaolin avec du sable quartzeux finement lévigué; cependant cette addition diminue la plasticité de la pâte et rend son moulage difficile. En outre, une pâte composée seulement de kaolin et de sable forme bien après la cuisson une masse très-solide, mais qui est en même temps poreuse et qui ne peut être que difficilement recouverte d'une glaçure. Mais si l'on ajoute du feldspath au mélange, celui-ci forme dans le four à porcelaine un verre, qui pénètre la masse poreuse et qui non-seulement la rend imperméable aux liquides, mais encore permet l'adhésion de la glaçure. La pâte employée dans la manufacture de porcelaine de Berlin ne se compose que de kaolin et de feldspath sans addition d'un autre fondant <sup>1</sup>.

Composition de la pâte de la porcelaine :

<i>Nymphenbourg.</i>	<i>Vienne.</i>	<i>Meissen.</i>
Kaolin de Passau..... 65	Kaolin de Sedlitz..... 34	Kaolin d'Aue..... 18
Sable de Passau..... 4	Kaolin de Passau... 25	Kaolin de Sosa..... 18
Quartz... 21	Kaolin de Ungvár... 6	Kaolin de Sedlitz..... 36
Gypse..... 5	Quartz..... 14	Feldspath..... 26
Débris de biscuit..... 5	Feldspath. . . . . 6	Débris..... 2
	Débris..... 3	

Le mélange des substances mesurées à l'état de bouillie s'effectue par brassage dans de grandes cuves; pour produire le mélange de la manière la plus intime et la plus convenable, on monte au moyen d'une pompe la bouillie contenue dans une cuve et on la fait couler à travers un tamis dans une deuxième cuve, d'où à l'aide d'une seconde pompe on la retourne dans la première cuve.

**Dessiccation de la pâte.** — Lorsqu'on a fait écouler l'eau des cuves et que la pâte s'est déposée sous la forme d'un limon (appelé *barbotine*), il faut l'amener à consistance convenable par dessiccation. Sa dessiccation (le raffermissement ou ressuyage) peut avoir lieu par *évaporation* en exposant la masse dans une grande caisse de bois à un courant d'air énergétique. C'est une méthode très-ordinaire pour la dessiccation de la pâte, mais comme elle ne peut être employée que pendant l'été et qu'il arrive

<sup>1</sup> La porcelaine de Berlin se compose, d'après G. Kolbe (1863), de 66,6 de silice, 28,0 d'argile, 3,4 de potasse, 0,70 de protoxyde de fer, 0,6 de magnésie et 0,3 de chaux.

bien rarement qu'une fabrique puisse pendant l'été livrer assez de matière pour n'avoir pas besoin de pratiquer cette opération en hiver, on cherche à hâter la dessiccation à l'aide de la chaleur. Le moyen le plus ordinairement employé pour la dessiccation est la méthode par *absorption*, méthode dans laquelle on se sert comme corps absorbant d'argile limoneuse calcinée (pâte de briques) ou de plâtre. La dessiccation par le plâtre est assez coûteuse, parce que les parois absorbantes doivent être desséchées au bout de quelque temps et ont même besoin d'être fréquemment renouvelées ; en outre, la dessiccation a lieu assez lentement, parce que le plâtre, lorsqu'il a absorbé une certaine quantité d'eau, doit d'abord perdre de ce liquide du côté externe pour pouvoir de nouveau en absorber du côté interne. La dessiccation de la masse peut aussi avoir lieu en se servant de la *pression atmosphérique* ; dans ce but on introduit la masse à dessécher dans une caisse faite avec des plaques poreuses, au-dessous de laquelle on raréfie l'air, soit par condensation de vapeurs aqueuses, soit en faisant couler de l'eau. L'appareil de *Talabot* est basé sur ce dernier principe. Dans ces derniers temps on a remplacé la dessiccation de la masse par le plâtre par le procédé imaginé par *Grouvelle* et *Honoré*. Dans ce but on introduit la masse déjà en majeure partie dépouillée de son eau dans des sacs de chanvre bien solides et l'on soumet ceux-ci dans une presse à vis ou à levier à une lente compression. La masse pressée a en général une plus grande plasticité que la masse déshydratée par la chaleur artificielle ; mais la méthode par compression est coûteuse, parce que les sacs deviennent cassants et doivent être promptement renouvelés.

**Pétrissage et pourriture de la pâte.** — Que la masse ait été desséchée au moyen du plâtre ou par l'emploi de la presse, elle n'est dans aucun cas uniformément desséchée ; en outre elle contient çà et là des bulles d'air, qui doivent tout d'abord être expulsées. On arrive à rendre la masse homogène par le *pétrissage* et la *pourriture* : le pétrissage s'effectue en foulant la masse avec les pieds (marchage) ou en la battant. La plasticité de la pâte de la porcelaine est beaucoup améliorée lorsqu'on l'abandonne pendant longtemps à elle-même dans un lieu humide, où elle subit une sorte de putréfaction.

Le jus de fumier et les eaux marécageuses sont les liquides que l'on emploie pour favoriser la pourriture. *Brongniart* explique l'influence favorable de la pourriture sur la masse en admettant qu'il se développe, pendant la putréfaction, des gaz qui communiquent à toutes les parties un mouvement continu, lequel équivaut à un mélange de la masse, par pétrissage, coupage, etc., et qui peut-être le surpasse encore dans son action, parce qu'il s'étend aux molécules les plus fines et ne souffre pour ainsi dire aucune d'elles à sa place. Les causes qui font que la putréfaction et l'abandon pendant longtemps à elle-même de la pâte de la porcelaine améliorent celle-ci ne sont pas connues, et jusqu'à présent on n'a émis que des hypothèses pour expliquer les réactions. *Salvétat* émet l'hypothèse suivante : dans la pourriture de la pâte de la porcelaine d'abondantes

quantités de gaz hydrogène sulfuré prennent naissance. Ce gaz se produit probablement par suite de la transformation du sulfate de calcium en sulfure de calcium en présence des matières organiques, et il se dégage du sulfure de calcium aussitôt que celui-ci arrive au contact de l'acide carbonique de l'air. La coloration noire que prend la masse et le blanchiment de celle-ci à l'air sont une conséquence de la formation de sulfure noir de fer, qui au contact de l'air se transforme par oxydation en sulfate de protoxyde de fer, lequel est éliminé avec les eaux de lavage. Il est aussi possible qu'en conservant longtemps la masse sous l'eau, une partie de l'élément feldspathique soit décomposé. D'après *E. von Sommaruga* (de Vienne), les sulfures métalliques qui ont pris naissance aux dépens des sulfates sont décomposés au contact de l'air en hydrogène sulfuré et en carbonate, et ce dernier est en partie dissous par l'eau qui s'écoule de la masse et ainsi éliminé, ce qui diminue la résistance au feu de la pâte. Lorsque la masse a été suffisamment abandonnée à elle-même et qu'elle est redevenue blanche, on la coupe en petits fragments avec un outil semblable à une faucille ou à l'aide d'un couteau de bois ; ces fragments sont de nouveau battus et pétris en boules par des ouvriers spéciaux.

**Façonnage.** — La pâte de la porcelaine qui a été malaxée et soumise à la pourriture est maintenant amenée dans des locaux particuliers, où elle est façonnée. Le façonnage s'effectue, soit *a.* par tournage sur le tour à potier, soit *b.* par moulage.

*Tournage sur le tour à potier.* — Le *tour à potier* se compose dans sa forme la plus simple d'un axe vertical en fer, d'un disque de bois fixé horizontalement à l'extrémité supérieure de cet axe et d'un volant au centre duquel est implantée l'extrémité inférieure de ce même axe. Lorsque le tourneur a déposé la masse à façonner sur le disque, il met l'appareil en mouvement et il tient ses mains pressées doucement contre la masse. S'il appuie les pouces au milieu de la masse et s'il presse en bas, il se produit une cavité, qui s'élargit, lorsqu'il écarte les pouces, et qui prend la forme d'une cloche aussitôt qu'il les rapproche. Si le tourneur saisit entre la main et le pouce les parois du vase, il peut élever et amincir celles-ci suivant qu'il le désire. Pour que les mains de l'ouvrier soient glissantes, il les plonge dans de la *barbotine*, c'est-à-dire dans de l'eau tenant en suspension de la pâte finement divisée. La masse est portée directement sur le disque de bois ou bien sur une base de plâtre, qui est fixée au disque avec de la barbotine. Pour le façonnage des grosses pièces on se sert du poing, pour celles qui sont profondes, on se sert de petites *haguettes* entourées avec de l'amadou et qui servent en quelque sorte à allonger les doigts. Lorsque la forme du vase est aussi près que possible de celle qu'elle doit avoir, le tourneur achève la forme à l'aide de l'*estèque*, qui est une sorte de calibre en fer, en ardoise, ou en corne, dont la forme varie suivant l'objet à préparer ; l'estèque se termine tantôt par un biseau triangulaire, tantôt par une courbe concave ou convexe. L'ouvrier détache ensuite du disque la pièce façonnée en la coupant au

moyen d'un fil de laiton et il la transporte avec précaution sur une tablette où il la laisse sécher pour être soumise plus tard à un autre travail.

*Moulage avec des moules de plâtre.* — Tous les objets dont la coupe n'est pas circulaire, qui ont par conséquent une forme ovale ou plus compliquée, sont travaillés dans des *moules* présentant en creux les surfaces qui doivent être en relief sur les objets à confectionner et réciproquement. Le moulage s'effectue : *a.* par pression avec une masse sèche; *b.* par



Fig. 185.

pression avec une masse molle de consistance pâteuse, ou *c.* par coulage avec une pâte liquide. On commence par faire le *modèle*; les pièces massives n'ont besoin que d'un seul modèle, tandis qu'il en faut souvent deux pour les pièces creuses. La *matière du modèle* est de l'argile, ou de la cire, du plâtre ou un métal. Il n'y a que peu de substances qui soient convenables comme *matières pour la confection du moule*. La pâte qui doit être moulée doit être suffisamment malléable, afin qu'on puisse la faire pénétrer dans tous les enfoncements du moule, d'un autre côté elle doit avoir assez de rigidité pour ne pas se déformer lorsqu'on la retire du moule. Elle doit par conséquent être devenue plus consistante dans ce dernier. Il résulte de là que pour la confection d'un moule on ne peut employer qu'une matière poreuse, qui est susceptible d'absorber l'humidité. Il n'y

a que le plâtre et l'argile qui possèdent une porosité suffisante. On emploie ordinairement des moules en plâtre. On distingue le *moulage à la balle* et le *moulage à la croûte*. Dans la première méthode la pâte divisée en petites balles de grosseur convenable est pressée dans le moule, soit avec les



Fig. 186.

doigts, soit avec une tige de bois disposée pour cet usage, et l'on a soin de donner aux parois de la pièce une épaisseur uniforme. Un morceau de linge fin doit être placé entre les doigts et la pâte. Si le moule est en deux moitiés, on place les deux moitiés l'une sur l'autre et l'on réunit par compression les deux moitiés moulées. Des assiettes, des tasses et d'autres vases creux analogues sont moulés à l'aide de *croûtes*, nom sous lequel on désigne des feuilles planes et minces de pâte (fig. 185, 2), que l'on prépare en battant la pâte avec un marteau de bois recouvert d'une peau de mouton ou en l'étendant avec un rouleau (fig. 186). La manière d'opérer la plus convenable consiste à combiner les deux méthodes, c'est-à-dire que l'on aplatit d'abord par le battage une petite balle de pâte et que l'on finit ensuite de l'étendre avec un rouleau, dont les extrémités s'appuient sur deux règles placées de chaque côté de la croûte et qui donnent la mesure pour l'épaisseur de celle-ci. Depuis quelque temps on prépare fréquemment les croûtes, à l'aide de machines.

*Moulage par coulage.* — Le moulage des objets de porcelaine par *coulage* de la pâte sous forme d'une bouillie épaisse repose également sur la propriété que possèdent les moules de plâtre d'absorber l'eau et de rendre de cette façon la pâte plus consistante. La pâte destinée au coulage est transformée avec de l'eau en une bouillie épaisse (*barbotine*), qui ne doit contenir ni bulles d'air ni grumeaux. Elle est introduite dans un réservoir, d'où elle peut être versée dans les moules, qui sur leur face interne ont été recouverts à l'aide d'un pinceau d'une couche mince de pâte. On remplit le moule avec la bouillie, en ayant soin que l'air puisse s'échapper du moule. Lorsque par suite de l'absorption de l'eau il s'est formé une couche mince de pâte, on décante la masse liquide, on verse une nouvelle quantité de pâte fraîche, et l'on répète l'opération jusqu'à ce que les parois de l'objet aient l'épaisseur désirée. D'après cette méthode on prépare des *tubes* et des *cornues de porcelaine*. Dans ce cas, il arrive souvent que le calibre n'est pas mobile, mais fixe, ce qui fait que l'objet à mouler éprouve une pression moins inégale.

*Réparation et applicage.* — Il arrive rarement que l'objet moulé puisse être desséché et cuit sans subir un autre travail; dans la plupart des cas il est encore nécessaire de soumettre les pièces au *tournassage*, au *réparage*, de les *ornementer* par guillochage, et enfin de procéder à un *applicage* de parties moulées à part, comme par exemple les anses (fig. 183, 3).



*Confection des objets de porcelaine sans moulage.* — Certains objets de porcelaine sont faits à la main seulement, tels que les objets sculptés et les fleurs, dont les feuilles, la tige, le calice et la corolle ainsi que toutes les autres parties sont faites à l'aide de l'ébauchoir. Cependant on fait aussi fréquemment en une seule fois par compression dans des moules de plâtre un grand nombre de feuilles délicates. L'impossibilité d'exécuter en pâte de porcelaine des parties libres comme les chaumes, les pédoncules, qui lors de la dessiccation et de la cuisson se déformeraient, limite jusqu'à un certain point le choix des fleurs; c'est pourquoi on confectionne le plus souvent les fleurs sans pédoncule et l'on fait alors celui-ci avec un fil de fer. Les feuilles sont moulées dans la paume de la main, dont les sillons imitent assez bien l'ensemble des veines de la feuille. Un autre travail qui se fait seulement à la main est l'ornementation des figures avec des dentelles, des broderies, etc., qu'on produit avec du tulle et un tissu coupé en petits morceaux; on humecte le tulle ou le tissu coupé avec de l'eau, on le plonge dans de la barbotine, on le pose aux endroits convenables de l'objet de porcelaine et on le laisse sécher. Pendant la cuisson la substance organique, qui compose le tulle ou le tissu, est détruite et le tissu de porcelaine reste seul. On peut aussi produire des ornements analogues en déposant aux endroits convenables à l'aide d'un morceau de bois taillé en pointe comme un crayon de la barbotine un peu épaisse.

**Séchage des objets.** — Lorsque les objets de porcelaine ont été façonnés et achevés par le tournassage, etc., ils sont portés au séchoir, où la *dessiccation* s'effectue à l'ombre à la température ordinaire. Comme les molécules de la pâte se rapprochent les unes des autres à mesure que l'humidité disparaît, il se produit un retrait, c'est-à-dire une diminution de volume, qui cependant n'altère pas les proportions, lorsque la dessiccation s'effectue d'une manière uniforme. Les objets à dessécher restent sur les tablettes du séchoir jusqu'à ce qu'ils ne perdent plus d'humidité.

**Glaçure.** — Il n'y a qu'un petit nombre d'objets de porcelaine qui soient livrés au commerce sans être recouverts d'une glaçure (*biscuit*); ce sont généralement des statues et des figures. La plupart des objets sont munis d'un enduit brillant semblable à du verre (la *glaçure*).

Toutes les glaçures qui sont employées dans la fabrication des poteries peuvent être subdivisées en quatre sortes: 1° les *glaçures terreuses* ou *couvertes* sont des verres transparents faits avec de la silice, de l'alumine et des alcalis; ils sont très-difficilement fusibles, et ils fondent en général à la température de cuisson de la pâte. La glaçure de la porcelaine dure est une glaçure terreuse ou couverte; 2° les *glaçures plombifères* ou *vernies* sont des verres plombeux transparents, qui quelquefois contiennent outre l'acide silicique de l'acide borique; généralement ils fondent à une température qui est plus basse que celle de la cuisson de la pâte. La poterie ordinaire et la faïence fine reçoivent une glaçure plombifère ou vernis; 3° les *glaçures d'émail* ou simplement les *émaux* sont des glaçures

opaques blanches ou colorées contenant généralement outre l'oxyde de plomb de l'oxyde d'étain; elles fondent facilement et elles servent pour masquer la couleur désagréable de la pâte sous-jacente; 4° les *lustres* sont le plus ordinairement des glaçures terreuses et alcalines, qui forment sur la pâte une couche excessivement mince; non-seulement les lustres doivent protéger la pâte sous-jacente et la rendre imperméable (comme la glaçure du grès ordinaire produite à l'aide du sel marin et de la vapeur d'eau), mais encore ils sont fréquemment destinés (lorsqu'ils contiennent des oxydes métalliques) à décorer aussi la poterie (lustre d'or, lustre de cuivre et lustre de plomb).

**Glaçure de la porcelaine ou couverte.** — Pour le moment nous ne nous occuperons que de la *glaçure de la porcelaine (couverte)*. On exige de la couverte qu'elle fonde à la température à laquelle la pâte de la porcelaine commence à se vitrifier, qu'elle soit incolore et opaque; en outre elle doit être lisse et avoir un éclat vitreux, elle ne doit pas se séparer de la pâte ni se fendiller, elle doit par conséquent posséder presque le même coefficient de dilatation que la pâte; enfin elle doit être dure et pouvoir résister aux instruments coupants, à la pression et au frottement. La couverte est une pâte de porcelaine à laquelle on ajoute une grande quantité de fondants, de manière à ce que la masse entre en fusion dans le four à porcelaine.

A Meissen la couverte se compose de :

Quartz.....	37,0
Kaolin de Seilitz.....	37,0
Chaux de Pirna.....	17,5
Débris de porcelaine.....	8,5
	<hr/>
	100,0

Dans la manufacture de porcelaine de Berlin la couverte est faite avec :

Kaolin de Morl, près Halle.....	31
Sable quartzeux.....	43
Plâtre.....	14
Débris de porcelaine.....	12
	<hr/>
	100

**Mise en glaçure.** — La *mise en glaçure*, considérée d'une manière générale, peut se pratiquer de quatre manières différentes : 1° par *immersion*; 2° par *saupoudration*; 3° par *arrosement*; 4° par *volatilisation*. On pose la glaçure en substance avec tous les ingrédients qui la composent (par immersion ou par arrosement), ou bien on ajoute à la pâte directement (par saupoudration) ou par volatilisation certains éléments, qui en se combinant avec la pâte donnent naissance à la glaçure.

La *mise en glaçure par immersion* est la méthode employée pour le *posage de la glaçure de la porcelaine*, de la faïence fine, et quelquefois de la poterie commune; il faut que la pâte soit suffisamment poreuse pour

qu'elle puisse absorber les liquides; en même temps elle doit avoir assez de cohésion pour ne plus être ramollie par l'eau. Aussi les objets de porcelaine façonnés et desséchés doivent-ils être soumis à une cuisson préliminaire, afin d'être amenés à l'état dans lequel ils ne perdent plus leur forme lorsqu'on les met en contact avec de l'eau. C'est pourquoi la porcelaine vraie est soumise avant la mise en couverte à une légère cuisson, qui porte le nom de *cuisson au dégourdi*. La glaçure broyée avec de l'eau est transformée avec ce même liquide en une bouillie fluide ayant à peu près la consistance d'un lait de chaux. Si maintenant on plonge un vase dégourdi dans la glaçure liquide, une partie de l'eau est rapidement absorbée par la pâte poreuse, et la poudre de glaçure tenue en suspension dans l'eau restera, comme un précipité sur un filtre, à la surface de la porcelaine, y adhérera et s'y condensera sous forme d'une couche homogène.

La *mise en glaçure par saupoudration* est la méthode la plus simple et la moins coûteuse et elle n'est employée que pour les poteries grossières, qui doivent être vendues à un prix si bas, qu'il n'est pas possible, à cause du surcroît de dépense que cela entraînerait, de leur faire subir une cuisson au dégourdi, pour les empêcher de se désagréger dans l'eau. On saupoudre la poterie fraîchement façonnée et encore humide avec de la litharge ou du minium et quelquefois simplement avec de la poudre de galène (*alquifoux*); une couche de l'une ou de l'autre de ces substances adhère immédiatement sur la surface humide. Ces poudres fournissent l'oxyde de plomb, et la pâte, la silice et l'alumine qui sont nécessaires pour la formation de la glaçure. Dans ces derniers temps on a proposé, pour la glaçure par saupoudration, un mélange finement pulvérisé de blende et de sel de Glauber calciné.

La *mise en glaçure par arrosage* est employée pour la vaisselle, qui est dépourvue de porosité et par conséquent de tout pouvoir absorbant. Cette sorte de vaisselle est faite avec de la porcelaine frittée et de la porcelaine anglaise. Mais on se sert aussi de la mise en glaçure par arrosage pour la poterie ordinaire et pour quelques espèces de faïences. On donne à la glaçure réduite en bouillie la consistance de la crème, on verse cette bouillie sur la poterie extérieurement ou intérieurement, et l'on s'efforce de la répandre partout en imprimant au vase un mouvement particulier. Ce procédé permet de poser à l'intérieur d'un vase une glaçure autre que celle de sa surface extérieure. Ainsi par exemple beaucoup de faïences sont munies intérieurement d'une glaçure blanche et extérieurement d'une brune.

La *mise en glaçure par volatilisation* s'effectue en produisant dans le four, vers la fin de la cuisson, des vapeurs salines ou métalliques, qui se combinent avec la silice de la pâte en donnant naissance à un verre véritable. Les objets mis en glaçure par volatilisation ne sont pour ainsi dire que polis à leur surface, toutes les formes n'éprouvent par conséquent aucune altération. On procède souvent pour cette opération de deux manières différentes: d'après la première, qui ne peut être em-

ployée que pour les poteries qui sont cuites sans *cazettes*, on projette du *sel marin* dans le four et l'on met dans le foyer du bois vert, qui donne lieu à la formation d'une *fumée riche en eau*. Comme le sel marin se volatilise dès la température rouge, l'intérieur du four est rempli avec les vapeurs de ce sel, qui en présence des vapeurs aqueuses se transforment en acide chlorhydrique et en soude. Cette dernière se précipite sur la pâte et forme avec le silicate d'aluminium de celle-ci un verre qui recouvre l'objet. La glaçure se produit d'une manière tout aussi complète à l'intérieur des vases qu'à leur surface extérieure.

Pour le grès fin, qui est cuit en *cazettes*, on pratique la mise en glaçure par volatilisation en recouvrant la face interne des *cazettes* avec les substances par la volatilisation desquelles une glaçure doit se former sur les vases renfermés dans les *cazettes*. Un mélange très-usité pour recouvrir la face interne des *cazettes* se compose de carbonate de potassium, de litharge et de sel marin. Pendant la cuisson il se volatilise du sel marin et du chlorure de plomb, qui se combinent avec la silice de la poterie en formant une mince couche de verre. En Angleterre on emploie fréquemment l'acide borique, qui à une température élevée se volatilise également. Cette méthode, usitée surtout en Angleterre, est désignée sous le nom de *smearing*.

**Lustres et flowing colours.** — On doit aussi parler ici des *lustres* et des *flowing colours* des Anglais, au moyen desquels on modifie agréablement la blancheur du fond de porcelaine. On obtient ces couleurs en enduisant les *cazettes* avec un mélange de chlorure de calcium, de chlorure de plomb et d'argile, et en plaçant à côté des poteries renfermées dans les *cazettes* de petits vases contenant certains oxydes métalliques

comme de l'oxyde de cobalt. Les oxydes métalliques sont transformés en chlorures et volatilisés, et ils se déposent comme un brouillard sur la poterie.

**Cazettes.** — Les vases de porcelaine et en général les poteries fines ne doivent pas, lorsqu'on les cuit, être exposés à l'action directe de la flamme, parce qu'ils seraient salis par la cendre et par la fumée; c'est pourquoi on doit les cuire dans une enveloppe, qui est faite dans ce but avec de l'argile et que l'on nomme *cazette* ou *ga-*

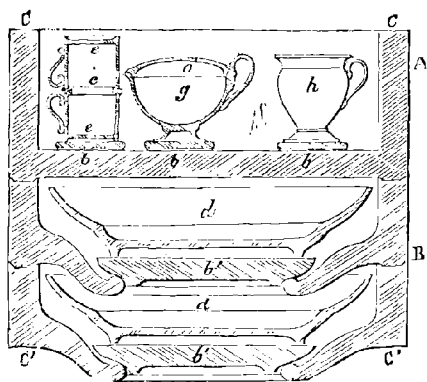


Fig. 187.

*zette*. Les *cazettes* sont fabriquées avec une argile réfractaire, qui est mélangée avec une forte proportion de débris de vieilles *cazettes* pulvérisées (*ciment*) ou avec du sable quartzueux. Par cette addition on diminue beau-

coup le retrait des cazettes et en même temps on les empêche de se déformer et de se fendre. On place d'abord dans la cazette une plaque parfaitement plane faite avec la même pâte que la cazette (*rondeau*), et c'est sur cette plaque que l'on pose la porcelaine. La mise en cazettes ou l'encastage de la porcelaine exige les plus grandes précautions. Lorsque l'ouvrier a introduit le *rondeau* dans la cazette nettoyée avec soin, il met à sa place la pièce de porcelaine sans abîmer sa glaçure et de manière à ce qu'elle ne touche la cazette que par son pied. Sur cette cazette on en dispose une seconde, puis une troisième et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'on ait une *pile* (fig. 187), que l'encasteur transporte auprès du four.

**Four à porcelaine.** — Les figures 188 et 189 représentent la disposition

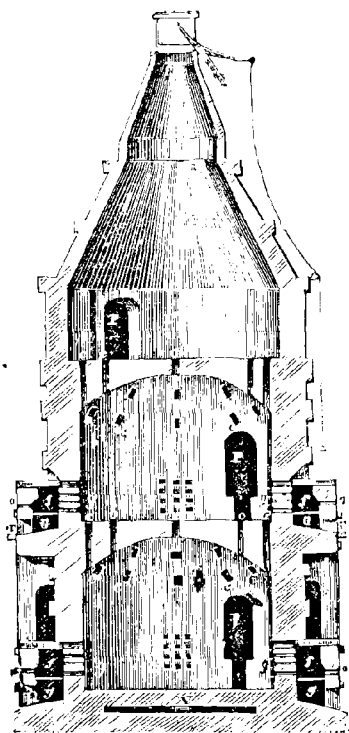


Fig. 188.

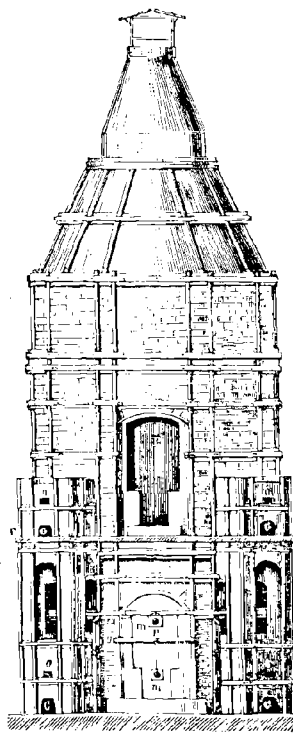


Fig. 189.

d'un four à porcelaine; la première offre une section verticale et la seconde une vue extérieure. Le four dont il s'agit est un four à réverbère vertical à trois étages et à cinq foyers chauffés au bois. Un four de ce genre représente en général un cylindre creux, dont la partie supérieure forme un dôme, dans l'axe duquel s'élève la cheminée. Les voûtes plates ou étages, en lesquels il est divisé, communiquent par des ou-

vreaux. Les deux étages L et L' servent pour la *cuisson en couverte* de la porcelaine; l'étage supérieur L'', appelé *couronnement*, donne le dégourdi. Au niveau du fond des deux étages inférieurs sont disposés les cinq foyers, qui consistent en une cuve rectangulaire *b* en maçonnerie, dont une paroi est formée par le four lui-même; chaque cuve est munie à sa partie inférieure d'une grille. La face commune avec le four est percée de plusieurs ouvertures *g*, par lesquelles la flamme pénètre dans le four. G est le cendrier, T l'orifice du cendrier, qui est fermé pendant la cuisson; *o* est une ouverture par laquelle le combustible est placé sur la grille. Les foyers peuvent être fermés au moyen d'un registre en tôle. L'intérieur du four est en briques réfractaires et l'extérieur est muni d'une armature en fer. A chaque étage se trouve une porte P pour introduire et retirer la porcelaine; après le chargement du four cette porte est fermée avec des briques réfractaires lutées avec de l'argile. On fait d'abord le feu dans les chambres à feu qui se trouvent au-dessous des foyers, en se servant pour cela d'un peu de bois. Lorsque sous l'influence de ce feu peu intense, appelé *petit feu*, les poteries ont été chauffées jusqu'au rouge intense, on commence le *grand feu*. Plus tard on ne fait plus le feu dans la chambre à feu, mais on place le bois sur la grille. Ici la combustion a lieu de telle sorte que l'air pénètre par en haut et passe ensuite dans le four en traversant le combustible. De cette manière la partie inférieure du bois est toujours consumée et l'air chaud en quittant les charbons incandescents pénètre immédiatement dans le four, tandis que dans d'autres foyers l'air passe en dernier lieu à travers le combustible froid, que l'on remue de temps en temps, et qui est ainsi refroidi. Les charbons qui s'amassent sur la grille forment une braise abondante, qui ne contribue pas peu à l'élévation de la température, et même sans laquelle on aurait de la peine à atteindre le degré de chaleur voulu. Lorsque le charbon s'est accumulé dans la cuve du foyer en quantité telle, qu'il s'élève au-dessus de la sole du four, on ouvre les événements du foyer, qui auparavant étaient fermés, et l'on permet ainsi à l'air d'arriver sur les charbons incandescents. De cette manière la flamme est poussée plus dans l'axe du four sous l'influence du courant d'air, qui arrive horizontalement. Pendant le grand feu les foyers sont de véritables générateurs, et l'on a dans chacun d'eux deux combustions superposées, qui se favorisent réciproquement. Tant que le four n'est pas au rouge-blanc complet, on n'a pas besoin d'avoir une connaissance exacte du degré de la température; mais lorsque le rouge-blanc est atteint, on cherche à déterminer exactement l'état du four en retirant les *montres*. Lorsque les piles de cazettes ont été enfournées, ou mure, comme on l'a dit précédemment, la porte d'enfournement, mais on laisse dans le mur une petite ouverture (*ouverture de montre*), par laquelle on introduit de petites plaques de porcelaine vernissée (*montres*) placées dans des cazettes faites exprès. Lorsque le four est au rouge-blanc on débouche les ouvertures de montre, on retire les montres et l'on juge du degré de fusion de leur glaçure. La cuisson en

couverte dure de 17 à 18 heures; on ferme ensuite le four et on le laisse refroidir, ce qui demande 3 ou 4 jours.

Pour réussir la cuisson de la porcelaine, il ne faut pas que la flamme ait seulement une très-haute température et un grand développement, il faut encore qu'elle possède des qualités chimiques déterminées, parce qu'elle a une très-grande influence sur la couleur du produit. Dans ce but, la flamme doit, si le four est en pleine activité, avoir autant que possible les propriétés de la flamme du gaz au bois, c'est-à-dire qu'il ne faut pas qu'elle soit pâle et transparente, mais qu'elle soit grasse et blanche. Pendant le petit feu les gaz ont une action oxydante, dans la période du grand feu le four est au contraire rempli de gaz réducteurs.

**Défournement et triage de la porcelaine.** — Lorsque le four est suffisamment refroidi, on procède au *défournement*. La porcelaine retirée des cazettes est soumise à un triage minutieux, dans lequel on la sépare en quatre sortes : *a.* la *porcelaine de première qualité*, à laquelle appartiennent toutes les pièces exemptes de taches, blanches comme du lait, sans bulles, dont la couverte est lisse comme un miroir et qui ne sont ni déformées ni fendillées ; *b.* la *porcelaine de qualité moyenne*, dont la couverte est moins blanche et moins lisse et qui n'a que de légers défauts, que l'on peut masquer par la peinture ou qui ne présentent pas d'inconvénient pour l'usage ; *c.* les *pièces manquées* sont celles dont la glaçure présente des solutions de continuité ou a l'aspect d'une coquille d'œuf (c'est-à-dire qui est parsemée d'une infinité de petits points visibles à l'œil nu) et est jaunâtre, qui en outre sont déformées et dont la pâte est salie ; *d.* enfin les pièces qui ont des soufflures ou des fentes et qui sont fortement déformées sont invendables et elles appartiennent à la *vaisselle cassée*.

**Défauts de la pâte de la porcelaine et de la couverte.** — Les défauts les plus importants de la *pâte de la porcelaine* sont les suivants : *fissures de la pâte* ; la pâte de la porcelaine est courte et très-peu plastique ; elle se rétracte fortement lors de la dessiccation et la moindre irrégularité dans le retrait nuit non-seulement à la forme, mais va jusqu'à produire une séparation des parties, que souvent on n'aperçoit sous forme de fissures qu'après la cuisson. Le simple posage de la porcelaine sur un support est souvent aussi une cause de la production des fissures. La *déformation* peut provenir de ce que la flamme a agi trop fortement sur certaines parties de la pièce, ou bien de ce que la pâte était trop fusible par suite de sa composition défectueuse. *Replis ou sinuosités* : la pâte de la porcelaine est si sensible à la pression, que dans les parties qui ont subi une compression seulement un peu plus forte qu'ailleurs, elle se rétracte beaucoup moins que dans les autres ; c'est pour cette raison que l'on voit sur une pièce façonnée sur le tour la spirale suivie par les doigts de l'ouvrier. Le défaut est désigné sous le nom de replis ou de sinuosités. Les *taches* peuvent provenir des grains qui sont tombés des cazettes sur les pièces renfermées dans celles-ci et qui s'y sont collés par

fusion. Les taches de ce genre peuvent quelquefois être enlevées. Fréquemment la formation des taches a pour cause l'action de la fumée sur la pâte de la porcelaine et dans ce cas elles sont telles que la porcelaine doit être classée parmi les pièces manquées. La *coloration jaune*, que la pâte prend quelquefois pendant la cuisson, provient soit de l'action de la fumée, soit aussi de l'action oxydante de la flamme, qui transforme le fer de la pâte en sesquioxyde. Les principaux défauts que l'on remarque dans la *couverte de la porcelaine* sont les suivants : *soufflures* ; elles peuvent provenir d'un dégagement gazeux résultant de la réaction des éléments de la glaçure les uns sur les autres, mais elles peuvent être aussi le résultat de l'action trop vive du feu sur la pâte ou sur la glaçure, dont la composition est d'ailleurs normale. La glaçure peut aussi avoir l'*aspect d'une coquille d'œuf* ; ce défaut s'observe souvent et il diminue le brillant de la glaçure ; si celle-ci ne possédait pas une fusibilité suffisante ou si elle n'a été qu'incomplètement cuite, ou enfin si sous l'influence des gaz réducteurs des alcalis se sont volatilisés, la couverte offre l'aspect d'une coquille d'œuf. Lorsque la pâte et la glaçure ont des coefficients de dilatation différents, elles offrent à leur surface des *tressailures (gerçures)* ; si celles-ci sont nombreuses et si elles présentent une certaine régularité, on désigne les porcelaines sous le nom de vases craquelés.

**Peinture sur porcelaine.** — La *peinture sur porcelaine* est une branche de la peinture sur verre, mais dont l'effet est calculé de telle sorte que les peintures doivent être vues exclusivement par réflexion et jamais par transparence. Les couleurs de porcelaine sont des verres colorés, qui sous l'influence de la cuisson se fixent sur la pâte de la porcelaine et prennent de l'éclat. Pour produire l'une ou l'autre de ces couleurs, il faut un oxyde métallique colorant et un fondant. Suivant la manière dont les couleurs de porcelaine se comportent au feu on les divise en couleurs de grand feu et en couleurs de moufle. Les premières contiennent des oxydes colorants qui sont tout à fait réfractaires, ou qui du moins le sont assez pour supporter sans altération la chaleur nécessaire pour le grand feu. On les dépose *sous la glaçure* et on les fond avec celle-ci. Comme la plupart des oxydes métalliques se volatilisent entièrement ou en partie à la température du grand feu et donnent une nuance qui n'est pas pure, la plupart des couleurs de porcelaine sont des *couleurs de moufle*, qui sont posées sur la couverte elle-même et cuites dans le moufle.

Les oxydes et les sels métalliques employés dans la peinture sur porcelaine sont les suivants :

- Sesquioxyde de fer pour le rouge, le brun, le violet, le jaune et la sépia ;
- Oxyde de chrome pour le vert ;
- Oxyde de cobalt et nitrite de potassium et de cobalt pour le bleu et le noir ;
- Oxyde d'uranium pour l'orange et le noir ;
- Oxyde de manganèse pour le violet, le brun et le noir ;
- Oxyde d'iridium pour le noir ;
- Oxyde de titane pour le jaune ;
- Oxyde d'antimoine pour le jaune ;
- Peroxyde et protoxyde de cuivre pour le vert et le rouge ;



Chromate de fer pour le brun ;  
 Chromate de plomb pour le jaune ;  
 Chromate de baryum pour le jaune ;  
 Chlorure d'argent pour le rouge ;  
 Chlorure de platine et sel ammoniac pour couleur de platine ;  
 Pourpre de Cassius pour le pourpre et le rouge-rose.

Parmi les oxydes précédents on peut employer pour les couleurs de grand feu l'oxyde d'uranium, l'oxyde de cobalt, l'oxyde de chrome, l'oxyde de manganèse, l'oxyde de fer et l'oxyde de titane. La plupart des oxydes métalliques, comme l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome, l'oxyde d'iridium, possèdent primitivement la nuance désirée; ils sont seulement broyés avec le fondant et employés comme couleurs; quelques oxydes ne prennent la couleur désirée que lorsqu'ils sont transformés par fusion en silicates ou en borates ou d'une manière générale lorsqu'ils sont passés à l'état de verre. Ainsi par exemple il faut que l'oxyde de cobalt et l'oxyde de cuivre se combinent d'abord avec de l'acide silicique et de l'acide borique, que l'oxyde d'antimoine s'unisse avec l'oxyde de plomb du fondant, pour qu'il se forme une couleur bleue, verte ou jaune. Ces dernières couleurs portent le nom de *couleurs vitrifiables*, parce qu'elles ne prennent leur couleur que lorsqu'elles sont fondues avec le flux, et elles se distinguent des *couleurs frittées*, qui, avant d'être employées, doivent subir un frittage, lequel a pour résultat de faire passer la couleur dans un état de demi-vitrification.

La cuisson des couleurs s'effectue pour les couleurs de grand feu dans le four à porcelaine en même temps que celle de la glaçure, tandis que les couleurs vitrifiables sont cuites dans un *moufle* (fig. 190) fait avec la même pâte que les cazettes et qui est chauffé au rouge dans le fourneau à moufles; la paroi antérieure du moufle sert de porte pour l'introduction de la poterie et le tube *o* pour l'observation de la température et du degré de cuisson; le tube *m* qui s'élève du milieu de la voûte supérieure du moufle permet le dégagement des vapeurs d'essence de térébenthine ou d'essence de lavande qui se produisent. Les

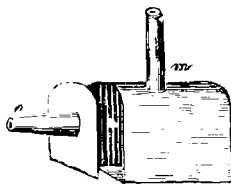


Fig. 190.

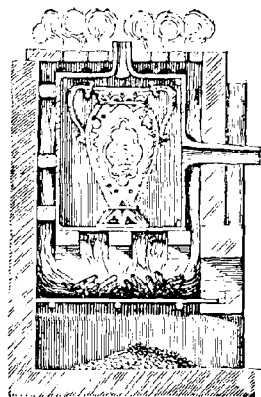


Fig. 191.

deux tubes sont fermés avec des bouchons d'argile. La figure 191 montre un moufle en place avec un vase, tel qu'il est employé à la manufacture de Sèvres. Dès que le moufle est au rouge vif, les couleurs commencent à fondre; on ouvre de temps en temps le tube d'observation, afin de saisir

le moment; la surface miroitante indique que les couleurs sont complètement fondues. Les tubes *o* et *m* du moufle ne doivent jamais être ouverts en même temps, afin d'éviter qu'un courant d'air froid ne vienne à traverser le moufle. Comme les couleurs de moufle se trouvent toujours sur la glaçure, elles forment généralement des saillies perceptibles au toucher; comme en outre ce sont des verres de plomb colorés et que, pour cette raison, elles sont molles, ces couleurs sont doublement sujettes à l'usure — inconvénient que ne présentent pas les couleurs de grand feu qui se trouvent sous la glaçure.

**Décoration de la porcelaine.** — L'or destiné à la *dorure de la porcelaine* est précipité de sa dissolution dans l'eau régale par le sulfate de protoxyde de fer, ou par l'azotate de protoxyde de mercure, ou encore mieux par l'acide oxalique. Avant son emploi l'or est mélangé très-intimement avec le fondant. On se sert comme fondant de l'azotate basique de bismuth. L'*or en coquille*, que l'on emploie également pour la dorure, se compose des rognures provenant de la préparation de l'or en feuilles véritable. Ces rognures sont finement broyées avec un corps facilement soluble dans l'eau bouillante, comme le sucre, le sel ou le miel. La dorure doit être posée sur la surface parfaitement dégraissée, parce que sans cela l'or n'adhérerait pas du tout. L'or est appliqué à l'aide d'un pinceau ou par impression. La cuisson a lieu dans un moufle. Comme l'or ne fond pas, mais n'est fixé sur la porcelaine qu'à la faveur du fondant, il ne possède après la cuisson aucun éclat; mais on le rend brillant en le brunissant (on brunit d'abord avec des brunissoirs en agate polie et on termine avec des brunissoirs en hématite dure).

*Dorure de Meissen.* La *dorure de Meissen* ou *dorure brillante* est une dorure tout à fait différente de la précédente, dont le brillant ne résulte pas du frottement avec le brunissoir, mais se produit pendant la cuisson elle-même. On l'obtient ordinairement en faisant cuire une dissolution de sulfure d'or ou d'or fulminant dans du baume de soufre. On ne peut pas par le frottement avec les doigts ou avec un morceau de peau ou par le grattage avec les ongles, etc., déterminer avec certitude si un objet est doré avec de l'or métallique précipité ou avec une préparation d'or de Meissen. Mais si l'on passe plusieurs fois la surface dorée sur les cheveux, ceux-ci enlèvent comme une lime fine la dorure de Meissen, tandis que la dorure vraie n'est pas attaquée.

*Argenture et platinage.* L'*argenture* et le *platinage* ne sont que peu usités. L'argent métallique est précipité de sa dissolution par le cuivre ou le zinc, et le platine du chlorure de platine neutre par ébullition avec de la potasse et du sucre. Le noircissement de l'argenture sur porcelaine sous l'influence des émanations sulfhydriques peut être empêché, d'après *Rousseau*, si avant la cuisson on étend sur l'argent une très-mince couche d'or. Il se produit alors un alliage blanc d'or et d'argent, qui est inaltérable. Cependant, pour réussir, il faut prendre beaucoup de précau-

tions. L'argent et le platine sont mélangés avec de l'azotate de bismuth basique, puis posés et enfin soumis à la cuisson; ils doivent tous deux être brunis. On obtient le *lustre de platine* en appliquant sur la pièce du chlorure de platine et d'ammonium mélangé avec de l'essence de lavande et du baume de soufre, et en faisant cuire.

**Lithophanies.** — On a mis à profit la transparence de la porcelaine pour la préparation des *lithophanies*; ce sont des plaques de porcelaine minces et sans glaçure, qui ont été comprimées dans des moules de plâtre plats avec des dessins en relief; ces plaques, par suite de leur épaisseur convenablement graduée, laissent voir, lorsqu'on les regarde par transparence, les parties claires et les ombres des figures avec une chaleur et une mollesse dans la transition des nuances impossibles à atteindre par un autre moyen. Les objets de porcelaine ou de faïence fabriqués sous le nom d'émaux ombrants, d'émaux de Rubelles ou de lithophonies ont une grande analogie avec les lithophanies; mais en ce qui concerne le relief ils offrent le contraire des lithophanies, parce que dans les émaux ombrants les parties les plus sombres doivent être précisément les plus basses et par conséquent les plus minces, et l'image n'est pas regardée par transparence, mais par réflexion. On emploie ce genre de décoration pour les services de table et les carreaux; ces objets sont munis de creux que l'on y imprime par moulage et qui sont ensuite remplis avec une glaçure colorée demi-transparente; les parties les plus profondes reçoivent une couche plus épaisse de glaçure et paraissent par conséquent plus sombres que les parties plus élevées, qui sont moins recouvertes de glaçure et qui pour cette raison restent plus claires.

## 11. PORCELAINE TENDRE OU FRITTÉE.

La *porcelaine tendre* ou *frittée* se distingue en porcelaine tendre française et en porcelaine tendre anglaise.

**Porcelaine tendre française.** — La *porcelaine tendre française* ou *proprement dite* (par la préparation de laquelle a commencé dans le siècle dernier la fabrication de la porcelaine en France et en Italie) est une pâte vitreuse (un silicate alcalino-terreux incomplètement fondu) découverte en 1695 par *Morin*, de Saint-Cloud près Paris; elle ne contient pas de kaolin et elle est recouverte d'une glaçure plumbeuse analogue au cristal. Ce n'est par conséquent qu'improprement qu'elle est mise au nombre des poteries, et elle ne tire son analogie avec la porcelaine que de la fusion incomplète de sa pâte rendue difficilement fusible par une addition de chaux et d'alumine. La pâte de la porcelaine frittée se compose : 1° d'une partie vitreuse, la *fritte*, destinée à donner à la pâte de la silice et des alcalis; 2° de *marne*, pour fournir de l'argile; 3° de *craye* ou élément calcaire.

Les proportions de ces trois éléments sont généralement les suivantes :

Fritte.....	75	75
Marne.....	17	8
Craie.....	8	17

La fritte est mélangée avec de la craie et de la marne calcaire ; le mélange est finement pulvérisé, puis transformé en une bouillie claire, que l'on conserve pendant quelques mois, et enfin desséché, de nouveau pulvérisé et tamisé. On communique à la pâte courte par elle-même un certain degré de plasticité en y ajoutant de l'eau de savon, une dissolution de gélatine ou un mucilage de gomme. La porcelaine frittée est cuite dans des cazettes, avant la mise en glaçure ; comme pendant la cuisson elle se déforme facilement, elle doit être soutenue de tous les côtés ; c'est pourquoi on la cuit sur des moules d'argile réfractaire, qui ont exactement la forme des objets. La *glaçure* de la porcelaine frittée est un cristal préparé exprès pour cette porcelaine. La porcelaine frittée est facile à reconnaître au plomb contenu dans sa glaçure. Une dissolution de sulfure de potassium conservée pendant quelque temps dans un vase de porcelaine frittée, le noircit à la surface.—*Le verre de cryolithe* se rapproche de la porcelaine française (voyez page 547).

**Porcelaine tendre anglaise.** — La pâte de la *porcelaine anglaise* se compose d'argile plastique, de terre à porcelaine de Cornouailles (appelée *china clay*), de *cornish stone* (produit de décomposition de la pegmatite), de silex pyromaque et de cendre d'os. L'addition de cette dernière substance, indiquée en 1802 par *Ch. Spade* (remplacée quelquefois depuis quelque temps par le phosphate de calcium naturel : apatite, phosphorite, staffélite, navassite et sombrerite) facilite la fusibilité du produit. La glaçure est composée de *cornish stone*, de craie, de silex pyromaque, de borax et d'oxyde de plomb. Comme la glaçure est plus facilement fusible que la pâte, cette dernière doit être déjà cuite en majeure partie au premier feu, avant que la glaçure soit cuite au deuxième feu, moins intense et de moins longue durée ; c'est en cela que diffère essentiellement la porcelaine dure de la porcelaine anglaise. Pour la porcelaine dure le degré de fusibilité de la pâte et celui de la glaçure sont assez semblables, autrement dit le fondant de la pâte est sous ce rapport identique avec celui de la glaçure, tandis que ce qui caractérise la porcelaine anglaise et en général la porcelaine frittée c'est la différence qui existe entre le fondant de la pâte et celui de la glaçure. Il résulte de là que la porcelaine anglaise se conserve beaucoup moins bien et doit se fendiller plus facilement que la porcelaine dure ; d'un autre côté la pâte de la porcelaine anglaise, qui est plus plastique, n'a besoin, pour être cuite, à cause de la prédominance des éléments facilement fusibles, que d'un feu peu intense et est pour cette raison moins exposée à se déformer pendant la cuisson. C'est à cette propriété qu'est dû notam-

ment l'avantage que présente la porcelaine anglaise de pouvoir être façonnée sans difficulté en objets de faible épaisseur, ce qui permet en outre, grâce à la facile fusibilité de la glaçure plumbeuse, d'employer pour la décoration de ces objets les plus belles nuances des couleurs. La cuisson s'effectue dans un four à étages particuliers chauffé à la houille. Les objets sont placés dans des cazettes. La glaçure est toujours plumbeuse. La mise en glaçure s'effectue par immersion. Depuis quelque temps l'acide borique joue un grand rôle dans la préparation de la glaçure de la porcelaine anglaise.

**Parian et carrara.** — La *porcelaine de Paros* ou *parian* (ce nom est tiré de l'île de Paros renommée par son marbre) est une porcelaine statuaire sans glaçure, dont la pâte est analogue à celle de la porcelaine anglaise, mais qui est plus difficilement fusible et qui contient moins de fondant et plus de silice. La couleur de la pâte offre un ton un peu jaunâtre; la surface a l'apparence de la cire et un reflet gras. Le parian a été préparé pour la première fois par *Copeland* en 1848, bien que l'idée d'imiter le marbre de Paros avec la pâte de porcelaine ne soit pas nouvelle; *Kühn*, de Meissen, et la fabrique de Nymphenbourg ont depuis longtemps livré des médailles et des statuettes, qui ont une grande analogie avec le marbre statuaire, bien que les dernières se rattachent par leur composition à la porcelaine dure. La composition du parian est très-variable; quelques échantillons contiennent du phosphate de calcium, d'autres du silicate de baryum, et d'autres seulement du kaolin ou de l'argile et du feldspath.

Le *carrara* (dénomination tirée de Carrare en Toscane renommée par son marbre) tient le milieu entre le parian et le grès; il est moins transparent que le parian et d'une couleur un peu plus blanche.

#### III. POTERIES DE GRÈS OU GRÈS-CÉRAMES.

##### **Caractères et composition de la pâte des poteries de grès.**

— Le *grès* se rattache immédiatement à la porcelaine, en tant que sa pâte est compacte, sonore, finement granuleuse, homogène, qu'elle ne happe pas à la langue et qu'elle est par conséquent imperméable à l'humidité. La pâte est demi-vitrifiée, mais non mi-fondue comme pour la porcelaine, et à peine translucide ou seulement sur les angles. Le grès blanc fin ne se distingue extérieurement de la porcelaine que par l'absence de translucidité. On distingue :

- 1° le grès vernissé porcellanique ;
- 2° le grès non vernissé blanc ou coloré ;
- 3° le grès commun vernissé au sel.

La pâte du *grès blanc fin* se compose d'argile plastique peu réfractaire, blanchissant au feu, avec addition de kaolin et de silex pyromaque et d'un minéral feldspathique (en général du *cornish stone*) servant de fon-

dant. La glaçure contient de l'oxyde de plomb et du borax et elle est transparente. Dans le grès le fondant est toujours en quantité plus grande que dans la porcelaine et il constitue ordinairement plus de la moitié du poids de la masse. Il résulte de là que le grès fondrait dans le four à porcelaine et qu'il ne doit être cuit qu'à une température beaucoup plus basse. Comme la pâte se compose en partie d'argile plastique, elle est beaucoup plus plastique que la pâte de la porcelaine. Le grès doit par conséquent être considéré comme un succédané de la porcelaine, dont le prix moins élevé provient de la facilité avec laquelle il peut être façonné et cuit, et en outre il partage avec la porcelaine la propriété d'être imperméable aux liquides.

Le *grès non vernissé blanc* ou *coloré* ou *wedgwood* se compose d'argile plastique moins réfractaire, de kaolin, de silex pyromaque et de *cornish stone*, qui forme à lui seul la moitié de la masse ; il est beaucoup plus facilement fusible que la porcelaine et il exige par conséquent, pour être cuit, un degré de chaleur moins élevé. Le grès coloré se compose en majeure partie de la même pâte que le grès blanc fin, mais il est coloré dans toute sa masse ou seulement superficiellement par l'application d'une couche d'engobe. On emploie l'engobage principalement pour les pâtes bleues et vertes, dont le prix s'élèverait beaucoup, si on voulait les colorer dans toute leur masse. Très-fréquemment on décore le grès en y appliquant des reliefs d'une pâte d'argile d'une autre couleur. Les poteries colorées de Wedgwood sont connues sous les noms de *egyptian*, *bamboo*, *basaltware*, *biscuitware*, *jaspeware*, etc.

*Grès commun.* Le *grès commun* appartient également à la poterie d'argile avec pâte vitrifiée, dont l'état demi-fondu n'est cependant pas produit par addition d'un flux, mais seulement par une plus forte action du feu sur la masse argileuse incomplètement réfractaire. La composition de la pâte est beaucoup plus simple que pour le grès fin et la porcelaine, et elle consiste essentiellement en argile plastique, mélangée avec un élément, qui se rétracte peu ou pas au feu et diminue le retrait de l'argile, par exemple avec du sable fin ou des débris pulvérisés de vieux grès. Les vases de grès supportent très-mal les brusques variations de température et ne conviennent pas par conséquent comme ustensiles de cuisine ; le grès est au contraire excellent lorsqu'il s'agit d'avoir des vases faciles à conserver parfaitement propres et dont la pâte soit dotée d'une certaine inaltérabilité chimique ou d'une grande solidité. C'est pour cela que le grès est employé pour la confection des cruches à eaux minérales, des bouteilles à acides, de certains vases de chimie et de pharmacie, de jattes à lait, des cruches à eau, des vases pour confire des fruits au vinaigre et au sel, pour conserver la graisse, etc. La couleur du grès commun est généralement grise.

**Fours à cuire le grès.** — Comme on le sait, les fours dont on se sert pour la cuisson des poteries se divisent en fours verticaux et en fours horizontaux. On emploie les premiers pour la cuisson de la porcelaine (voyez

page 573), du grès fin et de la faïence ; afin que dans ces fours l'effet utile du combustible soit autant que possible mis à profit, ils doivent avoir une certaine hauteur, par suite de laquelle les poteries forment,

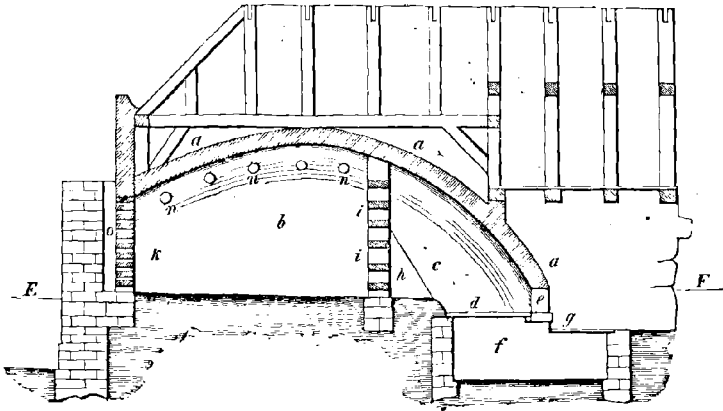


Fig. 192.

lorsqu'elles sont enfournées, des piles élevées, pour la confection desquelles des cazettes sont indispensables. Pour le grès commun et pour les poteries ordinaires ce mode d'enfournement serait trop coûteux, aussi

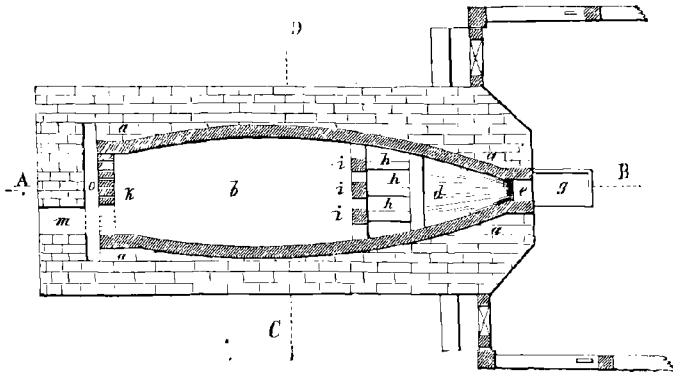


Fig. 193.

emploie-t-on pour la cuisson de ces poteries non pas des fours verticaux, mais des *fours horizontaux*, dans lesquels le tirage n'est pas vertical, mais dirigé plus ou moins horizontalement. Le grès commun est exposé à l'action immédiate du feu. Les fours sont en général construits grossièrement. La figure 192 montre la coupe verticale d'un four de ce genre suivant

la ligne AB de la figure 193. La figure 194 est une coupe faite suivant la ligne CD et de manière à montrer les parties situées du côté B, de telle sorte que l'on aperçoit dans le fond la paroi postérieure en forme de treillis. La figure 195 est également une coupe suivant la ligne CD, mais qui laisse voir le côté opposé A. La figure 193 est un plan suivant la ligne EF de

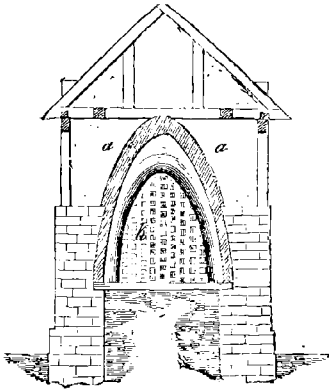


Fig. 194.

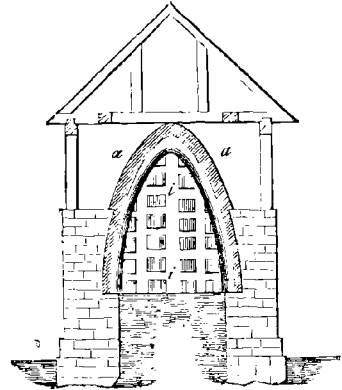


Fig. 195.

la figure 192. *aa* est la voûte du four faite avec de l'argile, *b* la chambre où se placent les poteries ou le laboratoire, *c* la chambre à feu, *d* la grille, *e* l'ouverture de chauffe, *f* le cendrier, *g* une ouverture qui sert pour l'entrée de l'air, *ii* un mur en forme de treillis qui traverse le four et qui est destiné à diviser uniformément la flamme, avant que de la chambre à feu elle pénètre dans le laboratoire; *k* est la paroi antérieure du four, elle est percée de trous par lesquels la flamme passe dans la cheminée *o*. Ce four est chauffé à la houille.

La figure 196 montre la coupe verticale d'une autre forme de four

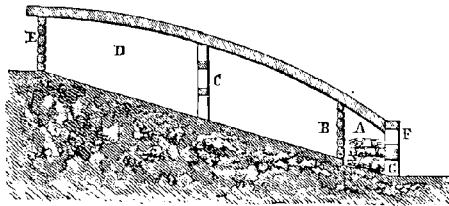


Fig. 196.

comme ceux qui sont employés pour la cuisson des cruches à eaux minérales. Le four est construit sur une butte à pente douce. Dans le point le plus bas se trouvent trois foyers A construits en briques et voûtés, der-



rière lesquels sont disposées les unes sur les autres les poteries à cuire. Au milieu du laboratoire se trouve un mur de séparation C (la *fenêtre*) percé de trous, qui est destiné à tamiser uniformément les gaz du foyer dans le deuxième compartiment du laboratoire, mais qui doit aussi empêcher que les poteries qui se trouvent dans la moitié supérieure n'exercent une pression trop grande sur celles qui se trouvent dans le compartiment inférieur. La voûte, ainsi que les deux murs C et E sont faits avec des tessons de poterie de grès, qui sont reliés ensemble avec du mortier. Il n'y a pas de cheminée; les gaz de la combustion se rendent directement dans l'atmosphère en traversant le mur E. La cuisson dure en général 8 jours.

La température élevée, à laquelle le grès commun est cuit, et la composition de la pâte sont suffisantes pour produire la vitrification de la masse, et c'est précisément pour cela qu'une *glaçure* n'est pas indispensable. Lorsqu'on recouvre le grès d'une glaçure, c'est plutôt pour rendre son aspect plus agréable que dans un but d'utilité. Le plus souvent la glaçure est un simple lustre produit avec du sel marin. La mise en glaçure s'effectue en projetant du sel marin dans le four pendant la cuisson. Cette opération se pratique vers la fin de la cuisson, lorsque la température du four a atteint son maximum, qui est nécessaire pour la volatilisation du sel marin. La voûte du four horizontal est munie d'un certain nombre d'ouvertures, par lesquelles les ouvriers projettent le sel marin. Après l'introduction de la première moitié du sel on ferme les ouvertures pendant quelque temps, puis on projette la deuxième moitié. La silice décompose le sel marin en présence des vapeurs aqueuses en acide chlorhydrique et en soude, avec laquelle elle se combine. La glaçure produite à la surface des poteries est par conséquent un silicate de sodium et d'aluminium. D'après les observations de *Leykauf*, les argiles dont la teneur en silice s'élève à plus de 50 0/0 décomposent d'autant mieux le sel qu'elles renferment plus de silice.

Un four de grandeur moyenne exige environ 40 à 50 kilog. de sel marin; les potiers préfèrent le sel impur au sel pur. La glaçure ainsi obtenue est presque incolore et les poteries laissent voir la couleur de leur pâte. Les différences de coloration que l'on remarque à la surface de certaines espèces de grès, qui d'un côté ont une couleur foncée et presque brun-chataigne, tandis que du côté opposé ils sont brun-gris pâle, tiennent à ce que immédiatement après l'introduction du sel marin on jette dans le feu de l'écorce de bouleau, qui dégage des gaz chargés de noir de fumée.

**Poteries vernies.** — Sous les noms synonymes de *terralithe* et de *sidérolithe* on prépare dans la Bohême septentrionale et dans les fabriques de la société renommée *Villeroy et Boch* (comprenant les quatre fabriques de Dresde, de Wallerfangen, de Septfontaines et de Metlach) des poteries qui tiennent le milieu entre le grès, la faïence et les poteries ordinaires et qui ne sont munies d'aucune glaçure, mais recouvertes d'une couche épaisse d'un vernis simplement coloré ou bronzé. Comme la couleur de la pâte

de ces poteries est cachée par le vernis, elles peuvent être préparées avec de l'argile colorée, que l'on traite exactement comme pour la préparation de la pâte des faïences. Les principaux objets que l'on fabrique avec cette pâte argileuse sont des chandeliers, des gobelets, des cruches, des vases à fleurs, des lustres à fleurs, des corbeilles, des encriers, des beurriers, des corbeilles à fruits, des bas-reliefs et différents objets de fantaisie ; ces objets, après avoir été façonnés et desséchés, sont placés dans des cazzettes et cuits dans des fours ordinaires. Depuis le façonnage de la pâte jusqu'à la dessiccation de l'objet on use de grandes précautions, afin de gêner le moins possible de ces poteries pour lesquelles on a dépensé beaucoup de travail et d'art. Les couleurs et les bronzes sont délayés avec un vernis au succin et posés sur les poteries à l'aide d'un pinceau après avoir été étendus avec de l'essence de térébenthine ou de l'huile de lin ; les poteries sont ensuite exposées dans un moufle à un feu doux, qui produit seulement la volatilisation des huiles volatiles ajoutées aux couleurs et au vernis, c'est pour cela que les terralithes sortent du four recouvertes d'une couche de vernis desséché.

#### IV. FAÏENCE.

La *faïence* tire son nom de la ville de Faënza dans les États de l'Église, qui était le principal lieu de fabrication de ce genre de poterie. Au neuvième siècle les Arabes confectionnaient déjà des faïences en Espagne (connues dans les collections sous le nom de *poteries hispano-mauriques*), de là la fabrication de la faïence passa dans l'île Majorque, d'où vient le nom de *majolique* que l'on donne aussi à la faïence<sup>1</sup>, et au treizième siècle elle se répandit en Italie, où l'industrie des majoliques devint, à partir du quinzième siècle, florissante à un haut degré, mais elle commença à tomber en décadence avec le dix-septième siècle. Les productions les plus importantes de ce temps sont les sculptures de *Luca della Robbia* (mort à Florence en 1484). En France on peut faire remonter la principale origine de la fabrication des faïences émaillées aux productions qui sont parvenues jusqu'à nous sous le nom de *faïences de Palissy* et dont la première apparition coïncide avec le milieu du seizième siècle. Le caractère articulier des faïences de *Palissy*, qui les met au nombre des objets les plus recherchés de l'art céramique, consiste en ce que les figures et les ornements sont toujours exécutés *en relief* et sont colorés. Les faïences désignées sous le nom de *pièces rustiques de Palissy* offrent le cachet d'une très-grande originalité ; ce sont de grands vases plats sur lesquels sont groupés artistement des poissons, des serpents, des grenouilles, des crabes, des lézards, des coquilles et des végétaux modelés d'après nature et parés de leurs couleurs naturelles.

<sup>1</sup> Ce changement de lettres est basé sur cette circonstance que les anciens écrivains toscans écrivaient le nom de cette île « Majolica » au lieu de Majorca ; ainsi *Dante* dit : « *Tra isola di Capri e Majolica.* »

La pâte des poteries *porouses*, qui font partie des faïences, est terreuse, elle happe à la langue, elle est opaque, sa texture est plus ou moins lâche, et elle est plus ou moins sonore. Elle se compose essentiellement d'argile plastique ou d'un mélange de celle-ci avec de la terre à poterie ordinaire. Elle se distingue de la poterie ordinaire non-seulement parce qu'on emploie pour sa préparation des matériaux plus fins, mais encore parce que le travail mécanique de ceux-ci est fait avec beaucoup de soin. On distingue la *faïence blanche fine* et la *faïence commune émaillée*.

**Faïence fine.** — La pâte de la *faïence fine* (demi-porcelaine) se compose essentiellement d'argile plastique, mélangée avec du quartz ou du silice pyromaque pulvérisé, avec du kaolin ou de la pegmatite et par conséquent avec des éléments feldspathiques. Les éléments de la faïence fine sont choisis de telle sorte, que la masse blanchit tout à fait ou presque complètement au feu ; cette faïence reçoit toujours une glaçure transparente et incolore, de sorte que la couleur des poteries est la couleur de la pâte vue à travers la glaçure. Les pâtes des poteries désignées dans les différents pays sous le nom de faïences se comportent très-diversement au feu ; quelques-unes sont difficilement fusibles et même réfractaires et supportent lors de la cuisson un degré de chaleur élevé, d'autres au contraire sont fusibles et peuvent n'être cuites qu'à une température proportionnellement basse. La composition de la glaçure est par conséquent très-variable, elle diffère suivant la nature de la pâte et la destination des poteries.

**Faïence commune.** — La pâte de la *faïence commune émaillée* se compose d'un mélange de terre à potier ou d'argile plastique, de marne (argile avec carbonate de calcium), ou de quartz et de sable quartzeux. Ce qui caractérise cette pâte, c'est qu'elle renferme 15 à 25 0/0 de carbonate de calcium, qui, à la basse température à laquelle est cuite la faïence commune, ne perd qu'en partie son acide carbonique. La faïence commune peut par conséquent être facilement distinguée des autres espèces de poteries, parce que à l'état cuit elle fait effervescence avec les acides. Sa texture est lâche et poreuse, sa couleur, par suite de l'oxyde de fer qu'elle renferme dans la proportion de 2 à 4 0/0, est fortement jaune, de telle sorte que la faïence commune doit être recouverte d'une glaçure opaque (émail) composée d'oxyde d'étain, d'oxyde de plomb, d'alcalis et de quartz. La forte proportion d'oxyde de fer et de chaux que renferme la pâte explique pourquoi elle doit être cuite à une température proportionnellement peu élevée, car à un haut degré de chaleur elle se transformerait en une scorie.

**Cuisson de la faïence.** — La faïence est *cuite* deux fois comme la porcelaine, la première fois *sans glaçure* et la seconde fois *avec glaçure*. Mais pour la faïence la première cuisson est la plus forte, tandis que c'est la seconde pour la porcelaine. La cuisson de la faïence s'effectue dans des cazettes dans lesquelles on place les poteries séchées à l'air et que l'on dispose ensuite en pile en les plaçant les unes sur les autres, de manière à

ce que chaque cazette soit recouverte par le fond de celle qui lui est immédiatement supérieure. Les vides qui se trouvent entre les points de contact des cazettes sont bouchés avec de l'argile grasse. Comme la faïence ne peut pas se ramollir et fondre pendant la cuisson, on peut lors du premier feu placer plusieurs pièces immédiatement les unes sur les autres dans une même cazette. Les pièces n'ont besoin d'être soutenues que dans quelques points; on se sert dans ce but de petits prismes triangulaires en argile sans glaçure appelés *pernettes*, et sur lesquels reposent par leur face inférieure les pièces placées dans les cazettes. Comme les *pernettes* ne touchent la glaçure que dans quelques points, c'est à peine si la trace de leur contact peut être remarquée. Au lieu des cazettes on emploie aussi fréquemment des cylindres ouverts aux deux bouts, dans lesquels on fixe les poteries à cuire à l'aide de *pernettes*.

**Glaçure.** — La faïence cuite au premier feu est immédiatement recouverte de *glaçure*. La glaçure délayée en une bouillie claire est contenue dans une cuve, où l'on plonge un instant les objets. Les substances qui composent la glaçure sont préalablement fondues en un verre et celui-ci est ensuite converti en une poudre ténue, avec laquelle on fait la bouillie mentionnée plus haut. Les matériaux employés pour glaçure de la faïence sont le feldspath et en Angleterre le *cornish stone*, en outre le silex pyromaque, la baryte sulfatée, le sable, le borax et l'acide borique, le cristal, le carbonate et l'azotate de sodium, la litharge, le blanc de plomb, le minium et le smalt. La composition de cette glaçure est par conséquent ordinairement très-compiquée, mais elle renferme toujours comme éléments essentiels de l'acide silicique, de l'acide borique, de l'alumine, de l'oxyde de plomb et un alcali.

Depuis quelque temps on emploie avec beaucoup d'avantage en Angleterre pour la préparation de la glaçure le tiza importé du Pérou (boronatro-calcite). En général, l'addition du plomb sert à donner à la glaçure la fusibilité nécessaire, tandis que en même temps on cherche au moyen du feldspath (soit par sa silice, qui forme du silicate de calcium, soit par son alumine) à lui enlever sa mollesse et la facilité avec laquelle elle se fendille, propriétés qui sans cela caractérisent les verres alcalino-plombeux.

**Décoration de la faïence.** — On emploie pour la *décoration de la faïence* : 1° la peinture; 2° l'engobage; 3° l'impression; 4° le lustrage. La *peinture* s'exécute ordinairement à l'aide d'un pinceau, soit sous la glaçure, soit sur la glaçure elle-même; comme, lors de la cuisson de la glaçure la température n'atteint pas à beaucoup près celle du four à porcelaine, la plupart des couleurs de faïence peuvent être appliquées au-dessous de la glaçure. Cependant la peinture exécutée suivant les règles de l'art ne convient pas pour la faïence. De même que pour le verre, l'oxyde de chrome, l'oxyde de cobalt, l'oxyde de fer, l'oxyde d'antimoine, etc., constituent les matières colorantes. Les colorations rouge-rose et rouge-pourpre, que l'on obtient pour la porcelaine avec des préparations d'or,

furent pendant longtemps exclues de la peinture sur faïence, jusqu'au moment où l'on découvrit en Angleterre la *pink-colour* (couleur d'œillet), dans lequel le principe colorant paraît être du protoxyde de chrome, auquel les pyropes doivent aussi leur coloration. On prépare cette couleur en mélangeant ensemble :

Acide stannique.....	100
Craie.....	34
Chromate de potassium.....	3 à 4
Silice.....	5
Alumine.....	1

et en chauffant le mélange au rouge vif pendant plusieurs heures; la masse a une coloration rouge-rose sale; elle vient d'un ton agréable lorsqu'on la lave, après porphyrisation, avec de l'eau chargée d'un peu d'acide chlorhydrique. L'*engobage* consiste à appliquer sur les vases de faïence intérieurement ou extérieurement une couche de pâte diversement colorée; la pièce ainsi décorée peut donc être blanche à l'intérieur et bleue, rouge ou verte à l'extérieur, la pâte elle-même du vase n'ayant besoin d'aucune de ces couleurs. Les pâtes avec lesquelles on engobe se composent ordinairement d'argile grasse délayée en bouillie épaisse avec de l'eau et des oxydes métalliques colorants. L'*impression* de la faïence s'effectue avant la mise en glaçure, et elle a lieu le plus souvent en noir, en bleu ou en *pink-colour*. Pour le noir on emploie un mélange de battitures de fer, de peroxyde de manganèse et d'oxyde de cobalt ou du noir de chrome; pour le bleu on se sert de peroxyde de cobalt, que l'on mélange avec de la poudre de silice pyromaque et de baryte sulfatée, suivant que l'on veut obtenir une couleur plus ou moins foncée; le mélange est fritté, la fritte est pulvérisée et mélangée avec un flux, qui se compose de parties égales de flintglass et de silice pyromaque. Le dessin, gravé à l'eau-forte ou au burin sur une plaque de cuivre ou d'acier, est imprimé avec la couleur broyée avec de l'huile de lin cuite sur du papier fin et mou, qui a été préalablement imprégné d'un mucilage de graine de lin. Le dessin imprimé est appliqué sur la poterie dégourdie et comprimé avec précaution avec un morceau de feutre ou d'éponge. Les poteries sont placées pendant quelque temps dans l'eau, puis le papier ramolli est enlevé, et le dessin coloré demeure fixé sur l'argile. Comme, lors de la mise en glaçure qui doit suivre, les parties où se trouvent le dessin à l'huile ne prendraient pas de glaçure, on chauffe au rouge la poterie munie de ses dessins; sous l'influence de la chaleur, d'une part, l'huile de la couleur est décomposée et, d'autre part, la couleur est fixée par frittage d'une manière suffisante pour que pendant la mise en glaçure par voie humide elle ne puisse plus être détériorée. Comme les plaques de cuivre ou d'acier s'usent très-rapidement au contact des particules aiguës du flux vitreux, on a été conduit à une autre méthode d'impression, dans laquelle cet inconvénient est écarté. On frotte la plaque chauffée, dont le dessin

doit être imprimé, avec de l'huile de lin cuite à consistance épaisse et un peu d'essence de térébenthine et sans couleur, puis on imprime sur une feuille humide de gélatine. Cela fait, l'ouvrier pose la feuille de gélatine sur une table et il roule lentement par-dessus une tasse, par exemple, sur laquelle le dessin doit être imprimé, et le vernis reste collé sur le vase. On saupoudre l'empreinte avec la couleur finement pulvérisée, on la laisse sécher, et avec du coton ou un pinceau mou on enlève les portions non fixées de la couleur, qui adhère maintenant dans les parties recouvertes de vernis; la couleur est ensuite cuite au moufle.

**Flowing-colours.** — Les *flowing-colours* sont très-fréquemment employées pour la décoration de la faïence. La poterie, ainsi décorée, offre des dessins pleins de vigueur et d'un beau bleu foncé, qui sont coulés et qui se fondent si bien dans le fond blanc, que ce dernier prend lui-même un aspect bleuâtre. La poterie complètement opaque acquiert ainsi le même aspect que si elle était transparente et, par suite, l'apparence de la porcelaine. On imprime comme à l'ordinaire sur la poterie le dessin d'oxyde de cobalt et ensuite on met en glaçure. La cuisson en glaçure a lieu dans des cazettes, dont la face interne est enduite avec un mélange de chlorure de calcium, de chlorure de plomb et d'argile, ou bien on place dans les cazettes à côté de la poterie le mélange contenu dans de petits creusets. Sous l'influence des chlorures (chlorure de calcium, chlorure de plomb), qui se volatilisent, le protoxyde de cobalt est transformé en chlorure et en partie volatilisé et il se dépose comme un brouillard sur la poterie.

**Lustres.** — Le lustrage de la faïence, c'est-à-dire l'application sur celle-ci d'un dépôt métallique extrêmement mince ou *lustre*, constitue pour cette poterie un mode de décoration très-recherché; le lustre acquiert son brillant uniquement par la cuisson, tandis que des couches métalliques plus épaisses ne prennent le brillant que par le brunissage qui suit la cuisson. Les différentes espèces de lustres sont les suivantes : *Lustre d'or*. Suivant le brillant et l'épaisseur de la dorure on distingue : 1<sup>o</sup> la dorure de Meissen, 2<sup>o</sup> le lustre d'or et 3<sup>o</sup> le lustre de Burgos. Le lustre d'or est fréquemment employé pour la décoration de la faïence, principalement pour recouvrir entièrement des surfaces; il a un aspect moins brillant que la dorure de Meissen, il est cependant plus joli et plus brillant que le lustre de Burgos. Toutes les recettes proposées pour la préparation de ce lustre se résument dans l'emploi du sulfure d'or ou de l'or fulminant et du baume de soufre. Le *lustre de Burgos* n'est autre chose qu'un lustre d'or, mais appliqué en couches extrêmement minces. On s'en sert principalement pour faire des fonds sur les surfaces à décorer, et dans ce but on commence par imprimer ou par peindre sur celles-ci les dessins, qui restent visibles à travers le lustre. Ce lustre communiqué en même temps à la glaçure une coloration rouge-rose, et fait jouir par suite du double effet de la couleur et du brillant de l'or. Le *lustre de platine* s'obtient en mélangeant du chlorure de platine anhydre avec de l'essence

de lavande ou une autre huile essentielle, ou avec du baume de soufre. On pourra aussi employer dans ce but le chlorure de platine et d'ammonium et les bases de platine. Le *lustre d'argent* se distingue en *lustre jaune* et en *lustre cantharide* ; ce dernier a l'aspect des élytres des mouches d'Espagne ou cantharides. *Salvétat* pense que le chlorure d'argent incorporé comme la préparation d'or aux liquides précédents pourrait être employé pour produire un *lustre jaune* à éclat métallique. Il est indispensable de cuire l'objet dans une atmosphère réductrice après le posage du lustre. Le *lustre cantharide* a la même composition que le lustre jaune, la seule différence consiste en ce que ce dernier est appliqué sur de la poterie blanche et le premier sur de la poterie colorée en bleu. L'application du lustre jaune sur le fond bleu donne une jolie coloration verdâtre. Si l'on applique le lustre jaune sur un fond diversement coloré, on peut produire des lustres variés et richement colorés. Le *lustre de cuivre* offre le même aspect et les mêmes reflets rougeâtres et jaunâtres que le lustre de Burgos. On en trouve l'application fréquente sur les faïences communes d'Espagne et sur certaines majoliques de l'époque de Géorgio. La couche colorante, d'une minceur extrême, est peut-être formée par du silicate de cuivre. On donne le nom de *lustre de litharge* ou de *lustre de plomb* à la coloration brillante irisée que présentent certaines poteries à glaçure plombée. Ces poteries ont été exposées pendant leur cuisson à l'influence réductrice de quelques vapeurs, qui probablement ont agi en même temps sur l'oxyde de fer contenu dans ces glaçures. Si l'on ajoute du chlorure d'argent à la glaçure plombique, le chlorure est aussi réduit et il se produit des lustres magnifiques dont la coloration varie du jaune d'or au blanc d'argent suivant la quantité de l'argent.

**Vases étrusques.** — Les *vases étrusques* des anciens Romains se rattachent à la faïence ; ils se composent d'une argile ferrugineuse mélangée avec du quartz, ils ne sont que peu cuits, tantôt sans glaçure, tantôt avec une glaçure facilement fusible. Ils se distinguent par la beauté de leur forme et ils semblent avoir servi plutôt comme ornements et pour la conservation d'objets secs (urnes funéraires, vases lacrymatoires, patères, lampes, idoles), que pour des liquides. Ici se place également la *poterie de Delft*, qui a été fabriquée au dix-septième siècle par les Hollandais. Elle consiste essentiellement en services de table, dont les pièces principales représentent des animaux et des plantes, tels qu'ils sont servis comme mets.

**Pipes de terre.** — Aux objets de faïence se rattachent les *pipes de terre*, dont la fabrication offre maintes particularités. On emploie pour leur préparation de la terre de pipe, qui doit avoir une belle couleur blanche, qui ne doit contenir ni particules ferrugineuses, ni carbonate de calcium et qui doit blanchir au feu. Si l'on est obligé d'employer une argile qui ne blanchit pas complètement au feu, mais qui reste au feu jaunâtre, on produit dans le four à un certain moment une fumée épaisse, dont le carbone réduit partiellement l'oxyde de fer de l'argile, qui est la cause de la couleur jaune,

et la coloration jaunâtre est ainsi détruite. Pour façonner les pipes, on roule un morceau d'argile sur une planchette lisse, à l'aide d'un rouleau et on le transforme ainsi en un cylindre mince, qui est beaucoup plus gros à une extrémité qu'à l'autre ou qui se termine à un bout par une tête, qui sert à faire le fourneau de la pipe. Les petits cylindres sont ensuite desséchés, jusqu'à ce qu'ils soient suffisamment malléables, et ensuite percés jusqu'au fourneau avec un fil de laiton rigide (aiguille). Cela fait, un ouvrier (le mouleur) place le cylindre dans un moule de laiton enduit avec de l'huile de lin, qui ressemble à un étui à pipes et qui se compose de deux coquilles. La partie renflée du cylindre occupe la portion large du moule. Les deux coquilles du moule sont vissées fortement l'une sur l'autre ; sous l'influence de la pression l'argile en excès s'échappe du moule, et le tuyau de la pipe s'arrondit et se régularise ; ensuite on retire un peu l'aiguille et à l'aide d'un étampon enduit avec de l'huile de lin, qui a exactement la grandeur de la cavité, il perce le fourneau ; avec l'aiguille il retire la pipe du moule, il l'ébarbe avec un couteau et il la rogne du côté de l'orifice du tube. Un autre ouvrier la polit ensuite à l'aide d'un tube de verre ou d'un morceau d'agate ou de silex pyromaque. Ainsi façonnées, les pipes sont d'abord placées sur des tablettes, où on les laisse sécher, et ensuite calcinées. Les cazettes dans lesquelles on cuit les pipes ont ordinairement la forme de cylindres creux ; elles sont munies dans leur milieu d'une étagère, sur laquelle sont déposées les pipes le tuyau dirigé en haut (ordinairement 12 douzaines), et elles sont fermées par en haut au moyen d'un couvercle. Souvent aussi les cazettes sont des boîtes rectangulaires en argile dans lesquelles on met les pipes à cuire entre des couches de débris, afin qu'elles ne se déforment pas. Quelquefois on cuit aussi les pipes sans cazettes. Pour détruire la porosité de l'extrémité du tuyau, porosité par suite de laquelle la pipe adhérerait aux lèvres, on frotte cette partie de la pipe avec un mélange composé de savon, de cire et d'une solution de gélatine.

**Alcarrazas.** — Les *vases réfrigérants* ou *alcarrazas* font partie des poteries d'argile sans glaçure ; ils sont en forme de cruches ou de bouteilles et hauts de 25 à 50 centimètres ; ils sont destinés à rafraîchir des liquides, l'eau principalement. Si l'on remplit avec de l'eau un vase de ce genre, une partie du liquide suinte à travers les pores des parois et s'évapore sur la surface externe. La chaleur nécessaire pour l'évaporation est en partie soustraite à l'eau contenue dans le vase, ce qui abaisse la température de plusieurs degrés. D'après *Sallior*, il y aurait un abaissement de température de 15°, mais d'après des expériences effectuées à Sèvres la température ne descendrait que de 3 ou 5°. La porosité de ces vases tient, soit à ce qu'ils ne sont que peu cuits, soit à ce que l'on a mélangé avec leur pâte des substances qui sont décomposées lors de la cuisson, soit enfin à ce qu'on y a ajouté du sel marin, qui après la cuisson est enlevé par lixiviation. En France on fabrique cette sorte de vase sous le nom d'hydrocérames. On rencontre dans le commerce anglais des rafraîchissoirs à vin et à beurre



(*ægyptian wine and butter cooler*), dont la pâte se compose d'argile simplement déglouée, qui au feu devient très-poreuse. Avant de s'en servir, on expose les vases sous l'eau pendant une demi-heure, afin que l'eau les pénètre complètement. Les vases à rafraîchir sont connus depuis longtemps dans les pays chauds et très-probablement depuis beaucoup plus de temps dans les Indes orientales qu'en Égypte, en Espagne et en Turquie. Les navigateurs leur donnent le nom de gargoulettes, les Égyptiens celui de kolles ou de gullies et les Espagnols celui d'alcarrazas ; dans toutes les parties du Levant on les appelle baldaques et dans les colonies françaises canaris. L'usage des vases réfrigérants est tout aussi répandu en Chine, en Perse, en Syrie, en Asie Mineure et en Égypte que chez les navigateurs orientaux, et il est probable qu'ils ont été importés en Espagne par les Arabes. La grande fabrique de poteries de Kenneh dans l'Égypte supérieure fournit des vases réfrigérants pour tout le pays. Un des membres de la commission de savants, qui accompagna l'expédition de Bonaparte en Égypte rapporta en France l'argile marneuse employée pour la confection de ces vases et avec laquelle Fourmy fabriqua des vases analogues. Au Bengale on fabrique des vases réfrigérants avec le limon du Gange.

#### V. POTERIE COMMUNE.

**Fabrication de la poterie commune.** — La *poterie commune* est employée pour la cuisson des aliments et autres usages domestiques, principalement chez les classes les moins aisées ; le bon marché est par conséquent ce qu'il y a de plus important à considérer dans la fabrication de cette sorte de poterie. Il résulte de là que l'on emploie des espèces d'argiles très-différentes, qui varient suivant les conditions locales, et surtout celles qui sont faciles à se procurer et qui sont à proximité des fabriques ; de là vient l'usage à peu près général que l'on fait de la terre à potier et de la marne argileuse, lorsqu'on n'a pas de meilleures espèces d'argiles à sa disposition. Pour la fabrication des *poteries dites blanches*, qui servent comme ustensiles de cuisine ordinaires, on emploie généralement la terre à potier commune ; pour la *poterie brune*, à laquelle appartient la poterie de Bunzlau et de Waldenbourg, on se sert au contraire d'une argile assez réfractaire. Les espèces d'argile, qui se rencontrent dans la nature, sont en général trop grasses pour qu'elles puissent être employées seules et sans addition d'une autre substance pour la fabrication des poteries. On en trouve il est vrai quelquefois qui peuvent être travaillées à l'état naturel après avoir été marchées et pétries ; en général ces argiles se rencontrent rarement ; elles contiennent du sable ou une autre substance maigre. Dans les localités où on ne rencontre pas de ces sortes d'argile on est obligé d'ajouter à l'argile du sable, qui détruit la cohésion des particules argileuses. Outre le sable on emploie aussi dans ce but du silex pyromaque, de la craie, du ciment et de la cendre de houille. La poterie est façonnée sur le tour à potier, l'objet tourné est enlevé du

tour, séché à l'air et *vernissé*. La glaçure plombique usitée maintenant était inconnue des anciens. La pâte de la poterie ordinaire n'est presque jamais blanche ou jaunâtre, mais le plus souvent rouge-brun, la glaçure n'est jamais comme de l'émail, mais toujours transparente et colorée soit accidentellement, soit avec intention. Comme les poteries en question sont cuites à un petit feu, soit à cause de leur facile fusibilité, soit pour diminuer les frais de production, la glaçure doit être facilement fusible. La *glaçure plombique* est une substance de ce genre; c'est un verre de plomb et d'aluminium, qui dans la plupart des contrées de l'Allemagne s'obtient avec du *plomb sulfuré* (galène, mine de vernis, *alquifoux*) et de l'argile limoneuse (argile et sable). Les matériaux sont finement pulvérisés et mélangés à l'aide d'un moulin à main, dont la construction ressemble à celle d'un moulin à farine. Pendant la cuisson, le plomb sulfuré est grillé, le soufre se dégage à l'état d'acide sulfureux et l'oxyde de plomb produit par le grillage se combine avec la silice et l'alumine de l'argile limoneuse (ou d'un mélange de sable et d'argile) en donnant naissance à du silicate de plomb et d'aluminium. Par suite de la grande quantité d'oxyde de fer contenue dans l'argile ou le sable, cette glaçure est toujours colorée.

La mise en glaçure de la poterie séchée à l'air s'effectue de trois manières différentes : par immersion, par arrosement ou par saupoudration. Les objets peuvent être mis en glaçure par immersion sans inconvénient pour la poterie qui doit être préalablement dégourdie; abstraction faite de ce que la nécessité du dégourdi peut être un obstacle pour ce procédé, on ne saurait le recommander à cause des ouvriers, dont les mains doivent toucher la glaçure plombeuse. C'est pourquoi on emploie fréquemment la méthode par arrosement. Lorsqu'une poterie doit être mise en glaçure par saupoudration, on la plonge d'abord dans une bouillie claire d'argile grasse, et au moyen d'un tamis on la saupoudre avec la glaçure finement pulvérisée; ce procédé offre un très-grave inconvénient pour les ouvriers, parce qu'ils ne peuvent pas s'empêcher d'aspirer des particules plombeuses. Afin que la poterie n'adhère pas par fusion sur le support où elle est posée, le fond du vase doit avant l'enfournement être débarrassé avec soin de la glaçure qui y adhère.

Lorsque l'oxyde de plomb a été ajouté dans des proportions exactes par rapport à la silice de l'argile, le verre de plomb produit est insoluble dans les acides organiques ordinairement employés dans l'économie domestique et la glaçure est tout à fait bonne. Si au contraire une partie de l'oxyde de plomb n'est pas combinée avec la silice, il peut arriver qu'une partie du plomb se dissolvent dans le vinaigre bouillant. Ainsi *Buchner*, *A. Vogel*, *Erlenmeyer*, etc., en analysant la glaçure de différentes poteries d'argile, ont trouvé que les quantités d'oxyde de plomb soluble contenues dans la glaçure de la poterie ne sont pas toujours aussi faibles qu'on l'a pensé jusqu'à présent, et qu'elles sont dissoutes même par le vinaigre très-étendu. Évidemment l'usage de poteries recouvertes d'une glaçure

n'est pas inoffensif. Bien qu'il serait à désirer que l'on pût obtenir une glaçure peu coûteuse exempte de plomb, qui aurait les avantages de la glaçure plombique, on ne doit pas cependant méconnaître que fréquemment les inconvénients de cette glaçure ont été beaucoup exagérés. Tous ces inconvénients disparaîtraient complètement si le potier ne livrait pas au commerce sa marchandise incomplètement cuite, mais si seulement il lui faisait subir une deuxième cuisson, ou bien si, en construisant plus convenablement son four, il se mettait en état de pouvoir cuire complètement la glaçure ou la plus grande partie de celle-ci, et enfin s'il procédait rationnellement lors de la composition de la glaçure. Ce serait encore mieux si un silicate de plomb obtenu en grand par fusion était livré au potier. On a essayé récemment avec quelques résultats de préparer des glaçures *exemptes de plomb*, ainsi par exemple en employant du verre soluble ou un mélange de celui-ci avec du borate de calcium.

Les poteries munies de glaçure sont maintenant placées dans le four et cuites. Dans la plupart des localités le four est un four à réverbère horizontal, de 2 m. 25 à 2 m. 75, de hauteur sur 7 à 10 mètres de largeur et recouvert d'une voûte en plein cintre. A une extrémité se trouve la chauffe, à l'autre la cheminée. La chauffe est séparée du four proprement dit par un mur de briques percé d'un grand nombre d'ouvertures. Les poteries à cuire sont exposées sans cazettes à l'action du feu. Du côté de la chauffe les poteries sont posées sur des supports de 1 pied de haut, plus en dedans du four on les place sur la sole recouverte de sable. On fait d'abord un petit feu que l'on n'augmente que à peu à peu. Le petit feu dure de 11 à 12 heures, le grand feu de 4 à 5 heures. 18 ou 24 heures après que la cuisson est terminée, les poteries cuites peuvent être défournées.

#### VI. FABRICATION DES BRIQUES, DES TUILLES, DES CARREAUX ET DES TUYAUX.

**Pierres d'argile.** — La fabrication des pierres d'argile cuites, qui dans ces derniers temps seulement a été établie sur une base rationnelle, notamment sous l'influence de l'infatigable *Türschmiedt*, s'occupe de la préparation des *briques*, des *tuiles*, des *carreaux* et des *terres cuites*. Il ne faut pas confondre, avec les briques proprement dites, les briques non cuites, mais seulement séchées à l'air, qui sont employées dans plusieurs contrées pour les ouvrages de maçonnerie et auxquelles on donne le nom de *briques crues* (briques séchées à l'air, briques égyptiennes).

Pour faciliter la description, nous divisons le chapitre qui traite de la fabrication des briques en trois sections, dont la première s'occupe des matériaux propres à la préparation des briques; les autres sections traitent :

- 2° Du travail de l'argile ;
- 3° Du moulage des briques ;

- α. Avec la main ;
- β. A l'aide de machines ;
- 4° De la cuisson des briques desséchées.

**Terre cuite.** — Sous le nom de *poteries de terre cuite* on désigne, dans l'acception la plus large du mot, des objets cuits et sans glaçure faits avec de l'argile devenant au feu jaune ou rouge, et par conséquent aussi les briques et les tuiles ; dans un sens plus restreint on emploie au contraire le nom de terres cuites pour désigner des objets d'argile cuite représentant des figures et destinés à servir pour l'ornementation des constructions (pointes de flèches, ornements de portails, bouquets, rosaces, etc.). Elles ont sur la pierre sculptée cet avantage qu'elles permettent par un simple travail manuel la multiplication mécanique du dessin artistique, et comme elles sont creuses, elles sont beaucoup plus légères.

**Matériaux de la fabrication des briques.** — Toutes les argiles ne conviennent pas pour la fabrication des briques, cependant certaines espèces, qui par elles-mêmes ne sont pas convenables pour cela, peuvent, après avoir subi un traitement particulier, être utilisées pour cette fabrication. Bien que dans la plupart des cas on puisse juger d'après les caractères extérieurs d'une argile si celle-ci est plus ou moins convenable pour la préparation des briques, il est cependant indispensable de façonner une brique avec cette argile et de la cuire dans un four éprouvé par l'usage. A ce sujet il ne faut pas oublier que les briques d'épreuve doivent être placées dans différents endroits du four, afin de connaître exactement la manière dont elles se comportent aux différentes températures du four, car la température à laquelle les briques doivent être cuites dépend de la composition de l'argile. Dans les localités où l'on a le choix entre plusieurs espèces d'argile, on choisira naturellement toujours celle qui résiste le mieux au feu ; cependant le bas prix des matériaux, qui est une condition indispensable, force souvent les fabricants de briques à choisir l'argile dont l'extraction est la plus facile et la moins coûteuse. Avec des argiles très-diversement composées, notamment en ce qui concerne leur teneur en carbonate de calcium, on peut préparer des briques ayant les qualités requises, en admettant que leur cuisson soit effectuée à la température la plus convenable. Une argile à briques, qui contient beaucoup de carbonate de calcium, peut être cuite à une température beaucoup plus basse, et par conséquent avec une dépense de combustible moins grande ; cependant les briques ainsi obtenues n'ont pas la solidité et la durée nécessaires à ces produits. En outre on rencontre fréquemment dans l'argile : du mica, du feldspath, de l'hydrate de sesquioxyde de fer, de phosphate de fer, ainsi que des débris végétaux. Lorsque ces substances ne sont pas en trop grande quantité dans l'argile et qu'elles s'y trouvent uniformément réparties, elles ne sont pas nuisibles. Le mica et le feldspath, ainsi que l'oxyde de fer, agissent comme fondants et ils sont par conséquent jusqu'à un certain degré plutôt utiles que nuisibles, parce qu'ils favorisent la prise en masse de la pâte lors de

la cuisson. Les fragments siliceux, les gros morceaux de carbonate de calcium et les cristaux de gypse sont très-nuisibles à l'emploi de l'argile; les fragments siliceux font éclater la brique durcie par la cuisson, parce qu'ils augmentent de volume, tandis que l'argile se rétracte. Les rognons calcaires et les cristaux de gypse sont encore plus nuisibles, parce que lors de la cuisson ils diminuent de volume, pour plus tard se dilater considérablement en attirant de l'acide carbonique et de l'eau, ce qui nécessairement fait éclater la brique. La pyrite de fer rend l'argile impropre à fabriquer des briques, parce que le sulfure de fer, qui après la cuisson est contenu dans les briques, se transforme à l'air en sulfate de fer, qui s'effleurit au bout de peu de temps et rend la brique friable.

Dans les Pays-Bas, sur le bord de la Tamise, au-dessus de Londres, aux embouchures du Gange et du Nil, on emploie pour la fabrication des briques le limon qui, dans le voisinage des embouchures, se dépose dans les fleuves et notamment dans les endroits où le flux et le reflux cessent de se faire sentir, et où il donne lieu à la formation des deltas. Depuis 1852 on prépare (suivant les indications de *Bernhardi*, de Eilenbourg) avec une pâte de chaux et de sable — mélange de chaux vive, de sable et d'eau — les *briques* dites *calcaires*, qui sont très-employées comme matériaux de construction.

**Travail préliminaire de l'argile.** — L'extraction de l'argile des glaisières a lieu en été ou en automne, parce que dans ces saisons l'argile est généralement moins humide et moins pesante et peut, par conséquent, être transportée à moins de frais. L'argile extraite est étendue en une couche pas trop épaisse, et si les circonstances le permettent, on l'abandonne pendant longtemps à l'air libre, afin que l'humidité, la chaleur et la gelée notamment fassent sentir leur action sur elle. Lorsque l'argile a subi l'action d'une forte gelée suivie d'un dégel, elle gagne beaucoup en qualité, parce qu'elle devient plus poreuse. L'argile qui a été soumise aux influences atmosphériques et souvent brassée est maintenant *détrempée*. Dans ce but on l'introduit dans des fosses d'environ 4 mètres de long, sur 2 mètres de large et 1 m. 30 de profondeur, et on l'arrose avec une quantité d'eau suffisante pour que le liquide forme par-dessus une couche d'environ 6 centimètres. Là on la laisse se saturer d'eau et on la brasse à plusieurs reprises, en ayant soin d'ajouter de l'eau de temps en temps. Lorsque l'argile est convenablement ramollie, on commence le *marchage* sur une aire planchée et munie d'un rebord qui se trouve à côté de la fosse. On met d'abord sur l'aire une couche d'argile de 9 à 12 centimètres, que des ouvriers foulent avec les pieds, ce qui élimine de l'argile les corps durs, comme les fragments siliceux et les rognons calcaires; de temps en temps la masse est brassée à la pelle et arrosée avec de l'eau. Sur la première couche on en place une seconde, sur celle-ci une troisième, et ainsi de suite jusqu'à ce que l'épaisseur de la couche rende le marchage impossible. C'est ici que s'effectue aussi pour les argiles grasses, le mélange avec du sable, opération qui, lorsque c'est possible, doit être

évitée, parce qu'elle augmente le prix de revient du produit. Ce qu'il y a de plus avantageux, lorsque à côté d'une argile trop grasse, on a une argile maigre, c'est de les mélanger ensemble par le marchage. Si l'on n'a pas d'argile grasse à sa disposition, on peut débarrasser par lévigation d'une partie de son sable une argile trop maigre et la rendre de cette façon propre à la fabrication des briques. Cette lévigation s'effectue de quatre manières différentes. D'après une méthode on transforme en une sorte de bouillie claire l'argile contenue dans la fosse en la brassant avec de l'eau et on laisse reposer quelques instants, afin qu'une partie du sable se dépose, puis on transporte la partie argileuse qui se trouve sur le dépôt dans une autre fosse, et l'on enlève le dépôt sablonneux de la première fosse. D'après un autre procédé on introduit peu à peu l'argile maigre dans une caisse de bois, dont la paroi antérieure est munie de robinets placés à différentes hauteurs; on délaye l'argile avec de l'eau, de manière à la transformer en une bouillie très-peu épaisse, et, suivant que le sable mélangé à l'argile est gros ou fin, on laisse reposer pendant 2 ou 3 minutes. Au bout de ce temps on ouvre les robinets les uns après les autres et on laisse l'eau argileuse s'écouler lentement dans la fosse, où après l'évaporation de l'eau il reste une argile dépourvue de sable et propre à la fabrication des briques. A Londres, et d'une manière générale en Angleterre, où les briques sont presque les seuls matériaux de construction et où les maisons ne reçoivent que très-rarement un crépissage extérieur, on purifie l'argile avec le plus grand soin. Les masses extraites des dépôts d'alluvions, qui se trouvent dans le bassin de Londres au-dessus du London-clay (argile de Londres) sont dépourvues des débris siliceux, des rognons calcaires, etc., à l'aide d'appareils lévigoires simples, et employées après avoir été mélangées suivant les circonstances avec des escarbilles (mélange de petits morceaux de coke et de cendre) ou avec du sable.

Le pétrissage de l'argile s'effectue maintenant fréquemment à l'aide des machines à pétrir et des appareils à lévigation. Un des appareils à lévigation les plus simples et les meilleurs est celui de *Henschel*, de Cassel, dans lequel l'argile est introduite avec de l'eau dans une auge en bois couverte, dans l'axe de laquelle se trouve un arbre muni de bras; sous l'influence du mouvement imprimé à l'arbre les bras écrasent l'argile et la transforment en une bouillie claire, que l'on fait ensuite couler à travers un tamis. On se sert aussi quelquefois pour le travail préliminaire de l'argile d'une brouette chargée de pierres, dont les roues larges ont des diamètres inégaux et à laquelle deux chevaux attelés à un brancard et qui se meuvent en dehors de l'aire à pétrir impriment un mouvement circulaire. Les roues de la brouette en coupant et recoupant l'argile la pétrissent convenablement. C'est sur un principe tout à fait différent que repose la *presse à argile*, qui est munie d'une sorte de tonneau solidement construit et dont les parois sont percées de trous; on remplit ce tonneau avec de l'argile humide et l'on force celle-ci à passer à travers les ouvertures étroites mais nombreuses des parois en la pous-

sant au moyen d'une étampe qui pénètre à frottement dans le tonneau ; toutes les impuretés grossières sont alors retenues dans le tonneau. Cette opération exige une très-grande force, mais elle donne d'excellents résultats, aussi a-t-elle donné lieu à la construction de plusieurs machines un peu différentes.

**Moulage des briques.** — Le moulage des briques *avec la main* est un travail très-simple. On emploie dans ce but des moules en bois ou en fonte, mais qui à cause du retrait qu'éprouvent les briques lors du séchage et de la cuisson doivent être un peu plus grands que les briques à fabriquer. La figure 197 montre la vue supérieure (B) et la coupe (A) d'un moule ordinaire.

Quelquefois on donne au moule une largeur telle (fig. 198) que l'on peut y mouler deux briques à la fois, bien que cette espèce de moule soit

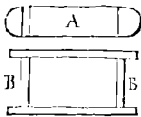


Fig. 197.



Fig. 198.



Fig. 199.

moins employée pour les briques que pour les carreaux. L'ouvrier projette une balle d'argile dans le moule sablé, il l'y comprime fortement, afin que les angles soient bien remplis et retranche tout ce qui passe au-dessus du moule avec un couteau de bois qui porte le nom de *plane* (fig. 199). Le moule est vidé sur une planche, où on laisse sécher la brique moulée. Lorsque la brique est assez sèche pour que l'on puisse l'enlever sans la déformer, on la transporte dans le séchoir où on la place de champ et on l'y laisse exposée à un courant d'air rapide, jusqu'à ce qu'elle paraisse complètement sèche. Dans la Flandre, dans le Brabant et la Hollande on fait sécher les briques à l'air libre en les plaçant les unes sur les autres de manière à en former une espèce de muraille à claire-voie, que l'on couvre avec des paillassons. Un séchage bien réglé a une grande importance pour la qualité des briques. Lorsque la dessiccation est trop rapide, le retrait est toujours irrégulier et il se produit des déformations ou des fissures. En outre, pendant la dessiccation elles doivent adhérer le moins possible à la surface sur laquelle elles reposent, parce que sans cela lors du retrait les extrémités ne pourraient pas suivre, et la brique se partagerait par le milieu. Ce qui empêche le mieux l'adhérence des briques, c'est de les pousser de temps en temps ou de mettre du sable par-dessous. Le rendement des ouvriers en un temps déterminé dépend de leur dextérité et de leur force corporelle. Le rendement journalier par tête d'ouvriers faisant partie d'une compagnie (qui se compose de 5 à 10 personnes) peut être évalué au maximum à 1,000 briques.

**Machines à mouler les briques.** — Le moulage des briques à

*l'aide de machines* <sup>1</sup> pour être avantageux, doit produire un travail plus grand et à meilleur marché que celui qui peut être produit à l'aide de la main. Admettons qu'un mouleur aidé par deux manœuvres et un enfant soit en état de produire en moyenne par jour 5,000 à 6,000 briques. On pourra maintenant difficilement construire une machine à mouler (fournirait-elle dans le même temps même cinq fois plus de briques) qui ne coûterait pas moins que vingt ouvriers, lesquels seraient nécessaires pour la fabrication de 30,000 briques. Une briqueterie mécanique exige un gros capital de premier établissement; l'intérêt de ce capital, l'entretien de la machine, la nécessité d'occuper celle-ci sans interruption, les hommes nécessaires pour la diriger et la surveiller, enfin la création de la force motrice supposent un débit énorme et incessant. Mais un tel débit ne peut exister que dans un port de mer ou dans le voisinage d'une rivière navigable ou d'une ville en voie d'un grand ou d'un rapide développement, parce que les briques deviennent trop coûteuses, lorsqu'on a à les transporter par terre à de grandes distances. Il faut par conséquent, tout bien considéré, un concours de circonstances qui se rencontre rarement pour rendre productive une briqueterie mécanique et pour la mettre en état de pouvoir lutter avec le travail manuel. C'est pourquoi on ne rencontre des briqueteries mécaniques que dans les pays où la main-d'œuvre revient plus cher et où le voisinage de grandes villes et un port de mer permettent de compter sur un débit énorme et incessant.

Toutes les machines à mouler construites dans ces dix dernières années peuvent être ramenées aux *quatre* espèces suivantes :

1° Machines qui imitent le moulage des briques à la main ;

2° Machines qui exécutent le moulage par un mouvement circulaire non interrompu ;

3° Machines qui sont munies d'un moule pour la confection des briques avec l'argile préalablement transformée par elles en une sorte de gâteau ;

4° Machines qui forment un ruban d'argile non interrompu d'une largeur qui correspond à la longueur des briques, et qui à l'aide d'un couteau ou d'un fil coupent ce ruban en briques isolées.

1. Les machines *de la première espèce*, qui imitent le moulage à la main, se composent d'un châssis de fonte, auquel est imprimé une mouvement de va-et-vient au moyen d'une combinaison de différentes pièces de machine. Dans la première partie du mouvement le moule arrive sous la trémie pleine d'argile et se remplit de terre ; le moule passe ensuite dans la deuxième position, où un rouleau comprime son contenu ; dans la troisième position il glisse sur le fond qui servait de point d'appui lors de la compression et il arrive sous un refouloir, qui chasse du

<sup>1</sup> En ce qui concerne les briqueteries mécaniques, voyez un travail de *Emil Teirich*, de Vienne, dans *Jahresbericht der chem. Technologie*, 1868, p. 407.



moule la brique moulée. Cela fait, le même jeu se reproduit. Comme exemple d'une machine de ce genre nous décrirons celle de *Carville* (d'Issy près Paris). La terre à briques sort de la trémie A (fig. 200) et arrive sous le rouleau compresseur B, qui est maintenu constamment humide au moyen d'un petit courant d'eau descendant du réservoir C, afin d'empêcher que l'argile n'adhère au rouleau; une trémie D contenant du sable répand celui-ci sur les briques, avant qu'elles arrivent sous

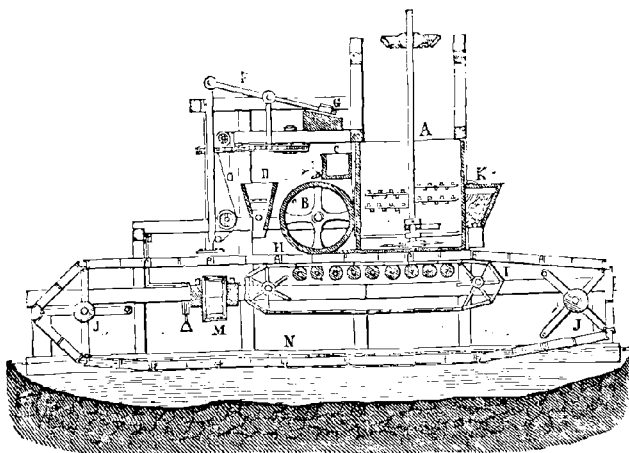


Fig. 200.

le refouloir, qui est mû à l'aide du levier F et du contre-poids G. Les moules sont ensuite poussés plus loin par la chaîne sans fin I; cette chaîne composée de lames de fer forme le fond des moules, qui au moyen des arbres à cames J, J, sont constamment poussés vers le refouloir, où les briques en sortant des moules tombent sur des planches, à l'aide desquelles elles sont ensuite transportées dans le séchoir. Les moules



Fig. 201.

sont lavés par l'eau qui se trouve en N et sablés au moyen de la trémie K, avant d'être remplis d'argile sous le rouleau compresseur. La figure 201 donne les détails de la chaîne, qui forme les moules, et des dispositions qui mettent en mouvement le refouloir, lorsqu'il est temps de démouler les briques.

II. Les machines de la *deuxième espèce*, dans lesquelles le moulage des briques s'effectue à l'aide d'un mouvement circulaire non interrompu, sont analogues aux précédentes; elles offrent cependant cette différence qu'au lieu d'un moule il y en a plusieurs, qui se trouvent soit sur un disque horizontal tournant autour d'un axe vertical, soit à la périphérie d'un cylindre, qui tourne autour d'un axe placé horizontalement. Dans quelques machines de cette espèce un lourd rouleau de fonte commence la compression, qui est continuée par le glissement des moules entre deux rouleaux de tôle incomplètement parallèles. Dans les machines à disque le démoulage des briques s'opère à l'aide d'un levier ou d'un plan incliné; dans les machines à cylindre les moules portent un fond mobile, qui se déplace à mesure que le moule approche du point le plus bas.

III. Les machines de la *troisième espèce* se distinguent des précédentes parce que l'argile est d'abord transformée en une sorte de gâteau plat de l'épaisseur des briques à fabriquer et sur lequel tombe le moule, comme une machine à mouler ordinaire, pour couper les briques. Ce système est surtout employé lorsqu'il s'agit de décorer les briques.

IV. Enfin à l'aide des machines de la *quatrième espèce* on produit un long ruban d'argile aussi épais et aussi large que le comportent les dimensions des briques à fabriquer et qui est ensuite coupé en briques isolées; ces machines se divisent en deux variétés, suivant que l'on produit le ruban d'argile en faisant passer la terre à travers une ouverture rectangulaire, ou à l'aide d'un rouleau, et suivant que le coupage a lieu dès qu'on a formé une portion de ruban de la longueur ou de la largeur de la brique, ou que le coupage ne se fait que plus tard par un grand nombre de sections effectuées en une seule fois. Le coupage s'effectue soit à l'aide d'un couteau, soit à l'aide d'un fil de laiton. Les machines à fabriquer les tuyaux d'argile, qui maintenant sont employés pour le drainage, sont basées sur le même principe.

La machine de *Terrasson-Fougères* peut être en partie rapportée au

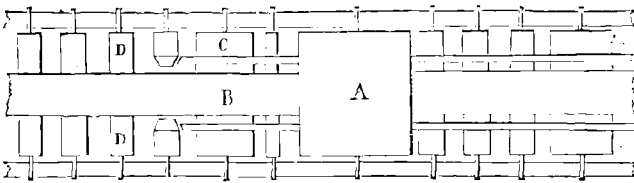


Fig. 202.

quatrième système, bien que le moulage s'effectue sans qu'il existe une pièce à laquelle on puisse donner le nom de moule. Sur une chaîne sans fin on forme à l'aide d'un rouleau compresseur A (fig. 202) un ruban d'argile, auquel on donne, lorsqu'il sort de dessous le rouleau, la largeur

nécessaire au moyen de fils métalliques tendus verticalement et qui est ensuite amené sur le cylindre D, où se trouve un appareil (fig. 203), auquel l'inventeur donne le nom de mouton. Le mouton est une sorte de châssis en bois muni de onze fils de fer ou de cuivre tendus par des poids F, qui, lorsque le mouton s'abaisse, font l'office de couteaux. Chacun de ces fils doit être ajusté exactement, tous doivent être dans le même plan et également éloignés les uns des autres, leur écartement étant égal à la

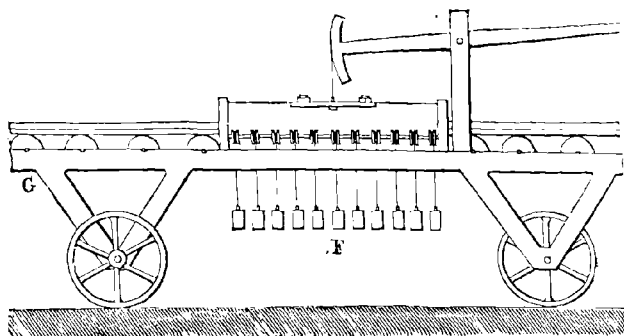


Fig. 203.

largeur de la brique. Lorsque les briques sont coupées dans toute leur hauteur le mouton est relevé; de cette manière les deux opérations du moulage et du coupage ont lieu sans interruption. Les planches qui supportent les briques moulées se rendent ensuite à l'aire de dessiccation. L'appareil G repose sur six roues, ce qui facilite le transport de la machine dans toutes les parties de la briqueterie.

**Briques d'argile sèche.** — Les *briques pressées* sont des briques obtenues en comprimant une *argile presque sèche*, dont l'humidité naturelle est plus que suffisante pour acquérir la cohésion nécessaire sous l'influence de la forte pression à laquelle elle est soumise. On produit de cette façon des briques beaucoup plus compactes, qui, possédant une solidité beaucoup plus grande, peuvent être moulées beaucoup plus minces que les briques ordinaires. La machine la plus parfaite pour la fabrication des briques pressées est celle de *Nasmyth* et *Minton*; cette machine se compose essentiellement d'un excentrique disposé d'une manière toute spéciale et qui met en activité les moules compresseurs. A chaque rotation l'argile pulvérisée doit être comprimée, puis la compression doit cesser, afin que l'air enfermé entre les particules argileuses puisse se dégager, et la brique reçoit ensuite une dernière pression. Dans la fabrication des briques pressées avec de l'argile pulvérisée, il y a cela de particulier que, lorsque le degré de compacité nécessaire est atteint à l'aide d'une seule compression, une partie de l'air enfermé entre les molécules argileuses tend à réagir par sa force expansive

aussitôt que la force comprimante cesse de se faire sentir et divise alors la brique sous forme de lamelles. A l'aide de la machine construite récemment par *Julienne* pour la fabrication des briques d'argile sèche un homme et un enfant pourraient mouler en dix heures de travail 4,000 briques.

**Cuisson des briques.** — La cuisson des briques complètement séchées à l'air s'effectue soit dans des fours construits spécialement dans ce but (*fours à briques*), soit dans des *fours de campagne* ou *meules* (brique-teries de campagne). Les fours sont : *a.* des *fours ouverts* (fours à cuve); *b.*

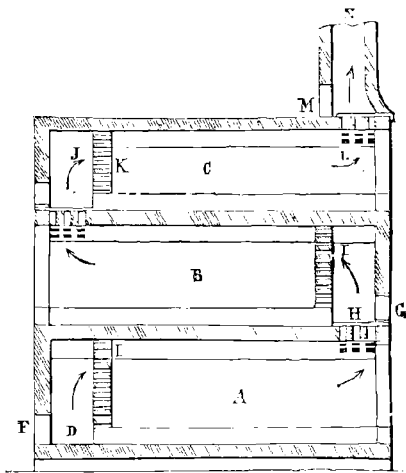


Fig. 204.

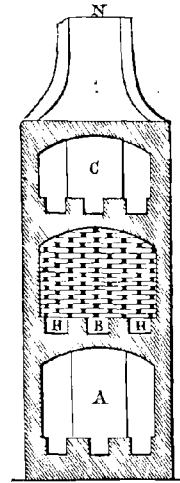


Fig. 205.

des *fours voûtés* ou *fermés*, ou enfin *c.* des fours à cuisson continue (*fours continus*). Ils sont disposés pour être chauffés soit au bois, soit à la tourbe, soit au lignite, soit à la houille.

Parmi les nombreux modes de construction des fours à briques nous donnerons comme exemples quelques-uns des meilleurs. La figure 204

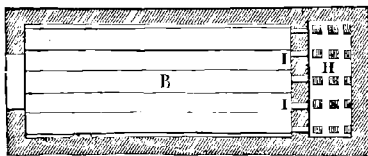


Fig. 206.

représente un four à étages, qui est disposé pour être chauffé au bois; les trois chambres superposées A, B et C sont chauffées l'une après l'autre; le foyer D (muni d'une porte F) donne une longue flamme, qui se tamise à travers un mur percé de trous, pour pénétrer dans le laboratoire A et de là par des ouvertures particulières dans le foyer H, qui est entretenu par la porte G; les produits de la combustion sont de nouveau tamisés par le mur percé J et arrivent dans l'étage supérieur C. La combustion elle-même est réglée par la hauteur de la cheminée N, qui

diminue avec la hauteur des étages mis en activité. La figure 205 montre une coupe verticale du four vue du côté étroit et du foyer H. La figure 206 est une coupe horizontale à la hauteur de la sole de l'étage moyen. Ce mode de construction donne une économie considérable de combustible, parce que l'on peut éviter le petit feu qui autrement serait nécessaire pour la cuisson des briques contenues dans les étages B et C.

Un four à briques au bois, ouvert et convenablement disposé, est re-

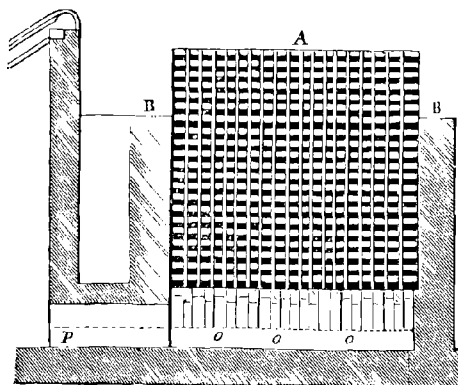


Fig. 207.

présenté fig. 207 en coupe du côté étroit dans la direction des foyers ; ce dessin est complété par la section horizontale fig. 208. Les foyers sont au nombre de trois ; P est le moyen. Ils n'ont pas de grille et ils

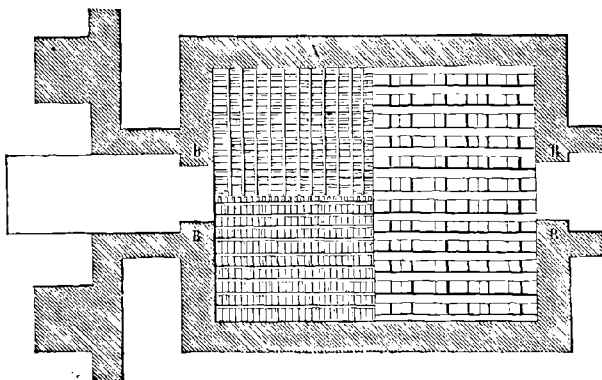


Fig. 208.

sont munis d'une série d'arceaux *o, o, o*, formant une voûte percée, destinée à tamiser la flamme et conduisant celle-ci dans le laboratoire BB, qui est ouvert. Les briques à cuire sont placées de champ sur les

arceaux *o,o,o* et de telle sorte que les briques des différentes couches se croisent et soient éloignées les unes des autres d'une manière suffisante pour qu'elles laissent facilement passer la flamme. Afin de ne pas perdre trop de chaleur, on élève les couches de briques beaucoup au-dessus du four. Bien que avec ce four on perde une assez grande quantité de chaleur, on l'emploie cependant fréquemment à cause de la commodité qu'il présente pour l'enfournement et le défournement.

La cuisson des briques au bois est naturellement beaucoup plus chère qu'à la houille. Ainsi, d'après les indications de *Carville*, on cuit, dans le four représenté fig. 209 et 210, 80,000 briques avec 160 hectolitres

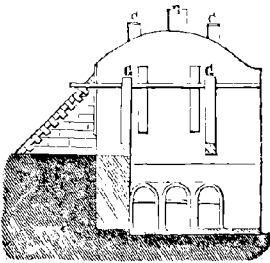


Fig. 209.

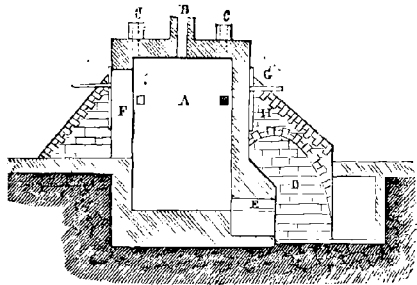


Fig. 210.

de houille. Comme un hectolitre de houille pèse 80 kilogr. et que 100 kilogr. coûtent 3 francs 12 centimes, la cuisson de 80,000 briques ne revient pas tout à fait à 400 francs.

Si l'on veut employer pour la cuisson des briques à la houille des fours fermés et munis de grilles, on leur donne la forme représentée dans le dessin fig. 211. La capacité du four A est déterminée par le

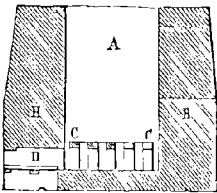


Fig. 211.



Fig. 212.

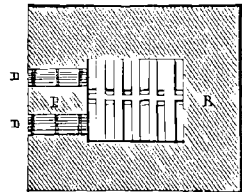


Fig. 213.

mur épais B, les briques à cuire sont disposées sur la sole C du four de manière à former des voûtes, au-dessus desquelles peuvent circuler librement les produits de la combustion. D, D, fig. 213, sont deux grilles. La figure 212 montre la manière dont les briques sont disposées dans le four.

On a essayé de combiner la cuisson de la chaux avec la cuisson des bri-

ques. Les figures 214 et 215 représentent un four à chaux et à briques. La sole du laboratoire A est formée par des voûtes cintrées en pierres cal-

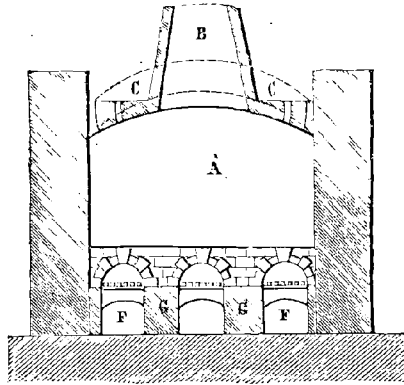


Fig. 213.

caires, que l'on cuit en même temps que les briques. Le tirage est produit par la cheminée B et réglé par les événements. Les six foyers sont séparés par un mur épais D. Le combustible se place sur la grille E au-

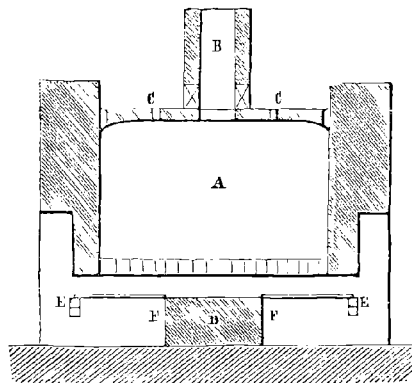


Fig. 214.

dessous de laquelle se trouve le cendrier F. Les foyers situés d'un même côté du four sont isolés les uns des autres par les murs G, G.

**Fours continus.** — Parmi les *fours continus* le four annulaire de Hoffmann et Licht est excellent à tous les points de vue. Ces fours consistent en une série de compartiments disposés circulairement, que l'on chauffe à tour de rôle, chacun d'eux pouvant à volonté communiquer avec une cheminée centrale.

Le four de *Hoffmann et Licht* se compose essentiellement d'une galerie annulaire de deux mètres de haut sur trois de large, dans laquelle on pénètre par des portes ménagées dans le mur extérieur. Le combustible est introduit par un grand nombre de petites ouvertures pratiquées dans le dessus. Les produits de la combustion s'échappent en contre-bas par des conduits dirigés vers une cheminée centrale et pourvus de trappes régulatrices. Des registres en tôle verticaux, également espacés et en nombre égal aux conduits de fumée, permettent d'établir à volonté des cloisons dans la galerie. Ce four ainsi disposé fonctionne sans discontinuité de la manière suivante. Admettons qu'il soit en activité : l'un des registres en tôle sera fermé ; dans la galerie, d'un côté de ce registre, la trappe du conduit de fumée la plus voisine sera lèchée ; toutes les autres seront baissées ; de l'autre côté les deux portes extérieures les plus voisines seront ouvertes ; par la première s'effectuera l'enfournement des briques crues ; par la seconde aura lieu le défournement des briques cuites ; en suivant la galerie dans ce sens, on y rencontrera successivement des briques à la température rouge, des briques soumises au plus grand feu, et à partir de là, en achevant le circuit jusqu'au registre baissé, des briques soumises à tous les degrés intermédiaires de chaleur entre le feu le plus intense et le feu le plus faible. Il résulte de ce qui précède que l'air frais entrant dans le four par les deux portes ouvertes pour l'enfournement et le défournement se réchauffe de plus en plus en passant sur les briques cuites à mesure qu'il approche de la partie du four en ignition ; il atteint sa plus haute température au point où la combustion se produit, et, à partir de ce point, il se dirige vers le dernier orifice d'évacuation en abandonnant successivement sa chaleur aux objets enfournés qu'il rencontre jusqu'aux derniers, voisins du registre baissé, qui sont en quelque sorte simplement enfumés. Quand l'enfournement et le défournement sont terminés à l'origine du circuit, on baisse le registre en tôle qui fait suite à celui dont il vient d'être question ; on lève celui-ci et la même série d'opérations se reproduit de proche en proche indéfiniment. Ces dispositions sont parfaitement combinées pour produire une grande économie de combustible, qui atteint les deux tiers de ce que l'on consomme dans les fours ordinaires. Il est d'ailleurs facile, au moyen des nombreuses ouvertures qui servent à l'introduction du combustible et des registres, de se rendre compte des progrès de la cuisson et d'en modérer ou d'en accroître à volonté l'activité.

**Briqueteries de campagne.** — Par opposition aux briqueteries fixes on distingue les *briqueteries de campagne*, qui conviennent surtout dans les localités où, par suite de l'éloignement d'une briqueterie, on ne peut se procurer des briques qu'à grands frais, en supposant toutefois qu'à une faible distance du lieu où les constructions doivent être faites il se trouve de l'argile à briques convenable. Les briques fabriquées dans ces briqueteries se nomment *briques de campagne*. Le procédé employé dans cette fabrication diffère suivant que l'on chauffe à la tourbe, au bois ou à la



houille. Si l'on emploie comme combustible de la tourbe ou du bois, on fait avec les briques à cuire un tas ou une meule comme si on les plaçait dans un four, on ménage en outre plusieurs canaux pour le feu et l'on couvre la meule contenant jusqu'à 50,000 briques avec une couche mince d'argile et du côté du vent avec des paillassons mobiles. Le chauffage a lieu dans les canaux ménagés dans ce but, les gaz de la combustion traversent la masse des briques et trouvent enfin une issue à travers la couverture. Dans cette opération on ne peut éviter que la température s'élève dans l'intérieur de la meule beaucoup plus haut que dans les parties immédiatement en contact avec la couche d'argile. Si au contraire la houille doit être employée comme combustible, on fait les canaux plus étroits que pour le chauffage à la tourbe, parce qu'ils ne doivent servir que pour allumer la houille, et on les remplit avec ce combustible. Les briques sont disposées de telle sorte qu'entre chaque couche se trouve une couche de houille en fragments ; la meule est recouverte également d'une couche d'argile, dans laquelle on ménage quelques événements, afin de pouvoir régler la cuisson. On allume la houille qui se trouve dans les canaux, et le feu se propage peu à peu dans toute la meule. La chaleur qui se dégage est suffisante pour cuire complètement les briques dans toutes les parties de la meule. Pendant la combustion des couches de houille la meule s'affaisse, ce qui par suite du peu d'épaisseur de ces couches n'a que peu d'inconvénients.

**Briques hollandaises.** — Les *briques hollandaises* sont cuites très-fortement et à demi vitrifiées ; elles se distinguent des briques ordinaires par leur cassure vitreuse, leur couleur verdâtre, ou brun noirâtre et par la propriété qu'elles possèdent de n'absorber aucunement l'eau.

**Tuiles et carreaux.** — Il faut pour la fabrication des *tuiles* une argile de meilleure qualité et travaillée avec plus de soin que pour la confection des briques. Pour ces dernières, il suffit de soumettre l'argile à un simple pétrissage à l'aide des pieds, tandis que l'argile employée pour les tuiles est ordinairement travaillée à l'aide d'un moulin à argile. Il n'y a pour ainsi dire rien à mentionner à propos du moulage de la pâte. En général on les cuit en même temps que les briques et alors les tuiles doivent occuper la partie supérieure du four, parce que par suite de leur épaisseur moins grande elles n'exigent pas, pour être cuites, une température aussi élevée que les briques. Si l'on veut communiquer aux tuiles une couleur tirant sur le gris, on chauffe, lorsque le four a atteint le maximum de température, avec des branches d'aune munies de leurs feuilles et telles qu'elles viennent d'être coupées, c'est-à-dire encore vertes et humides, on cesse d'entretenir le feu avec de la tourbe et en même temps on a soin de fermer les ouvertures du four. La fumée produite forme sur la pâte poreuse des tuiles un dépôt de charbon, qui donne lieu à la coloration grise ; peut-être aussi le sesquioxyde de fer contenu dans la pâte est-il transformé en une combinaison noire de protoxyde et de sesquioxyde ? La fabrication des *car-*

*reaux* ressemble dans ce qu'elle a d'essentiel à la confection des tuiles; on leur donne souvent une couleur grise agréable en les mettant en contact avec de la fumée de bois d'aune vert; les carreaux sont quadrangulaires ou hexagonaux et ils sont destinés au pavage du sol des cuisines, des vestibules, des caves, etc. Parmi les tuiles on emploie les espèces suivantes: *a. Tuiles plates*; ces tuiles sont munies sur l'un de leurs bords étroits d'un crochet, qui sert à les attacher sur les lattes les unes à côté des autres; elles forment une couverture à surface plate. On les divise en tuiles entières et en demi-tuiles (grand moule et petit moule), suivant qu'elles ont la longueur ordinaire ou la moitié de celle-ci; *b. Les tuiles sans nez* se distinguent des tuiles plates parce qu'elles n'ont pas de crochet à l'aide duquel on puisse les suspendre, mais elles sont munies de trous pour les fixer avec des clous; *c. Les tuiles en oreilles de chat* qui occupent la place des lucarnes à la capucine et qui doivent laisser pénétrer la lumière et l'air dans l'intérieur de la maison, se distinguent des tuiles plates, parce que pour une longueur égale elles sont trois fois aussi larges et qu'elles ont dans leur milieu un renflement muni d'une ouverture; *d. Les tuiles flamandes* (tuiles courbes, pannes), qui ne sont plus maintenant employées, ont la forme d'une  $\omega$  couchée; la partie inférieure d'une tuile de ce genre recouvre toujours la partie supérieure de la suivante. Un toit recouvert avec ces tuiles ne laisse pas passer l'eau, mais il charge trop le bâtiment; *e. Les tuiles creuses* de la forme d'un demi-cône tronqué creux ou d'un demi-cylindre creux se distinguent en *tuiles faitières* et en *tuiles gouttières*. Autrefois les premières étaient employées pour couvrir le toit tout entier, maintenant on ne s'en sert plus que pour la faite.

**Briques creuses.** — L'emploi des *briques creuses* remonte aux temps les plus anciens. Les voûtes en poteries creuses ne sont en réalité qu'une maçonnerie en briques creuses, ayant pour but de rendre plus faible le poids du corps de mur à construire et par suite de diminuer la pression sur les parties du bâtiment qui ont à la porter. Les poteries sont hautes de 21 à 24 centimètres, leur diamètre est de 9 à 12 centimètres, elles sont creuses dans le milieu et fortement cuites. Par suite de l'invention des machines à tuyaux de drainage, il est maintenant possible d'abandonner les poteries creuses et de fabriquer des briques, qui aux avantages du format ordinaire réunissent ceux des poteries. Sur ces machines on obtient au moyen de moules appropriés des briques, qui ont la forme quadrangulaire et le volume de nos briques ordinaires et qui, suivant leur longueur, sont traversées par des canaux. La figure 216 représente une machine à mouler les briques dans laquelle l'argile malaxée est poussée au moyen d'un mécanisme particulier à travers une filière placée à l'extrémité antérieure d'une caisse contenant la terre. Une table couverte de rouleaux enveloppés de drap grossier fait suite à la filière; elle est munie d'un châssis mobile sur lequel sont tendus des fils de fer distancés entre eux de la longueur d'une brique et faisant fonction de couteaux. Lorsque

la sortie de la terre argileuse à travers la filière est effectuée, un ouvrier rabat le châssis dont les fils découpent les briques, qui sont immédiatement enlevées et portées au séchoir. Pour certains usages on fabrique

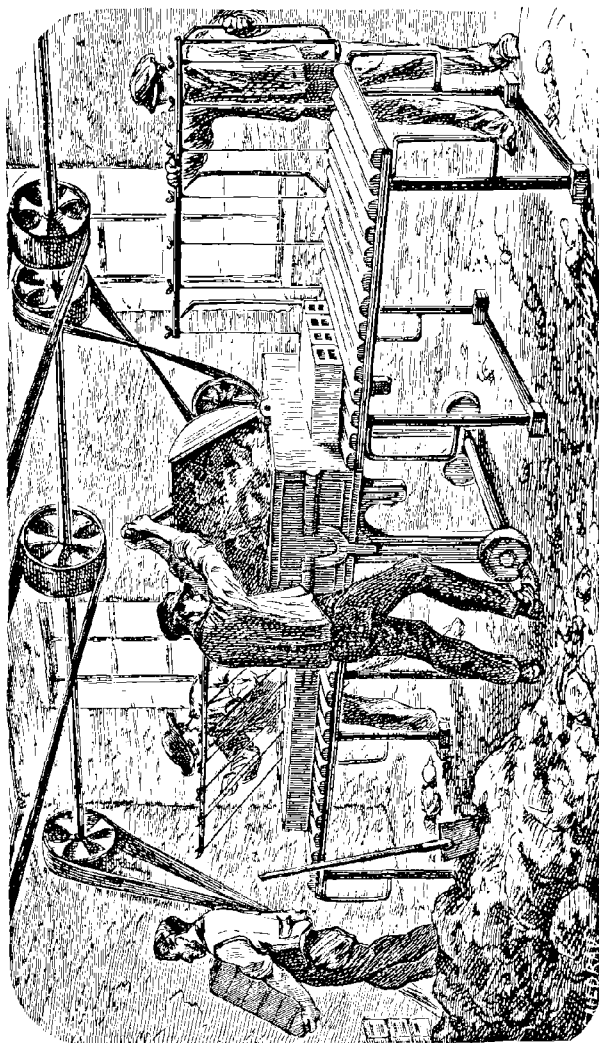


Fig. 216.

des briques dont les canaux ne sont pas dirigés suivant la longueur, mais transversalement.

Ces briques creuses comparées avec les briques ordinaires offrent plusieurs avantages dont les principaux sont les suivants : 1° leur fabrication n'exige qu'environ 60 à 70 0/0 de la quantité d'argile employée pour les

autres briques ; 2° elles peuvent être fabriquées beaucoup plus rapidement, parce qu'on les confectionne à l'aide d'une machine ; 3° elles sèchent plus rapidement et plus uniformément, parce que la dessiccation s'effectue aussi à l'intérieur ; elles exigent, pour être cuites, une température beaucoup plus basse, ce qui donne une économie de combustible de 20 à 30 0/0 ; 5° le transport des briques est naturellement beaucoup moins coûteux ; les murs sèchent plus facilement et plus rapidement. La

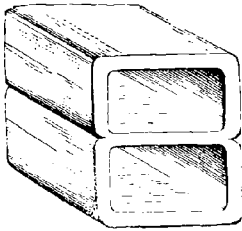


Fig. 217.

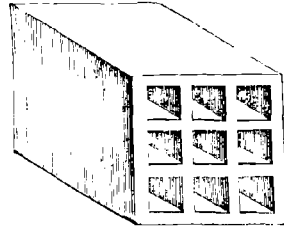


Fig. 218.

figure 217 montre une espèce de brique creuse très-usitée, la fig. 218 en offre une autre modification.

**Briques légères.** — Les *briques légères* (briques poreuses, briques flottantes) qui flottent sur l'eau, étaient connues des anciens. *Posidonius* et, d'après lui, *Strabon*, parlent d'une terre argileuse se rencontrant en Espagne, que l'on employait pour polir l'argent et avec laquelle on fabriquait dans ce pays des briques qui flottaient sur l'eau. Une fabrication semblable avait lieu dans une île de la mer Tyrrhénienne et dans plusieurs localités de l'Asie. *Vitruvius Pollio* indique ces briques comme tout à fait convenables pour les constructions à cause de leur légèreté, et *Plinie* mentionne aussi des briques faites avec cette pâte analogue à la pierre ponce, mais plastique, comme un objet d'une grande importance. Ces faits demeurèrent presque complètement oubliés pendant des milliers d'années, parce que cette espèce de terre ne se trouvait qu'en petites quantités et dans des lieux isolés, lorsque en 1791 l'Italien *Giovani Fabroni* apprit à fabriquer des briques flottantes avec une terre siliceuse désignée sous le nom de farine fossile, qui se trouve près de Santafiora en Toscane ; ces briques s'unissaient bien avec le mortier, l'eau ne les ramollissait aucunement et elles conduisaient si peu la chaleur qu'on pouvait tenir une de leurs extrémités dans sa main, tandis que l'autre était portée au rouge. *Fabroni* a fait sur un vieux bateau l'expérience suivante : il a construit avec ces briques une chambre quadrangulaire, qu'il a ensuite remplie de poudre ; le bateau chargé de bois fut complètement réduit en cendres, et lorsque le fond de la chambre à poudre fut détruit par le feu, celle-ci coula à fond sans que la poudre prit feu. A la même époque *Faujes* découvrit aussi près de Coiron, en France, une espèce de farine fossile, dont les propriétés ressemblaient entièrement à celles du

minéral de Toscane, mais ce ne fut qu'en 1832 qu'elle fut employée à la suite des efforts du *comte de Nantes* et du directeur des mines *Fournet*, de Lyon. Ce dernier fit ressortir l'importance de ces briques pour la marine. Les chambres à poudre, les cuisines, la tôle des machines à vapeur, les endroits où l'on conserve des spiritueux peuvent à l'aide de ces briques être rendus exempts de danger. Ces briques sont tout aussi importantes pour la construction des voûtes des fours de fusion, et en général de tous ceux dans lesquels on produit une haute température, parce qu'elles ne fondent pas et ne se rétractent que très-peu. Autrefois on considérait généralement la farine de montagne propre à la fabrication des briques flottantes comme une substance minérale et sa découverte comme une circonstance accidentelle, c'est pourquoi ses applications techniques ne purent que très-peu se répandre. *Kützing* a cependant découvert que les propriétés qui caractérisent ces espèces de terre proviennent de ce qu'elles ne sont autre chose que des amas de carapaces siliceuses d'infusoires, et en outre il avance qu'elles se trouvent assez fréquemment en Allemagne. Tandis qu'une brique ordinaire pèse 2 kilog., 709, le poids d'une brique d'égal volume fabriquée avec de l'argile à infusoire de Berlin n'est que de 450 grammes. Des fragments de ces briques recouverts de cire flottent sur l'eau comme du liège. La température la plus élevée du four à porcelaine ne les fond pas et les rétracte peu. En y ajoutant un peu d'argile, ou de limon on leur donne une solidité égale à celle des briques ordinaires. — On fabrique maintenant fréquemment des briques poreuses avec de l'argile à briques ordinaire en y ajoutant de la poudre de charbon, de la sciure de bois, du tan, de la tourbe, de la terre de marais, etc. Du reste ces sortes de briques, *briques de tan* ou *briques flottantes*, ont déjà été préparées au quatorzième ou au quinzième siècle, ainsi on rencontre par exemple à Nuremberg, dans de vieilles constructions, des cheminées faites avec ces briques légères et dans lesquelles une portion de l'argile a été remplacée par du tan ou de la balle. Depuis quelques années on prépare à Kolbermoor (Bavière méridionale) des briques légères, appelées *briques de tuf*, avec un mélange de tourbe et d'argile limoneuse-sabloneuse.

**Briques réfractaires.** — Les *briques réfractaires* sont employées à la place des briques ordinaires pour la construction des foyers où ces dernières fondraient. On les prépare avec de l'argile réfractaire riche en silice et en alumine, mais pauvre en chaux, en oxyde de fer et en alcalis. Pour augmenter leur résistance au feu et empêcher qu'elles ne se rétractent et ne se fendillent lors de la cuisson, on mêle avec l'argile de l'argile déjà cuite (ciment), du sable, du charbon, du coke, etc. Dans la fabrication des briques réfractaires il y a deux choses importantes à considérer, lesquelles ont de l'influence sur le ramollissement et la fusion d'une brique réfractaire exposée au feu : ce sont, d'abord un degré de chaleur élevé, et ensuite l'attaque simultanée par des agents, qui, comme les cendres entraînées, les vapeurs alcalines, les alcalis en fusion et les

oxydes métalliques (principalement le protoxyde de fer), agissent comme fondants. Il suit de là que l'on ne doit pas perdre de vue deux points différents : 1° les éléments employés ne doivent être que des argiles réfractaires ; 2° on ne doit y ajouter que des substances siliceuses. En outre les briques réfractaires doivent résister à de brusques variations de température et être suffisamment solides pour supporter une forte pression.

Avec la pâte des briques réfractaires on fait non-seulement des briques, mais encore des revêtements pour fours circulaires, des plaques, des cazettes pour la porcelaine et la faïence, des mouffes pour la cuisson des couleurs sur porcelaine, des tuyaux pour garnir les cheminées (comme préservatifs contre le feu), des cornues à gaz, des chambranles de cheminée, des baignoires, des vases à fleurs, des chausses d'aisances, des latrines à l'anglaise, des auges pour le bétail, des plaques creuses pour empêcher l'humidité du sol de pénétrer dans les édifices, etc. Quelques analyses de briques réfractaires ont donné les résultats suivants :

	1.	2.	3.	4.	5.
Silice.....	63,09	88,1	88,43	69,3	77,6
Alumine.....	29,09	4,5	6,90	29,5	19,0
Chaux.....	0,42	1,2	3,40	—	—
Magnésie.....	0,66	—	—	—	2,8
Sesquioxyde de fer....	2,88	6,1	1,50	2,0	»
Potasse.....	1,92	—	—	—	0,3
Soude.....	0,31	—	—	—	—
Acide titanique.....	2,21	—	—	—	—

1, Argile de Dowlais; 2, briques des fours à cuire dans le pays de Galles; 3, à Pembroke; 4, pour hauts-fourneaux; 5, pour fours à réverbère. Les *briques de Dina* (*Dina-bricks*), que l'on tire de l'Angleterre (la matière employée pour leur fabrication provient des rochers de Dina dans la vallée de Neath, dans le Glamorganshire), mais que l'on prépare aussi d'excellente qualité en Allemagne, se composent de sable quartzueux presque pur et de 1 0/0 de chaux; elles n'appartiennent pas par conséquent à la catégorie des objets d'argile réfractaire.

**Tuyaux d'argile.** — Les *tuyaux d'argile* servent soit comme tuyaux de conduite pour l'eau, soit pour établir des canaux souterrains destinés à l'écoulement des eaux des pièces de terre humides (*drains*). Les tuyaux employés pour ce dernier objet se nomment *tuyaux de drainage*. L'argile à briques ordinaire peut servir pour la fabrication des tuyaux de drainage, mais elle doit être préparée avec un soin tout particulier. On doit extraire l'argile avant l'hiver, bien la pétrir et la débarrasser de toutes les mottes, de toutes les pierres et autres substances étrangères. Un pétrissage soigné avec les mains et les pieds combiné à une lévigation est suffisant pour une bonne argile; depuis quelque temps, et notamment dans les grandes fabriques, on emploie plus fréquemment dans ce but le découpoir mécanique. Le *tamis de Clayton* est plus simple et moins coûteux que le découpoir; il consiste en une

plaque de fer munie de trous ronds, qui peut être adaptée à toutes les machines, à tuyaux de drainage. Avant de procéder à la fabrication des tuyaux, on fait passer l'argile à travers le tamis de *Clayton* à l'aide de la machine. La confection des tuyaux s'effectue sur la *machine à tuyaux de drainage*, dont la construction est facile à comprendre. Si une bouillie d'argile contenue dans un réservoir est poussée à l'aide d'un piston à travers une ouverture circulaire, au centre de laquelle est fixé solidement un bouchon un peu plus petit, la portion de matière argileuse qui a traversé l'ouverture annulaire prend la forme d'un vase. Le piston est mis en mouvement à l'aide d'une vis, d'un engrenage et d'une crémaillère, au moyen d'une presse hydraulique ou de la vapeur. Les tubes sortent de l'orifice annulaire soit horizontalement, soit verticalement (de haut en bas). Dans ce dernier cas la machine est naturellement incommode à cause de sa hauteur, mais elle convient pour les tubes de grandes dimensions, parce que le tube mou placé horizontalement s'aplatit par son propre poids. Parmi les nombreuses espèces de machines à tuyaux de drainage les plus répandues sont celles de *Clayton*, de *Williams*, de *Whitehead* et de *Ainslie*.

**Creusets.** — Pour les *creusets* on exige qu'ils résistent à une haute température sans fondre, qu'ils supportent de brusques changements de température sans se fendre et qu'ils résistent à l'action de la cendre et dans certaines circonstances aussi de substances qui agissent comme fondants, la litharge par exemple. Abstraction faite des creusets de fer et de platine, ils sont le plus souvent en argile et en graphite, quelquefois en charbon, en stéatite, en alumine, etc. Les plus connus sont les *creusets de Hesse*, les *creusets de ciment*, les *creusets de graphite* et les *creusets anglais*. Les *creusets de Hesse* ou d'*Alnerode* sont faits avec 1 partie d'argile (contenant 71 de silice, 25 d'alumine et 4 de sesquioxyde de fer) et 1/3 ou 1/2 partie du poids de sable quartzeux. Ils sont réfractaires, ils supportent sans se fendre de brusques changements de température et ils sont quelquefois employés dans des opérations chimiques; mais dans beaucoup de circonstances ils sont trop poreux et leur grain est trop gros. A cause de leur grande richesse en silice ils sont percés par les alcalis, l'oxyde de plomb, etc. A cause de la grosseur de leur grain ils ne conviennent pas pour les opérations où, comme par exemple lors de la fusion des métaux précieux, les produits doivent être recueillis avec soin. Les *creusets de ciment* se composent d'argile mélangée avec du sable quartzeux, du ciment et des corps analogues. Les *creusets de graphite*, creusets d'*Ips* ou de *Passau*, sont fabriqués à Nuremberg (chez *Gaspar Gruber*), à Hafnerzell près *Passau*, ainsi qu'à Achenrain dans le Tyrol; on emploie dans ce but 1 partie d'argile réfractaire de *Schildorf* près *Passau* et 3 ou 4 parties de graphite naturel. En Angleterre la *Patent Plumbago Crucible-Company* de *Battersea* près de Londres, ainsi que la fabrique de Nuremberg emploient du graphite de Ceylan et de l'argile réfractaire. Les creusets de graphite supportent les variations de température les plus brusques et

ils ne se rétractent que très-rarement. Les *creusets anglais* se font à Stourbridge avec 2 parties d'argile et 1 partie de coke. Ces creusets, qui dans leur pâte contiennent du charbon, agissent comme réducteurs sur les oxydes que l'on y traite, ils sont pour cette raison surtout employés pour la fusion des métaux. Depuis quelque temps on emploie aussi fréquemment pour la fusion des métaux (comme pour la fusion et l'affinage du platine d'après la méthode de *Deville*) des *creusets de chaux* et de *craie* ou encore, d'après *Coron*, des *creusets de magnésie* (pour la fusion du fer et de l'acier). Ces derniers, préparés avec de la magnésie par compression dans un moule, sont très-durables et tout à fait infusibles. *Gaudin* recommande dans le même but des creusets faits avec un mélange d'alumine (de bauxite ou de croylith) et de magnésie, et que l'on pourrait désigner sous le nom de *creusets de spinelle*. Les *creusets de bauxite* préparés par *Audouin* avec la bauxite (voyez page 473) paraissent aussi très-dignes d'attention.

#### CHAUX ET CUISSON DE LA CHAUX.

**État naturel de la chaux.** — La *chaux* (oxyde de calcium,  $\text{CaO} = 56$ ) combinée avec l'acide carbonique, à l'état de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ , appartient aux corps les plus répandus dans la nature. Cette substance se rencontre dans les trois règnes de la nature, elle constitue un élément des os des animaux vertébrés, elle forme en outre la masse principale de la coquille des mollusques (huître, coquillages), des animaux rayonnés et le revêtement calcaire d'un grand nombre de plantes aquatiques, de celles du genre *Chara*, par exemple. Elle se trouve en très-grande abondance dans le règne minéral, sous forme de chaux carbonatée primitive ou granulée, de marbre, de chaux carbonatée cristallisée, d'arragonite, de craie et de pierre calcaire. Parmi ces minéraux on emploie dans l'industrie à l'état naturel : le *marbre* pour la confection d'objets de sculpture et pour préparer de l'acide carbonique dans les fabriques d'eaux minérales artificielles ; la chaux carbonatée cristallisée pour dégager les métaux de leurs minerais ; le spath d'Islande, qui est une variété de la chaux carbonatée cristallisée, dans la fabrication de certains instruments d'optique ; la craie comme substance colorante, pour écrire, dans la fabrication de la soude, dans la préparation des mortiers hydrauliques ; la pierre calcaire dans la construction et le pavage. Le calcaire compacte qui, suivant sa situation géologique, constitue le calcaire de transition, le calcaire péneén, le calcaire liasique, le calcaire jurassique, le calcaire coquillier, etc., est fréquemment mélangé avec de l'argile, de l'oxyde de fer et d'autres oxydes métalliques et par suite coloré très-diversement. Le *calcaire lithographique* est un calcaire schisteux et blanc jaunâtre, qui se rencontre à Solenhofen et à Pappenheim en Bavière, et qui comme son nom l'indique, est employé dans la lithographie. La *chaux carbonatée rétide*, qui dégage une odeur bitumineuse lorsqu'on la broie ou qu'on la



casé, est un calcaire mélangé avec des substances organiques — probablement des résidus d'organes d'animaux décomposés. Elle est ordinairement de couleur gris de fumée. La *craie* ou carbonate de calcium terreux forme des dépôts puissants et étendus dans l'Allemagne du Nord, en Angleterre, en Danemark et en France. *Ehrenberg* a découvert que la craie se compose de carapaces calcaires d'infusoires. La *chaux carbonatée marneuse*, qui se distingue par l'argile qu'elle renferme, doit également être mentionnée. Le carbonate de calcium forme avec le carbonate de sodium la *gay-lussite* ( $\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ), avec le carbonate de baryum la *baryto-calcite* ( $\text{CaCO}_3 + \text{BaCO}_3$ ) et avec le carbonate de magnésium la *dolomie* ( $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ ); dans ce dernier minéral, la dolomie, la teneur en magnésie peut être telle qu'il y ait 3 molécules de celle-ci pour 4 molécule de carbonate de calcium.

**Propriétés de carbonate de calcium.** — Le *carbonate de calcium*, quelle que soit la forme sous laquelle il se trouve, est insoluble dans l'eau pure, mais soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique, parce

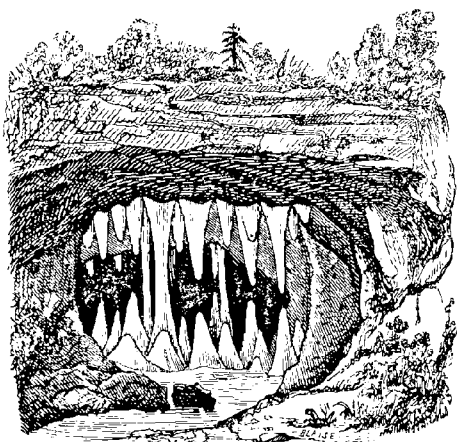


Fig. 219.

qu'il passe à l'état de bicarbonate. Si cette dissolution perd par volatilisation la moitié de son acide carbonique, le carbonate de calcium, redevenu insoluble, se dépose de nouveau, et, suivant la forme qu'il affecte en se précipitant, il reçoit des noms différents. Le carbonate de calcium ainsi précipité se présente fréquemment dans les grottes à stalactites (fig. 219) sous forme de masses coniques cristallines (*stalactites* et *stalagmites*). Le dépôt cristallin lamellaire est appelé *calcaire stalactitique*, celui qui est sous forme d'incrustation porte le nom de *tuf calcaire*. Si dans un tube de porcelaine fermé on chauffe vivement et d'une manière continue du carbonate de calcium, celui-ci fond et se solidifie après le refroidissement.

dissement en une masse cristalline de même composition que le carbonate de calcium. Mais si l'on chauffe ce sel au contact de l'air, l'acide carbonique est chassé et il reste de la *chaux caustique* (CaO) ou *chaux calcinée*. 100 parties de carbonate de calcium donnent 56 parties de chaux caustique. Pendant la cuisson le volume de la chaux n'éprouve pas de diminution. La chaux calcinée est la forme sous laquelle la chaux convient pour la plupart des usages industriels.

**Cuisson de la chaux.** — La cuisson de la chaux s'effectue :

- a. En meules ;
- b. Dans des fours de campagne ;
- c. Dans des fours à chaux.

La *cuisson en meules* a lieu de la manière suivante : les pierres à chaux, sans avoir été préalablement cassées en petits morceaux, sont mises en tas et traitées de la même manière que pour la carbonisation en meules du bois. La meule est recouverte avec de la terre ou du gazon et le feu est conduit de manière à ce que les gros morceaux de chaux soient cuits même à l'intérieur. Relativement au tirage, à l'allumage du feu et à son entretien, au recouvrement de la meule et à son refroidissement lorsque la cuisson est achevée, on procède exactement comme pour la carbonisation en meules. D'après P. Löss, une meule ainsi construite avec une hauteur de 4 m. 50 contient 52 m. cub. 5 de pierres et fournit 33 m. cub. 5 de chaux, plus 2 m. cub. 6 de chaux en poudre.

Dans les *fours de campagne*, qui ressemblent aux meules, on dispose les plus gros morceaux du calcaire en manière à ce qu'ils forment un canal pour allumer le feu et l'on met les petits morceaux sur les plus gros. Il est facile de voir que la cuisson de la chaux en meules et en fours de campagne ne peut être mise en usage que dans un très-petit nombre de cas. C'est pourquoi on se sert presque partout de fours construits spécialement dans ce but ou *fours à chaux*. La forme de ces fours est très-variable. Ils sont généralement cylindriques ou ovoïdes.

On divise les fours à chaux :

- a. En fours à cuisson intermittente (fours périodiques ou intermittents) ;
- b. En fours à cuisson continue (fours continus, fours coulants).

On laisse refroidir les fours intermittents lorsque la cuisson est terminée, afin de défourner la chaux ; dans les fours continus ou coulants la cuisson a lieu sans interruption, parce que le mode de construction du four permet de défourner la chaux calcinée et de remplacer immédiatement celle-ci par de la pierre à chaux. Les fours continus comprennent à leur tour ceux dans lesquels le combustible et le calcaire sont mélangés et ceux dans lesquels ces matériaux sont séparés. Le grand avantage des fours continus réside surtout dans l'économie de combustible qu'ils procurent, cependant ils ne peuvent être recommandés que dans les localités où le débit continu de la chaux est assuré. Dans les petites localités où l'on ne peut pas toujours cuire régulièrement, il est plus avantageux de se servir des fours périodiques.

**Fours à chaux périodiques.** — Les *fours périodiques* (avec cuisson intermittente) ont une grille, ou bien en sont dépourvus, comme cela a lieu le plus souvent. Les figures 220 et 221 représentent deux fours périodiques sans grille de la forme la plus ordinaire. On les construit sur le versant d'un coteau ou, plus convenablement, sur le versant de la carrière elle-même. En général on établit plusieurs fours les uns à côté des autres, de manière à ce que un même mur soit commun à deux fours. Lorsqu'on veut faire

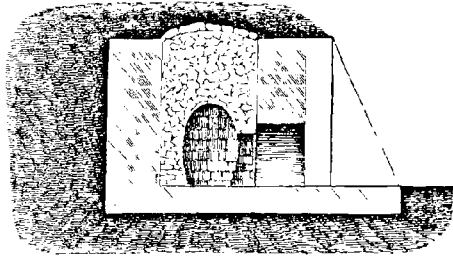


Fig. 220.

une fournée, on construit avec les pierres les plus grosses, qui sont choisies dans ce but, une voûte ogivale de 1 m. 30 à 1 m. 60 de haut, et l'on peut alors, pour la soutenir provisoirement, se servir d'un échafaudage en planches; cette voûte sert de foyer, sur lequel on verse par le gueulard les autres pierres, avec lesquelles on remplit la cuve. On élève peu à peu la température du four en brûlant dans le foyer un combustible facilement inflammable (du bois fendu, des brandes, des copeaux) et l'on entretient un feu dégageant une fumée épaisse. En produisant cette *fumigation*, on a pour but d'élever graduellement la température des pierres, ce qui empêche que les grosses pierres formant la voûte ne viennent à éclater et que toute la masse des pierres remplissant la cuve ne tombent sur le feu. On augmente peu à peu le feu, les pierres noircies par la suie deviennent de plus en plus blanches et les flammes qui sortent du gueulard sont claires et dépourvues de suie. Aussitôt

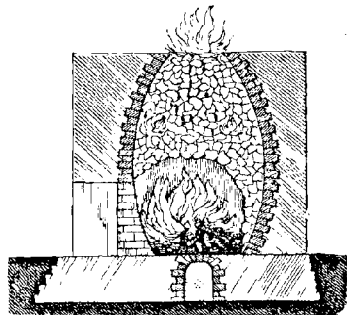


Fig. 221.

que la pierre apparaît au-dessous de la couverture sous forme d'une masse rouge-blanc et poreuse et que le contenu du four s'est affaissé d'environ  $\frac{1}{6}$ , on considère la cuisson comme terminée; on retire alors la chaux du four et l'on commence une nouvelle cuite. Une cuite dure en général de 36 à 48 heures.

Il n'est pas besoin de démontrer que les fours périodiques *avec grille*, dans lesquels la combustion est plus rapide et plus complète, doivent être préférés aux fours sans grille. Mais tous les fours à chaux à cuisson intermittente offrent cela de désavantageux que la cuisson n'y est pas uniforme et qu'ils exigent une grande dépense de combustible.

Un des fours les plus convenables de cette espèce est un four à chaux

périodique comme celui que l'on emploie dans le Hanovre. La figure 222 montre la coupe verticale ; la figure 223 le plan et la figure 224 la coupe verticale de la partie inférieure. La chambre inférieure voûtée par en haut sert pour la cuisson de la chaux ; son diamètre inférieur est égal à 4 mètres, son diamètre supérieur à 3 m. 12 et sa hauteur à 3 m. 30. A sa

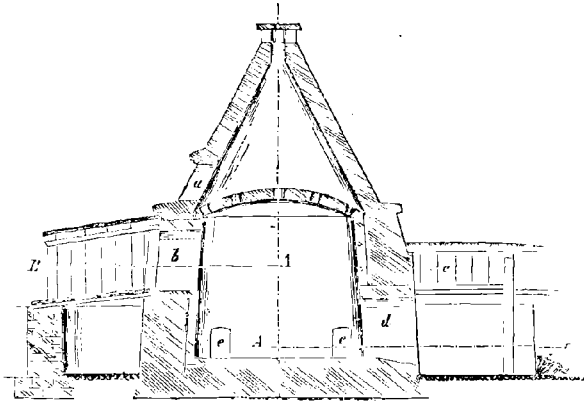


Fig. 222.

partie inférieure sont pratiquées quatre ouvertures de chauffe *e, e, e, e* munies de grilles pour le combustible (houille à Velpe, lignite à Fürstenwalde), comme celles que représente la figure 224. B est l'ouverture par laquelle on introduit la pierre brute ; elle est murée pendant la cuisson-

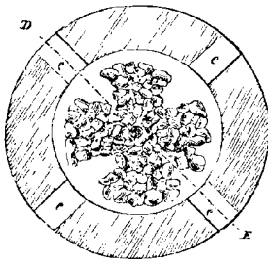


Fig. 223.

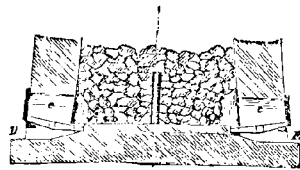


Fig. 224.

son ; *d* est la porte par laquelle on extrait la chaux calcinée ; elle reste aussi murée pendant la cuisson ; *o* est une toiture, qui couvre un espace circulaire autour du four et par conséquent aussi les ouvertures de chauffe et la porte *d*. *a* est une ouverture pour pénétrer dans la chambre supérieure du four et pour arriver aux orifices pratiqués dans la voûte du four. Cette porte est nécessaire pour observer la flamme qui doit pénétrer à travers chacun des orifices de la voûte et pour pouvoir suivant

la nécessité appliquer sur certains de ces orifices des pierres destinées à les fermer et pousser ainsi plus fortement la calcination dans d'autres points du four. Il est facile sans aucune explication de se rendre compte à l'aide de la figure 224 comment la pierre est chargée, de manière à ce que vis-à-vis de chaque foyer il y ait une voûte destinée à rendre plus parfaite la distribution de la flamme. Dans le milieu on place un morceau de bois dont la combustion ultérieure donne naissance à une cavité cylindrique, qui joue un rôle semblable à celui des voûtes. Pendant les six premières heures on chauffe faiblement, mais ensuite on commence le grand feu, jusqu'à ce que la flamme jaune de la chaux sortant par les ouvertures de la voûte et l'intérieur du four paraisse au rouge clair.

**Fours à cuisson continue.** — Les *fours à chaux à cuisson continue* ont des formes extrêmement variées. On distingue deux espèces principales. Dans *une espèce* on introduit par le gueulard des couches alternatives de pierres calcaires et de combustible (tourbe, lignite, houille) et par en bas on défourne de temps en temps la chaux calcinée. Dans *une autre espèce* le foyer est à une certaine hauteur au-dessus et en dehors de la sole d'une cuve, de telle sorte que la pierre calcaire contenue dans le four n'est pas en contact avec le combustible, mais est seulement chauffée par la flamme de celui-ci. Aussitôt que la chaux est extraite par l'ouverture située au niveau de la sole du four, la chaux, qui se trouve au-dessus du foyer s'abaisse, et par le gueulard on introduit de nouvelle pierre à chaux.

A *Rüdersdorff* près de Berlin, où on calcine du calcaire coquillier, on emploie un four à cuisson continue (fig. 225). La cuve de ce four se compose d'une paroi *d* en briques réfractaires et d'une contre-paroi *e*, qui sont séparées par un espace rempli avec de la cendre, des décombres, etc. Ce remplissage a pour but d'une part de mieux conserver la chaleur, et d'autre part de compenser la dilatation de la paroi sous l'influence de la chaleur. Le mur extérieur *B, B* ne constitue pas une partie essentielle du four; il forme seulement les galeries *H, F*, etc., qui servent pour la dessiccation du bois, pour la conservation de la chaux, pour le séjour des ouvriers, etc. Pendant que le four est en activité, l'espace inférieur *B* de la cuve est rempli de chaux calcinée, que l'on enlève de temps en temps par

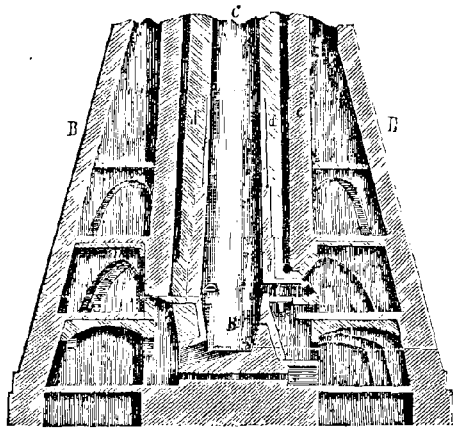


Fig. 225.

les quatre ouvertures  $a, a$  situées au niveau de la sole. Pour faciliter cette opération, la sole de la cuve est formée par une surface courbe dont les côtés inclinés conduisent les morceaux de chaux vers les ouvertures. La cuve a environ 14 m. 123 de hauteur. A une hauteur d'environ 4 mètres au-dessus de la sole de la cuve se trouvent les foyers  $h$  pour la tourbe ou le bois, qui sont disposés autour du four au nombre de trois ou de cinq et qui sont munis d'un cendrier  $i$  et d'une grille. E est un grand réservoir, dans lequel on fait tomber de temps en temps la cendre de  $i$ . La flamme arrive par le renard  $b$  dans la cuve. Le canal vertical K, qui part des ouvertures  $a$ , conduit dans la voûte H; il est destiné à préserver les ouvriers contre la chaleur en conduisant l'air chaud immédiatement vers H. Les fours à chaux se nomment, suivant le nombre des foyers, fours à trois, à quatre ou à cinq foyers.

Lorsque le four doit être mis en activité, sans rien mettre dans les foyers latéraux, on introduit du bois dans la cuve que l'on remplit ensuite avec de la pierre calcaire jusqu'au renard  $b$ . Lorsque le bois est brûlé, le four est suffisamment échauffé pour que le tirage ait lieu convenablement, on finit maintenant de le remplir avec des pierres et l'on dépose de la tourbe sur la grille des foyers. Sous l'influence de la flamme des foyers, qui pénètre dans le four par le renard  $b$ , la cuisson de la pierre calcaire s'effectue dans la cuve, qui est remplie jusqu'à sa partie supérieure, et même au-dessus du gueulard de manière à ce qu'il y ait extérieurement un cône de pierres haut de 1 m. 30. Lorsque la chaux qui occupe la partie inférieure de la cuve est cuite, on retire celle qui se trouve au-dessous des foyers, la portion supérieure s'affaisse, on fait un nouveau cône de pierres sur le gueulard et l'on continue la cuisson de la pierre à chaux tant que dure le four.

**Fours à double emploi.** — Lorsque la localité le permet, on dispose quelquefois les *fours pour un double emploi*, ainsi il y a des fours à chaux dans lesquels on peut cuire des briques en même temps que de la chaux; en outre on emploie pour la cuisson de la chaux les gaz qui se dégagent du gueulard du haut-fourneau, et on se sert aussi dans le même but de la chaleur des fours à coke. Depuis quelques années on se sert de plus en plus pour la cuisson de la chaux (du ciment et des briques) du *four annulaire* de *Hoffman* et *Licht* (voyez *céramique*); le four annulaire a cependant l'inconvénient de laisser facilement des pierres non calcinées.

**Propriétés de la chaux.** — Les éléments accessoires du calcaire brut ont une grande influence sur les propriétés du calcaire calciné. Si le calcaire employé était du carbonate de calcium assez pur, la chaux obtenue s'échauffe beaucoup lorsqu'on l'arrose avec de l'eau et elle forme avec ce liquide une pâte bien homogène, et bien liée (grasse). On donne à cette chaux le nom de *chaux grasse*. Mais à mesure que le calcaire se rapproche par sa composition de la *dolomie* ( $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ ) et qu'il devient magnésien, la chaux qu'il fournit donne avec l'eau une pâte plus courte et mal liée; on nomme *chaux maigre* une chaux de ce

genre. Une teneur en magnésie de 40 0/0 suffit pour rendre la chaux maigre, et lorsqu'elle s'élève à 25 ou 30 0/0 la chaux ne peut pas être employée. La chaux, telle qu'elle sort du four, n'est pas uniformément cuite, quelques morceaux n'ont pas été assez chauffés et contiennent encore dans leur milieu un noyau de calcaire brut (ils sont seulement cuits à l'extérieur), d'autres morceaux ont au contraire subi un chauffage trop fort et la chaux qui les constitue porte alors le nom de *chaux morte*. La production de la chaux morte tient à ce que sous l'influence d'une élévation de température trop subite il s'est formé un *demi-carbonate de calcium* ( $\text{CaCO}_3 + \text{CaH}^2\text{O}^2$ ) ou de la chaux à demi calcinée, qui suivant l'opinion des chaufourniers ne peut plus être cuite (la combinaison préparée artificiellement perd tout son acide carbonique lorsqu'on la chauffe fortement au rouge) ou bien de ce que par l'action d'une température trop haute la silice et l'alumine, qui ne manquent jamais dans les pierres calcaires, se combinent avec la chaux et donnent lieu à un dépôt superficiel. La cendre du combustible est quelquefois aussi la cause de ce phénomène. Le dépôt superficiel s'oppose à ce que la chaux calcinée forme pâte avec l'eau.

**Extinction de la chaux.** — Si l'on arrose avec de l'eau de la chaux calcinée, 100 parties en poids de chaux absorbent environ 32 parties d'eau :  $\text{CaO} = 56$  absorbe  $\text{H}^2\text{O} = 16$ , ou 3 volumes de chaux absorbent 1 volume d'eau; la chaux s'échauffe alors jusqu'à  $150^\circ$  et se transforme enfin en une poussière complètement blanche, qui a un volume trois fois plus grand que celui de la pierre calcaire qui lui a donné naissance. Mais pour les usages industriels on emploie beaucoup plus d'eau qu'il n'en faut pour convertir la chaux en poussière. La transformation par l'eau de la chaux calcinée en une masse pâteuse se nomme *l'extinction de la chaux*. La chaux éteinte est de *l'hydrate d'oxyde de calcium* ( $\text{CaH}^2\text{O}^2$ ). Lors de l'extinction de la chaux, il est essentiel de produire la division et l'augmentation de volume aussi grandes que possible. Si la chaux calcinée est seulement humectée avec la quantité d'eau qui est nécessaire pour la transformer en hydrate, elle se convertit avec dégagement de chaleur en une poudre fine, qui est douce au toucher. Si l'on prend encore plus d'eau, on obtient une poudre sablonneuse, qui donne avec de l'eau une mauvaise pâte. Par conséquent il n'est pas avantageux de plonger dans l'eau pendant quelques instants la chaux contenue dans un panier, de manière à ce qu'elle se réduise en poussière, et ensuite de la convertir en une bouillie avec de l'eau; son volume n'augmente pas beaucoup, elle *foisonne mal*. Lorsque la chaux a été éteinte avec trois fois son poids d'eau, on l'étend avec une quantité d'eau égale et on la fait couler dans la *fosse à chaux*, dont les parois doivent être suffisamment poreuses, pour permettre une absorption rapide de l'eau ajoutée en excès. La mise en fosse de la chaux offre plusieurs avantages; d'abord la pâte de chaux devient plus grasse avec le temps, parce que les parties non désagrégées qui se trouvent toujours dans la chaux fraîchement éteinte se décomposent avec

le temps par l'action de l'eau, ensuite on peut conserver pendant longtemps la chaux dans cette fosse, sans qu'elle se transforme en carbonate; ordinairement on recouvre la surface de la fosse avec des planches, sur lesquelles on dépose une couche de sable épaisse de quelques pouces. Mais la mise en fosse a encore une autre utilité; l'eau, en pénétrant dans le sol, produit une sorte de lixiviation de la chaux, ayant pour conséquence l'élimination des sels alcalins, qui se rencontrent toujours en petite quantité dans les pierres calcaires, ce qui par suite empêche les murs revêtus avec cette chaux de se couvrir d'efflorescences. L'*extinction sèche* est un mode particulier d'extinction de la chaux, qui consiste à couvrir la chaux calcinée avec du sable et à humecter celui-ci, et l'on a soin que dans aucun endroit l'on ne puisse arriver au contact de la chaux sans traverser du sable.

La *chaux éteinte* retient l'eau avec une telle ténacité qu'à 250 ou 300° elle n'éprouve aucune perte de poids. L'hydrate d'oxyde de calcium finement divisé dans l'eau constitue la *chaux en pâte*, qui, étendue avec de l'eau, donne le *lait de chaux*. Ce dernier fournit par filtration l'*eau de chaux*, qui est une solution saturée de chaux dans l'eau contenant pour 778 parties d'eau 1 partie d'hydrate de chaux. La chaux calcinée abandonnée à l'air absorbe de l'eau et de l'acide carbonique et elle se transforme en une poudre blanche fine, mais elle abandonne ensuite l'eau d'abord absorbée pour l'échanger contre de l'acide carbonique, et il reste finalement du carbonate de calcium neutre. C'est pourquoi on a coutume, lorsqu'on doit avoir à l'avance de grandes quantités de chaux éteinte, de conserver celle-ci dans des fosses à l'abri de l'air. L'eau de chaux a une réaction alcaline; cette réaction provient de la chaux et de ce que la plupart des pierres calcaires contiennent du sel marin et des silicates alcalins, qui sont transformés en alcalis caustiques par la chaux caustique.

**Usages de la chaux.** — Les usages de la chaux sont extrêmement variés et dans tous les cas ils reposent sur ce que la chaux est une base forte, qui peut être obtenue partout et à bon marché et qui par un simple arrosage avec de l'eau passe à cet état de division, sous lequel la chaux est le plus souvent employée dans l'industrie: A cause de sa grande affinité pour l'acide carbonique on s'en sert pour la préparation de la potasse et de la soude caustiques. La chaux éteinte est en outre employée pour la préparation de l'ammoniaque avec le sel ammoniac, de l'hypochlorite de calcium (chlorure de chaux); pour précipiter la magnésie de l'eau mère des salines, pour éliminer du gaz d'éclairage l'acide carbonique et une partie de l'hydrogène sulfuré, pour chauler les céréales avant l'ensemencement, pour le raffinage du sucre et pour l'extraction du sucre de la betterave, dans la fabrication de la soude pour décomposer le sulfate de sodium (avec le concours du charbon), dans la tannerie pour l'épilage et la préparation préliminaire des peaux, dans le blanchiment pour le coulage des tissus de coton, dans la teinture pour la prépa-



ration des cuves d'indigo, dans la fabrication du verre, des bougies d'acide stéarique et de palmitine, pour la fabrication de l'alun et du sulfate d'aluminium avec la cryolithe, dans la préparation du sucre de fécule (pour neutraliser l'acide sulfurique), pour préparer un ciment avec la caséine, pour polir, et dans l'extraction des métaux comme substance scorifiante. La propriété de la chaux de donner lieu à une lumière extrêmement vive lorsqu'elle est introduite dans la flamme du chalumeau à gaz oxy-hydrogène (chalumeau alimenté avec un mélange de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène) est employée pour l'éclairage des phares, dans les opérations géodésiques, pour éclairer les objets sous le microscope, etc. Mais l'usage le plus important de la chaux est son application à la préparation des mortiers.

### MORTIERS.

On désigne sous le nom de *mortier* de la pâte de chaux mélangée avec du sable ou une substance sablonneuse et qui sert soit pour réunir les pierres des constructions, soit pour crépir. Le mortier ordinaire porte le nom de *mortier aérien*, le mortier qui durcit sous l'eau et qui convient par conséquent pour constructions dans l'eau s'appelle *mortier hydraulique*.

#### a. MORTIER AÉRIEN.

**Préparation du mortier aérien.** — Lorsqu'on abandonne à elle-même au contact de l'air de la chaux éteinte, elle se dessèche peu à peu en absorbant de l'acide carbonique et en même temps elle se rétracte fortement et se fendille beaucoup. Si l'on rend l'accès de l'air difficile et si en même temps on exerce une certaine pression, l'hydrate de chaux acquiert après la dessiccation la dureté du marbre. L'hydrate de chaux seul conviendrait par conséquent pour unir les pierres des constructions, si celles-ci avaient des surfaces planes. Mais comme les pierres offrent à leur surface de grandes inégalités, que l'on doit faire disparaître, il faudrait appliquer des couches épaisses de chaux, qui lors de la dessiccation se rétracteraient et se fendilleraient. Afin d'éviter ce dernier inconvénient, et en outre pour économiser la chaux, on mélange celle-ci avec du sable et des corps analogues, qui forment avec elle un conglomérat solide et aussi, suivant les circonstances, une combinaison chimique, formant un tout avec les pierres de la construction.

On prépare ordinairement le mortier aérien avec de la chaux éteinte d'avance, qui est mélangée intimement avec le sable et que l'on additionne d'eau, si cela paraît nécessaire; le mélange doit être tel que dans le mortier produit on ne puisse observer aucun noyau calcaire. Dans la fabrication du mortier on n'emploie que du sable pour mélanger avec la chaux. On préfère le sable anguleux au sable rond, mais sans

raison ; il est évident que la chaux adhèrera mieux aux grains de sable à surface rugueuse, qu'à ceux à surface lisse ; mais il est probable que les angles ne sont pas en état d'augmenter l'adhésion. La nature nous offre dans les brèches une cimentation de fragments ronds et de fragments à angles obtus ou aigus, qui sont unis avec une force égale ; d'après cela, on ne voit pas pourquoi le mortier aérien, qui en réalité est une imitation de ces brèches, se comporterait autrement. La proportion du sable relativement à la chaux est de la plus grande importance pour la qualité et le degré du durcissement du mortier à préparer. Dans la pratique on prend par mètre cube de chaux (grasse) à consistance pâteuse 3 ou 4 mètres cubes de sable ; pour la chaux maigre contenant de la magnésie on prend pour une quantité égale 1 mètre ou 2 mètres cubes  $1/2$ , parce que les substances étrangères contenues dans cette chaux se comportent elles-mêmes comme du sable. Si le mortier, ainsi préparé, doit être employé pour unir des pierres ou des briques, on humecte la surface des matériaux poreux, pour favoriser l'absorption de l'humidité du mortier, et l'on projette le mortier dessus avec une truelle. Le mortier est employé en excès afin de remplir tous les intervalles, on appuie ensuite fortement les nouvelles pierres sur celles qui sont déjà fixées solidement et l'on fait ainsi déborder l'excès de mortier.

**Durcissement du mortier.** — Le *durcissement du mortier*, bien qu'au bout de quelques jours il soit déjà suffisant pour donner à un mur un certain degré de solidité, s'effectue si lentement qu'après plusieurs siècles il n'a pas encore atteint son maximum. Un grand nombre d'opinions ont été mises en avant relativement à la théorie du durcissement du mortier à l'air. On peut s'assurer facilement que la dessiccation n'est pas la seule raison du durcissement en desséchant le mortier aérien au bain-marie ou à la lampe ; le résultat de la dessiccation n'est point une masse pierreuse, mais une masse peu cohérente et très-friable. Mais le mortier ne peut unir les matériaux que lorsqu'il forme une masse pierreuse. *V. Fuchs* admettait comme cause du durcissement du mortier la formation d'un demi-carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3 + \text{CaH}^{30}\text{O}_2$ ), combinaison qui ne pourrait pas être convertie en carbonate de calcium ordinaire ( $\text{CaCO}_3$ ). De nouvelles recherches ont démontré que cette opinion est erronée et qu'il n'est pas nécessaire d'admettre l'existence d'un demi-carbonate de calcium, parce que la quantité de l'acide carbonique trouvé dans le mortier aérien (d'après les analyses de *A. Vogel*, de *Alex. Bauer* et d'autres) correspond fréquemment à celle qu'exige le carbonate neutre de calcium, tandis que dans d'autres cas (ainsi dans les analyses de *Anton v. Schrötter*) une partie de la chaux est encore à l'état caustique, la proportion de l'acide carbonique en moins s'élevant à 20 0/0 et même jusqu'à 70 0/0. Les recherches de *Alex. Petzholdt*, de *A. v. Schrötter*, etc., ont enfin montré que le durcissement du mortier est fréquemment accompagné d'une augmentation de la silice soluble. Cette transformation du sable quartzéux en silice soluble par l'action de l'hydrate de chaux n'a cependant qu'une valeur

secondaire pour le durcissement, parce que du sulfate calcaire et de la craie léviguée employés pour la fabrication du mortier à la place du sable siliceux, produisent également une masse aussi dure que la pierre. En outre, il ne faut pas oublier que le durcissement du mortier ne s'effectue que peu à peu et toujours en deux périodes. Dans la *première* période a lieu le passage de l'état pâteux à l'état solide (le mortier *prend*), dans la *deuxième* période s'effectue le durcissement complet de la masse encore assez molle pour être rayée avec l'ongle.

D'après les recherches récentes (1870) de *W. Wolters* et les résultats obtenus par ses prédécesseurs (par *W. Michaëlis* notamment), la marche du durcissement du mortier exposé à l'air peut être expliquée assez exactement. Tout d'abord le mortier ne perd que de l'eau. Sous l'influence de cette dessiccation les particules calcaires se rapprochent peu à peu les unes des autres et finissent par adhérer entre elles. On dit alors que le mortier *a pris*. L'absorption de l'acide carbonique de l'air, qui jusque-là n'avait eu lieu que faiblement et seulement à la surface, devient plus intense et augmente d'autant la solidité et la dureté. La fin de la dessiccation est en même temps celle de l'absorption de l'acide carbonique et le moment où la dureté de la pierre est atteinte. Dans cette période la fonction de l'acide carbonique consiste à fondre en une seule masse adhérente de carbonate de calcium les particules d'hydrate de chaux non encore combinées, mais adhérentes entre elles et en contact immédiat. L'adhésion définitive de ce carbonate aux pierres de la construction et au sable du mortier est un deuxième facteur favorable d'une part à la transformation des molécules d'hydrate de chaux en une masse de carbonate de calcium dure comme de la pierre, et d'autre part à la cimentation du carbonate avec le sable du mortier et les pierres. Le durcissement du mortier est par conséquent la conséquence d'abord d'une action *mécanique*, par laquelle les molécules de chaux sont mises en contact immédiat, et ensuite d'une action chimique, l'absorption de l'acide carbonique, qui cimente en un tout les particules rapprochées les unes des autres. Comme action complémentaire, la désagrégation du sable quartzéux avec formation de silicate de calcium, bien que toujours elle se produise faiblement, peut aussi se faire sentir avec le temps. L'absorption de l'acide carbonique ne s'accomplit que lentement; pour des murs épais elle n'est peut-être complète qu'au bout de plusieurs siècles. C'est pourquoi il n'est pas rare de trouver encore de la chaux caustique dans le mortier aérien provenant de l'intérieur de vieux murs.

#### b. MORTIERS HYDRAULIQUES.

##### **Chaux hydraulique et préparation du mortier hydraulique.**

— Certaines pierres calcaires contenant plus de 10 0/0 de silice ont la propriété de donner avec l'eau, après calcination, une pâte maigre, qui sous l'influence de l'eau se durcit au bout d'un temps plus ou moins

long. On nomme *chaux hydraulique* la chaux que fournissent ces pierres et on l'emploie pour la préparation du *mortier* hydraulique.

Les calcaires à chaux hydraulique *non calcinés* sont des mélanges de carbonate de calcium avec de la silice ou un silicate, le plus souvent du silicate d'aluminium, lequel est insoluble dans l'acide chlorhydrique et n'est pas désagrégé par cet acide. Sous l'influence de la *calcination* le calcaire à chaux hydraulique éprouve la même altération qu'un silicate insoluble dans les acides, lorsqu'on désagrège celui-ci en le chauffant avec des carbonates alcalins; le calcaire à chaux hydraulique soumis à la calcination devient en grande partie soluble dans l'acide chlorhydrique et il perd son acide carbonique. *V. Fuchs, Feichtinger, Harms, Heldt, W. Michaëlis, A. v. Kripp* et d'autres ont fait de nombreuses expériences, dont les résultats concourent à démontrer que c'est seulement la silice à l'état gélatineux qui transforme la chaux en chaux hydraulique et que les éléments, tels que l'alumine et l'oxyde de fer, qui se rencontrent dans la chaux hydraulique, n'exercent de l'influence sur le durcissement de celle-ci que lorsqu'ils se sont combinés chimiquement avec la silice par suite d'un chauffage assez intense pour faire fondre ces corps.

On prépare le mortier hydraulique :

- 1° En mélangeant de la chaux hydraulique avec de l'eau et du sable, ou,
- 2° En mélangeant de la chaux aérienne avec de l'eau et du ciment.

Dans l'extinction de la chaux hydraulique l'eau est absorbée sans qu'il se produise un dégagement de chaleur et une augmentation de volume considérables. Le mortier hydraulique s'emploie de la même manière que le mortier aérien, seulement la pâte de chaux doit être employée fraîchement préparée, la surface des pierres doit être convenablement humectée et la maçonnerie doit être maintenue humide. Plus le mortier est pressé fortement, plus est grande la consistance qu'il acquiert lors de son durcissement ultérieur; lorsque au contraire il n'est appliqué que lâchement, l'eau qui le pénètre diminue sa cohésion, de telle sorte que par le durcissement ultérieur il ne se produit qu'une masse peu compacte.

**Ciments.** — Il résulte de ce qui précède, qu'en ajoutant à la chaux ordinaire une quantité convenable d'acide silicique, on peut produire artificiellement du mortier hydraulique. Les sables qui jouissent de la propriété de donner avec la chaux ordinaire un mortier hydraulique portent le nom de *ciments*. Relativement à leur origine les ciments peuvent être divisés, 1° en *ciments naturels*, qui, sans avoir besoin d'être calcinés, peuvent être employés pour la préparation du mortier hydraulique dans l'état où ils se trouvent, s'ils sont déjà calcinés par la chaleur volcanique, et 2° en *ciments artificiels*, qui doivent être préalablement désagrégés par la calcination, laquelle est seule capable de les transformer en ciments. Comme on l'a déjà dit, les ciments naturels ont été désagrégés par l'action volcanique; à ces ciments appartiennent le *trass*, la *pouzzolane* et le *santorin*.

Le *trass* est une espèce de tuf trachytique, qui se rencontre en grandes quantités dans les vallées de Brohl et de Nette, près d'Andernach. Le trass se compose essentiellement de pierre ponce brisée et pulvérisée, provenant des nombreux cônes volcaniques des bords du Rhin. Il contient très-souvent des fragments de pierre ponce, qui parfois sont très-nombreux; en outre on y trouve des particules de fer titané et de fer magnétique, des fragments de schiste argileux, etc. Depuis le troisième siècle on emploie le trass pour la préparation du mortier hydraulique et l'on en faisait des pierres de taille, que l'on peut encore voir dans les murs des vieilles forteresses, des églises, des châteaux et des tours. La composition du trass de la vallée de Brohl est la suivante :

	Éléments solubles dans l'acide chlorhydrique.	Éléments insolubles dans l'acide chlorhydrique.
Silice.....	11,50	37,44
Chaux.....	3,16	2,25
Magnésie.....	2,15	0,27
Potasse.....	0,29	0,08
Soude.....	2,44	1,12
Alumine.....	17,70	1,25
Oxyde de fer.....	11,17	0,75
Eau.....	7,65	—
	56,86	42,98

La *pouzzolane* est un corps voisin du trass, qui se rencontre à Pouzzoles (le Puteoli des anciens) près de Naples; elle se trouve en outre en amas d'une assez grande étendue sur le versant sud-ouest de la chaîne des Apennins, dans les environs de Rome jusque vers les marais Pontins et Viterbe. Elle forme une masse poreuse, grise ou brun jaunâtre, mate et à cassure finement granuleuse ou terreuse. Elle se compose pour 100 parties de 44,5 d'acide silicique, de 15 d'alumine, 8,8 de chaux, de 4,7 de magnésie, de 12 d'oxyde de fer titanifère, de 5,5 de potasse et de soude et de 9,2 d'eau. A cause de sa faible teneur en chaux elle ne peut pas donner de chaux hydraulique; elle doit par conséquent être mélangée avec de la chaux aérienne pour former un mortier hydraulique. Lors de la construction du phare d'Eddystone on employa parties égales de pouzzolane pulvérisée et de chaux éteinte en poussière.

Le *santorin* est un ciment naturel, provenant des îles grecques *Santorin* (nommée aussi Saint-Irini, à cause du patron de l'île, saint Irénée), *Therasia* et *Asprosinî*, qui est fréquemment employé sur la côte de Dalmatie pour les constructions sous l'eau; il a la même origine volcanique et le même aspect extérieur que le trass, mais il s'en distingue parce qu'il se désagrège beaucoup moins au contact des acides. D'après les recherches de G. Feichtinger (1870), la terre de Santorin doit être considérée comme un mélange de ciment et de sable. Le ciment est la partie la plus fine, le sable se compose de fragments de pierre ponce et d'obsi-

dienne. La terre de Santorin ne doit sa propriété d'agir comme ciment, qu'à la poudre fine, c'est-à-dire à la silice amorphe qui s'y trouve en grande quantité.

**Ciments artificiels.** — A cause de la rareté et du prix élevé des ciments naturels on a cherché à les remplacer par une matière moins chère. Ainsi *Parker* a essayé de préparer un ciment en calcinant les masses rénitiformes, qui se rencontrent dans la couche d'argile située au-dessous de la craie sur les bords de la Tamise, dans les îles de Sheppy, de Wight, etc.; en 1796 *Parker, Wyatt and Co.* obtinrent pour l'Angleterre un brevet pour la fabrication de ce ciment et ils fondèrent une fabrique, qui est encore aujourd'hui florissante. Le ciment ainsi préparé porte le nom de *ciment anglais* ou *romain*. Les rognons argileux sont calcinés dans un four ordinaire, comme ceux dont on se sert généralement pour la cuisson de la chaux, et à une température qui est presque suffisante pour les vitrifier; ils sont ensuite finement pulvérisés sous une meule. La poudre brun-rouge, qui absorbe facilement l'eau et l'acide carbonique de l'air, est, après avoir été tamisée, emballée dans des tonneaux. Elle peut être employée comme mortier hydraulique sans addition d'aucune autre matière, et elle durcit en 15 ou 20 minutes. Le durcissement rapide du mortier hydraulique et sa grande ténacité après ce durcissement, qui est au moins cinq fois plus grande que celle du mortier ordinaire, en font une matière de construction extrêmement précieuse, qui remplacerait promptement le mortier ordinaire, si le prix élevé du mortier hydraulique ne rendait son emploi possible que dans les cas où le mortier ordinaire n'est pas suffisant. Le ciment de la meilleure qualité est préparé en Allemagne par *Leube* à Ulm.

*W. Michaëlis*, en analysant différentes espèces de ciment romain, a obtenu les résultats suivants :

	1.	2.	3.	4.
Chaux.....	58,38	55,50	47,83	58,88
Magnésie.....	5,00	1,73	24,26	2,25
Acide silicique.....	28,83	25,00	5,80	23,66
Alumine.....	6,40	6,96	1,50	7,24
Oxyde de fer.....	4,80	6,63	20,80	7,97

Les résultats sont calculés sur le ciment à l'état décarbonaté et anhydre. N° 1, ciment romain fabriqué avec un calcaire du Krienberg, près de Rüdersdorf, appartenant à la couche supérieure du calcaire coquillier; il se rencontre dans un état de désagrégation très-grand. — N° 2, ciment romain préparé avec des rognons calcaires de l'île de Sheppy; brun jaunâtre, compacte et tenace. — N° 3, ciment romain obtenu avec le calcaire qui couvre le dépôt de minerai de plomb près de Tarnowitz et qui appartient au muschelkalk; gris bleuâtre, compacte et offrant une tendance à cristalliser. — N° 4, préparé avec des calcaires gras et maigres de Hausbergen.

Le ciment de *Portland* (ainsi nommé à cause de sa ressemblance avec la pierre à bâtir de *Portland* sous le rapport de la couleur et de la solidité),

poudre cristalline-écaillée de couleur grise tirant sur le verdâtre, a été préparé pour la première fois, en 1824, par *Joseph Aspdin*, de Leeds. D'après le brevet obtenu pour l'Angleterre par *Aspdin*, celui-ci prépare le ciment de la manière suivante : il prend une grande quantité de calcaire, comme celui qui est employé pour l'entretien des rues à Leeds, il le pulvérise avec des machines, et il le calcine dans un four à chaux, ou bien il prend la poussière ou la boue des rues réparées avec cette matière et il dessèche la masse, qu'il soumet également à la calcination, dans un four à chaux. Il prend ensuite un poids égal d'argile, qu'il pétrit avec de la chaux et de l'eau, jusqu'à ce qu'il en obtienne une masse plastique; il dessèche celle-ci; après la dessiccation il la casse en morceaux et il calcine dans un four à chaux jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit dégagé. La masse transformée en une poudre fine est alors bonne à employer. On le rencontre dans le commerce sous forme d'une poudre grise, tirant sur le verdâtre, et sablonneuse au toucher. Le véritable fondateur de la fabrication si active en Angleterre de ce ciment artificiel, expédié sous le nom de ciment de Portland, est *Pasley*, qui (1826) apprit à préparer le ciment en calcinant un mélange de pierre calcaire ou de craie avec de l'argile de rivière (provenant du Medway), qui contient du sel apporté par l'eau de la mer au moment des marées<sup>1</sup>. Maintenant on prépare d'une manière analogue une matière tout à fait semblable au ciment de Portland avec le limon qui se dépose à l'embouchure des grands courants et qui là donne lieu à la formation de deltas.

La fabrication du ciment de Portland s'effectue ordinairement de la manière suivante : on mélange intimement les matières brutes (pierre calcaire et argile), on divise la pâte obtenue en morceaux d'égale hauteur (briquettes), qu'on laisse d'abord sécher à l'air et qu'on calcine ensuite dans des fours à cuve. Les fours à cuve ont une hauteur de 14 à 30 m., et le diamètre intérieur de la cuve est égal à 2 m. 30 ou à 4 mètres. A une hauteur de 1 mètre à 1 m. 40 au-dessus du fond se trouve une forte grille, dont les barreaux peuvent être enlevés lorsque la cuisson est terminée. Lors du refroidissement la masse plus ou moins fondue à la surface glisse spontanément ou bien on facilite sa descente avec des ringards. Les fours sont chargés de manière à ce que le combustible et les pierres à ciment forment des couches alternatives. Comme combustible on choisit en général le coke. Il faut déterminer par l'expérience le degré de chaleur qui convient pour chaque matière; le ciment cuit trop fortement ne s'unit plus avec l'eau; les changements de couleur qui se produisent au feu, peuvent fournir d'excellentes indications sur les limites dans les-

<sup>1</sup> L'argile du Medway est la plus convenable pour la fabrication du ciment de Portland probablement à cause du sodium qu'elle renferme. V. *Pettenkoffer* fait remarquer avec raison que l'on pourrait peut-être avec beaucoup d'avantage transformer en bons ciments un grand nombre de marnes, si on les calcinaît après les avoir humectées avec une solution de sel marin.

quelles on doit se maintenir lors de la calcination. Avec une température rouge vif maintenue pendant une heure environ la chaux a déjà commencé à désagréger l'argile et la masse possède une couleur brun-jaune clair, mais elle ne durcit que faiblement, elle s'échauffe fortement avec l'eau et elle se délite à l'air comme de la chaux caustique ordinaire. A mesure que la température s'élève, la masse devient de plus en plus brun foncé, sa résistance à l'air croît avec son aptitude au durcissement, son échauffement avec l'eau diminue, ce qui prouve que la chaux caustique, qui se forme tout d'abord aux dépens de la pierre calcaire, se combine de plus en plus avec les éléments du silicate. Au rouge-blanc la masse devient grise, elle prend une légère teinte verte (due à la formation d'un ferrate ou d'un silicate de calcium), qui augmente avec la température. Jusqu'à présent la qualité du ciment et son aptitude au durcissement ont toujours été en augmentant; car la dureté et l'inaltérabilité du ciment gâché sont, dans certaines limites, en raison directe avec la densité du ciment calciné. Si l'on augmente encore l'intensité du feu, la couleur gris-vert est remplacée par une coloration gris-bleu, et alors le ciment est déjà mauvais. En élevant encore plus la température, la masse devient de plus en plus dense, pour ainsi dire basaltique, et enfin elle arrive à un état de fusion complète et elle devient semblable à l'obsidienne. Dans la première période la masse donne une poudre brun-jaune clair et peu cohérente; dans la seconde, la période normale, elle fournit une poudre grise et rude, tirant sur le vert; dans la troisième, la poudre a une couleur gris de plomb parfaitement nette, tandis que le dernier ciment, le ciment vitrifié, donne une poudre d'un gris blanc clair extrêmement rude, comme celle que fournit le verre. Il faut par conséquent faire tous ses efforts pour obtenir la masse gris-vert semblable à la pierre ponce, et pour produire le moins possible d'une part des fragments brun-jaune, et d'autre part des parties gris-bleu et vitrifiées. Les morceaux de ciment doivent se conserver bien entiers, c'est-à-dire qu'à l'état cuit ils ne doivent pas se désagréger. Cette désagrégation spontanée a lieu pour le ciment gris-bleu, pour le ciment trop cuit, et même aussi pour celui qui a subi une cuisson tout à fait normale; dans ce cas la cause réside uniquement dans la composition chimique. Plus le mélange est calcaire (basique), plus on est sûr de bien cuire le ciment et moins il se désagrège après la cuisson; les mélanges riches en argile se désagrègent plus ou moins fortement, souvent totalement, suivant leur composition. Le ciment désagrégé, s'il provient d'une masse cuite normalement, se présente sous l'aspect d'une poudre extrêmement fine et d'un brun clair; le ciment bleu trop cuit donne une poudre aussi fine et d'un gris bleu. D'après *Michaëlis*, on peut empêcher la désagrégation du ciment par une addition de chaux ou d'alcalis, mais en ayant soin de ne pas produire, par une calcination trop vive, les masses gris-bleu mentionnées plus haut. Dans la pratique on ne peut, pour des raisons d'économie, avoir recours qu'à une addition de chaux. Plus l'argile et la pierre calcaire sont mélangées inti-



mement, moins il y a d'inconvénients à augmenter la teneur en chaux; de plus une teneur en chaux aussi grande que possible est même de la plus grande utilité, parce qu'elle contribue beaucoup à la bonne réussite de la cuisson. Mais rien n'est plus dangereux que d'élever la teneur en chaux, lorsque les matériaux sont mal mélangés; car on détruira un défaut (la désagrégation) en en produisant un autre (le retrait et le fendillement). A tous les points de vue on doit donc apporter la plus grande attention au mélange aussi intime que possible des matériaux. Les ciments riches en chaux prennent plus lentement que les autres, mais ils durcissent beaucoup plus. A partir du moment de la solidification, le durcissement du ciment va toujours en croissant aussi bien dans l'air que dans l'eau. A l'air, le phénomène a lieu sans perte de substance; sous l'eau, le ciment est tout d'abord beaucoup attaqué, parce qu'il n'est pas insoluble dans l'eau. Mais avant tout les alcalis sont enlevés par l'eau. Maintenant on se sert fréquemment des fours annulaires (voyez page 607) pour la cuisson du ciment de Portland (relativement aux détails, nous renvoyons aux ouvrages de *W. Michaëlis* et de *Paul Löss*<sup>1</sup>). Le ciment desséché est encore réduit en poudre fine avant d'être employé.

Le ciment de Portland gâché avec de l'eau commence à se solidifier au bout de quelques minutes, après quelques jours il possède déjà une assez grande dureté, qui au bout de quelques mois a acquis un degré tel, que la masse frappée avec un corps dur résonne comme l'argile cuite. Comme le plâtre il peut être moulé sans addition de sable, aussi est-il très-convenable pour la confection de motifs d'ornements pour la décoration des édifices et mélangé avec du sable pour *fabriquer des pierres artificielles*. Dans ces derniers temps *Grüneberg* a proposé le ciment de Portland pour fabriquer des cristallisoirs, et *Posch* pour confectionner des réservoirs pour les eaux salines chaudes.

**Fabrication du ciment artificiel en Allemagne.** — Il résulte de ce qui précède que l'on peut préparer partout du ciment artificiel (ciment de Portland). En effet on fabrique maintenant dans plusieurs contrées de l'Allemagne un ciment, qui possède toutes les qualités désirables, sans qu'il soit nécessaire d'aller chercher les matériaux à de grandes distances; dans ce but on mélange de la craie et de l'argile, on façonne le mélange en briquettes, on le calcine et on le réduit en poudre. Ainsi, par exemple, la chaux hydraulique nécessaire pour la construction du pont de Göltzschthal sur le chemin de fer royal Saxon-Bavarois a été obtenue en mélangeant à parties égales de la poudre de briques, du sable et de la chaux en poudre; le mélange doit peu de temps avant d'être employé être gâché avec de l'eau et transformé en une pâte aussi épaisse que possible. Indépendamment du mélange de craie et d'argile mentionné plus haut, on emploie, pour préparer du mortier hydraulique, les marnes

<sup>1</sup> *W. Michaëlis*, Die hydraulischen Mörtel, Leipzig 1869; *Paul Löss*, Bau von Kalk-Ciment-Gyps- und Ziegelöfen, Berlin, 1870.

(comme, par exemple, les marnes d'excellente qualité qui se trouvent près de Kufstein dans le Tyrol), les cendres de houille et de tourbe, les résidus de la fabrication de l'alun avec les schistes alumineux et la terre alumineuse, un grand nombre de scories de hauts-fourneaux, des poteries cuites, des tessons de porcelaine, du silex pyromaque pulvérisé et de la calcédoine, etc.<sup>1</sup> Bien que l'on connaisse les principes d'après lesquels doivent être préparés les mortiers hydrauliques, il arrive cependant que très-souvent on ne réussit pas. L'insuccès réside le plus souvent dans l'observation du degré de chaleur convenable pour la cuisson, dans la négligence de mélanger intimement les substances, et surtout dans l'ignorance de la composition chimique des matières à mélanger. Ainsi, pour citer un exemple, toutes les marnes ne conviennent pas pour la préparation d'un bon mortier hydraulique. Les conditions à réaliser sont 1° l'addition de l'argile en quantité convenable, la proportion la plus avantageuse est de 25 p. 100; 2° cette argile doit avoir certaines qualités, elle doit être riche en silice et être pulvérisée extrêmement fin; en outre elle doit être intimement mélangée avec le carbonate de calcium. Ces trois conditions ne se rencontrent que très-rarement réunies. Un produit équivalent au ciment de Portland anglais a été préparé pour la première fois en Allemagne en 1850 par *Gierowu*, de Stettin; en 1852 *H. Bleibtre* monta près de Stettin (dans l'île de Wollin) et plus tard à Bonn une fabrique dont les produits sont employés en grandes quantités. Maintenant le ciment de Portland est aussi fabriqué dans d'autres localités, par exemple à Lüneburg par les frères *Heyn*, à Dierchau près de Dantzig par *A. Licht et C<sup>ie</sup>*, par la société minière et métallurgique de Bonn (près de Ober-Cassel au-dessus de Bonn), à Perlmoos près de Kufstein (Tyrol) par *Saulich*, de sorte que l'industrie allemande ne sera bientôt plus tributaire de l'Angleterre relativement au ciment de Portland. Voici, d'après *Michaëlis*, les analyses de quelques ciments de Portland (dont les résultats sont calculés sur les ciments anhydres et décarbonatés):

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Chaux.....	59,06	62,81	61,91	60,33	61,64	61,74	55,06	57,83	55,18
Acide silicique ...	24,07	23,22	24,19	25,98	23,00	25,63	22,92	23,81	22,86
Alumine.....	6,92	5,27	7,66	7,04	6,17	6,17	8,00	9,38	9,03
Oxyde de fer.....	3,41	2,00	2,54	2,46	2,13	0,45	5,46	5,22	6,14
Magnésie.....	0,82	1,14	1,15	0,23	—	2,24	0,77	1,35	1,64
Potasse.....	0,73	1,27	0,77	0,94	—	0,60	1,13	0,59	0,77
Soude.....	0,87			0,46	0,30	—	0,40	1,70	0,71
Sulfate de calcium.	2,85	1,30	—	1,52	1,53	1,64	1,75	1,11	3,20
Argile.....	1,47	2,54	1,32	1,04	1,28	1,13	2,27	—	1,08
Sable.....									

N° 1. Ciment de Portland de *White et Brother* analysé par *Michaëlis*.  
 N° 2. Ciment de Stettin analysé par *Michaëlis*. N° 3. Ciment de Wildau également analysé par *Michaëlis*. N° 4. Ciment de même origine. N° 5. Ci-

<sup>1</sup> *H. Frühling* (1870) prépare avec la calcédoine cuite un ciment particulier, le *ciment de calcédoine*, dont 1 volume mélangé avec 1 volume de chaux en pâte et 2 volumes de sable blanc fournit un crépissage blanc brillant semblable au marbre poli.

ment de la Poméranie occidentale analysé par le même. N° 6. Ciment de Stettin analysé par le même. N° 7. Ciment anglais analysé par *Hopfgartner*. N° 8. Ciment de la société minière et métallurgique de Bonn analysé par *Hopfgartner*. N° 9. Ciment de *Kraft* et *Saulich* de Perlmoos analysé par *Feichtinger*.

Si l'on compare ces analyses avec la composition du ciment de Portland anglais, on ne trouve que de très-petites différences, qui dans tous les cas ne peuvent avoir aucune influence. Les ciments de Portland allemands possèdent la même couleur que le ciment de Portland anglais, ils durcissent aussi promptement sous l'eau et la dureté qu'ils acquièrent ne le cède en rien à celle du ciment de Portland anglais durci. Examinées au microscope, les particules du ciment de Portland allemand offrent la structure lamelleuse et schisteuse semblable à celle que *V. Pettenkofer* a le premier découverte dans le ciment de Portland anglais. Comme ils ont été cuits, de même que le ciment de Portland, jusqu'à ce que l'argile commence à fondre, leurs particules ont une densité tout aussi grande que celle du ciment anglais. Relativement au mode de fabrication du ciment de Portland de Kufstein, *Feichtinger* donne les indications suivantes : dans les environs de Kufstein il se trouve un dépôt de marne d'une étendue telle, qu'avec une production annuelle de 30 millions de kilogr. il fournirait pendant 600 ans. Le ciment de Portland de Kufstein est une chaux hydraulique naturelle, ce qui le distingue des ciments de Portland anglais, qui ne sont que des chaux hydrauliques artificielles. C'est la première fois que dans les grands dépôts marneux des Alpes on a trouvé une marne fournissant par la calcination un produit aussi excellent que le ciment de Portland anglais, et l'on peut par suite admettre avec certitude que dans plusieurs autres localités on trouvera encore des marnes tout aussi convenables pour la préparation du ciment de Portland. Il n'est donc pas sans intérêt de connaître la composition de la marne, qui sert à la fabrication du ciment de Portland de Kufstein. Cette marne se compose des substances suivantes :

*Éléments solubles dans l'acide chlorhydrique.*

Carbonate de calcium.....	70,64
Carbonate de magnésium.....	1,02
Oxyde de fer.....	2,58
Alumine.....	2,86
Sulfate de calcium.....	0,34
Eau et substances organiques.....	0,79
Total.....	<u>78,23</u>

*Éléments insolubles dans l'acide chlorhydrique.*

Silice.....	15,92
Alumine.....	3,08
Oxyde de fer.....	1,40
Potasse.....	0,55
Soude.....	0,82
Total.....	<u>21,77</u>

La quantité de la partie insoluble dans l'acide chlorhydrique, qui constitue ce que l'on appelle argile, s'élève seulement à 21,77, 0/0, tandis que la plupart des marnes renferment une quantité d'argile beaucoup plus grande et en outre dans la pratique l'opinion prédominante consiste à admettre que les meilleures marnes sont celles dans lesquelles l'argile se trouve dans la proportion de 25 à 30 0/0. Cette marne se distingue encore des autres par la composition chimique de son argile; et comme on le sait, celle-ci exerce une influence capitale sur la qualité du ciment. Si l'on compare la composition chimique de l'argile de la marne de Kufstein avec l'argile du Medway, qui en Angleterre est employée pour la fabrication du ciment de Portland, on y trouve pour 100 parties de silice :

	Argile de la marne de Kufstein.	Argile du Medway.
Alumine.....	19,34	17,0
Oxyde de fer.....	8,79	21,6
Potasse.....	3,45	2,8
Soude.....	5,15	3,0
	36,73	44,4

Il résulte de là que dans l'argile de la marne de Kufstein la silice est déjà combinée avec une quantité considérable de bases; la proportion de ces dernières n'est que de quelques centièmes environ inférieure à celle de l'argile du Medway, mais elle est toujours plus grande que celle que l'on trouve d'ordinaire dans les marnes. C'est pourquoi l'argile de la marne de Kufstein a aussi la propriété de fondre facilement au feu, elle peut être facilement désagrégée. La faible teneur en magnésie du ciment de Portland de Kufstein exerce aussi de l'influence sur sa bonne qualité, et l'opinion fréquemment émise, qu'une grande richesse en magnésie ne peut avoir qu'une action nuisible, trouve ici sa confirmation. Toutes les chaux hydrauliques de bonne qualité ne contiennent que peu de magnésie. Si en outre on compare la composition centésimale du ciment de Portland de Kufstein avec celle de la marne, avec laquelle il a été préparé, on trouve que la quantité de l'acide sulfurique (ou sulfate de calcium) a augmenté dans la roche calcinée, augmentation produite par le combustible employé, le lignite, qui contient du fer sulfuré.

Comme appendice au ciment nous citerons le *concrete* (pierre artificielle) des Anglais, nom sous lequel on distingue un mortier résistant bien à l'eau, mais qui n'atteint jamais la solidité du ciment mélangé avec du sable. Il consiste en un mélange de mortier ordinaire avec des pierres, du gravier, qu'on laisse se solidifier dans des moules perdus ou garnissages en bois (murs coulés), dans des moules persistants consistant en maçonneries de briques ou de pierres de taille (murs à revêtement). On emploie ordinairement pour la fabrication du *concrete* de la chaux maigre argilifère, que l'on mélange avec deux ou trois volumes de sable fin et grossier.

Mais, d'après *Pasley*, on obtient un meilleur produit avec 1 volume de chaux fraîchement cuite et cassée en morceaux pas plus gros que le poing, 3 volumes  $1/2$  de sable de rivière fin et 1 volume  $1/2$  d'eau, que l'on mélange rapidement et que l'on bat. Cependant les maçons ne suivent pas la première indication, parce que le mélange sec se mêle mieux avec l'eau et se durcit plus fortement et plus lentement. Le mortier a acquis en quelques heures une dureté suffisante pour que l'on puisse construire immédiatement, sur une fondation de *concrete*, même les murs les plus lourds. Les fondations de grands édifices ont été bâties à Londres dans un sol marécageux sur des couches de *concrete* épaisses de 1m.30 à 2 mètres à l'exemple de *Smirke*, qui a été conduit à l'emploi de chaux non éteinte pour la préparation du *concrete*.

**Durcissement du mortier hydraulique.** — La *solidification* et le *durcissement du mortier hydraulique* ont été souvent l'objet de recherches étendues. Dans le passage à l'état solide on peut, et cela est important pour la pratique, distinguer deux périodes : il y a d'abord la *solidification* simple dans laquelle la masse gâchée cesse d'être liquide, mais peut encore être très-facilement rayée avec l'ongle ; vient ensuite, ce qui dure beaucoup plus longtemps, le *durcissement* lui-même, c'est-à-dire la pétrification par l'intermédiaire ou l'action continue de l'eau.

Les réactions chimiques qui se produisent lors du durcissement du mortier hydraulique ont été étudiées par *v. Fuchs*, *v. Pettenkofer*, *Winkler*, *Feichtinger*, *Heldt*, *Lieven*, *Schulatschenko*, *Ad. Remelé*, *Heeren*, *W. Michaëlis*, *v. Schamaisch-Coralath* et d'autres. D'après quelques auteurs on divise les mortiers hydrauliques en deux classes, suivent les réactions chimiques qui se passent lors de la solidification sous l'eau, et les différentes combinaisons contenues dans le mortier non durci.

La *première classe*, que l'on désigne sous le nom de *ciments romains*, comprend les mélanges de chaux caustique avec la pouzzolane, le trass, le santorin, la poudre de briques (les ciments proprement dits), et ces mortiers hydrauliques que l'on obtient en calcinant de la chaux hydraulique et de la marne. Tous ces ciments fraîchement préparés contiennent de la chaux caustique. La *deuxième classe* est formée par les *ciments de Portland*, qui à l'état frais ne renferment pas de chaux caustique. L'explication des réactions qui se produisent lors du durcissement d'un *ciment romain* a été donnée par *v. Fuchs*, qui le premier a découvert que c'est à la combinaison de chaux avec l'acide silicique que le mortier hydraulique doit ses propriétés caractéristiques. Il a trouvé que de tous les mortiers hydrauliques on peut à l'aide des acides séparer de la silice à l'état gélatineux. La même chose a lieu pour les combinaisons chimiques de l'acide silicique et de la chaux. Des silicates, qui par eux-mêmes ne donnent pas un précipité de silice gélatineuse avec l'acide chlorhydrique, acquièrent cette propriété, s'ils sont pendant longtemps exposés sous l'eau à l'action de la chaux. Les alcalis ont une influence favorable sur la formation et le durcissement du mortier hydraulique. Ils sont utiles pour la formation du

mortier, parce qu'ils désagregent avec une facilité particulière la silice du quartz et des silicates non décomposables par les acides et qu'ils la font passer à l'état gélatineux. Relativement au durcissement ils agissent indirectement, parce qu'ils contiennent de la silice désagrégée et que peu à peu ils cèdent leur place à la chaux. Une dissolution de verre soluble abandonne même à froid son acide silicique à la chaux, et l'alcali devient libre. Les alcalis sont du reste entraînés par l'eau. *Kuhlmann*, qui s'est occupé de la chaux hydraulique et de la fabrication des pierres artificielles, avance que l'on pourrait transformer la chaux grasse en chaux hydraulique en la mélangeant intimement avec 10 à 12 0/0 d'un silicate alcalin ou en la traitant avec une dissolution de verre soluble. Si l'on résume toutes les expériences qui se rapportent au durcissement du ciment romain, ce durcissement s'explique par la formation d'une combinaison d'un silicate acide ou de silice désagrégée avec la chaux caustique, combinaison qui consiste en un silicate de calcium basique hydraté, dans lequel, paraît-il, la silice peut être en partie remplacée par de l'alumine et de l'oxyde de fer. Le durcissement n'est point une conséquence de l'hydratation d'un silicate produit lors de la calcination de la chaux hydraulique, car autrement des zéolithes déshydratées devraient également durcir sous l'eau, ce que l'expérience ne confirme pas. Outre l'hydrosilicate il se produit toujours une quantité plus ou moins grande de carbonate de calcium, dont la formation ne semble pas être indispensable pour le durcissement du mortier hydraulique.

*Winkler* et *Feichtinger* ont cherché à expliquer, mais dans un sens différent, le mode de durcissement du ciment de Portland. D'après le premier, les réactions chimiques, qui avec le concours de l'eau produisent le durcissement, consistent dans le dédoublement d'un silicate de composition exactement déterminée en chaux libre et en ces combinaisons entre la silice et le calcium, et l'aluminium et le calcium, qui peuvent être produites par voie humide entre les corps indiqués. La chaux séparée s'unit à l'acide carbonique de l'air pour former du carbonate de calcium. Un ciment de Portland durci contient par conséquent les mêmes combinaisons qu'un ciment romain durci; mais ces combinaisons se forment sous l'influence de l'eau d'une manière opposée. Leur insolubilité dans l'eau et leur contact intime pendant leur formation graduelle font que la poudre primitive se transforme peu à peu en une masse cohérente. Il semble résulter des expériences de *Winkler* que dans le ciment de Portland l'acide silicique peut être remplacé par de la magnésie et de l'oxyde de fer. L'alumine ne diminue pas le degré du durcissement, mais elle rend le ciment moins propre à résister à l'action de l'acide carbonique. Pendant le durcissement du ciment de Portland, de la chaux est continuellement séparée par l'action de l'eau, jusqu'à ce qu'il se produise, comme résultat final de l'action de l'eau sur le ciment de Portland, les combinaisons  $\text{Ca}^3\text{Si}^3\text{O}^9$  et  $\text{CaAl}^2\text{O}^4$ . La dernière combinaison est décomposée par l'acide carbonique, mais on doit admettre qu'elle existe dans le ciment de Portland, tant que ce-

lui-ci renferme encore de l'hydrate de chaux. *G. Feichtinger* est d'un autre avis que *Winkler* relativement à la théorie du durcissement du ciment de Portland. D'après ses expériences le durcissement de tous les mortiers hydrauliques reposerait sur une combinaison chimique entre le calcium et la silice et entre le calcium et les silicates formés. Dans toutes les chaux hydrauliques il y a de la chaux libre. L'expérience suivante parle en faveur de cette opinion. Si l'on délaye du ciment de Portland avec une dissolution extrêmement concentrée de carbonate d'ammonium et si l'on abandonne le mélange à lui-même pendant longtemps en le brassant fréquemment, le durcissement n'a pas lieu, et une grande partie de la chaux est transformée en carbonate de calcium. Si ensuite on enlève par des lavages le carbonate d'ammonium en excès, si on dessèche le ciment de Portland ainsi traité et si on le gâche avec de l'eau pure de manière à former un mortier, il ne durcit pas ; mais si on y ajoute un peu d'hydrate de chaux, il durcit comme du mortier frais. On obtient le même résultat en mettant le ciment de Portland en contact avec l'acide carbonique gazeux au lieu de le mélanger avec du carbonate d'ammonium. Dans ce but du ciment de Portland fut délayé avec de l'eau, puis introduit dans un vase cylindrique à parois élevées, et ensuite on fit pendant 1 ou 2 heures passer un courant d'acide carbonique à travers la masse, que l'on eut soin de brasser fréquemment ; une grande partie du calcium fut ainsi transformée en carbonate de calcium (la quantité de carbonate de calcium s'éleva souvent jusqu'à 27 0/0). Du ciment de Portland ainsi traité, desséché et gâché avec de l'eau ne se durcissait jamais ; mais aussitôt qu'on y ajoutait de l'hydrate de chaux, il se durcissait comme du mortier frais. Par conséquent, si l'opinion de *Winkler* était exacte, les ciments de Portland ainsi traités ne devraient plus durcir après addition d'hydrate de chaux. Mais ces expériences montrent que dans les ciments de Portland il y a également des silicates ou de la silice libre ; en outre que ces mêmes ciments contiennent et doivent aussi contenir de la chaux libre, et qu'enfin le durcissement des ciments de Portland repose sur les mêmes réactions chimiques que celui des autres ciments désignés par *Winkler* sous le nom de ciments romains. Les ciments de Portland ne sont pas cuits jusqu'à vitrification, c'est-à-dire jusqu'à combinaison complète des métaux alcalins et terreux et par conséquent du calcium avec la silice. Un ciment de Portland chauffé jusqu'à ce point serait une matière tout à fait impossible à employer. Les ciments de Portland ne sont cuits que jusqu'à commencement de fusion de l'argile qu'ils renferment.

#### PLATRE ET CUISSON DU PLATRE.

**Gypse ou pierre à plâtre.** — Le gypse ou pierre à plâtre (*chaux sulfatée*) est du sulfate de calcium hydraté, qui, d'après la formule  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , se compose pour 100 parties de

Chaux.....		32,56
Acide sulfurique.....	{ Soufre..... 18,60 Oxygène..... 27,91 }	46,51
Eau.....		20,93
		<hr/> 100,00

Il fait partie des corps minéraux les plus répandus et il forme, soit seul, soit avec l'*anhydrite* (karsténite,  $\text{CaSO}_4$ ) des couches et des amas et même quelquefois des masses entières de terrains. Les couches et les amas de gypse appartiennent surtout aux terrains secondaires et à certaines formations tertiaires.

On distingue les espèces suivantes de gypse : 1° le *gypse spathique* (sélénite, gypse lamelleux, chaux sulfatée lamelleuse, gypse en fer de lance), nom sous lequel on comprend aussi bien le gypse en cristaux bien formés que le gypse cristallin lamelleux ; 2° le *gypse fibreux* (chaux sulfatée fibreuse), gypse formé de fibres cristallines soyeuses ; 3° le *gypse niviforme* (chaux sulfatée niviforme), gypse en petites écailles cristallines ; 4° le *gypse grenu* (chaux sulfatée saccharoïde) à texture cristalline plus ou moins finement granuleuse, dont les variétés les plus pures portent le nom d'*albâtre* ; 5° le *gypse compacte* (chaux sulfatée compacte), masses denses, transparentes, à cassure esquilleuse ; 6° le *gypse terreux* (chaux sulfatée terreuse).

**Propriétés du gypse.** — Le gypse se dissout dans 445 parties d'eau à 14° cent. et dans 420 parties à 20°, 5 cent. ; la solubilité du gypse est augmentée par la présence du sel ammoniac. La manière dont se comporte le gypse sous l'influence de la chaleur est importante à connaître. D'après *Graham*, le gypse chauffé dans le vide jusqu'à 100° en présence de l'acide sulfurique perdrait la moitié de son eau et se transformerait en la combinaison  $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (avec 12,8 0/0 d'eau), qui ne durcit pas avec l'eau, mais *Zeidler* a démontré que cette assertion était erronée. Chauffé pendant longtemps à 90°, il perd plus de 13 0/0 d'eau et à une température plus élevée le reste de l'eau se dégage, ce qui, d'après les recherches approfondies de *Zeidler* (1866), n'a lieu que lorsqu'on élève la température à 170°. Lorsqu'on chauffe le gypse au contact de l'air, il se comporte d'une manière différente ; il commence à perdre de l'eau seulement un peu au-dessus de 100° et ce liquide se dégage complètement au-dessous de 132°. Le gypse privé de la majeure partie de son eau porte le nom de *plâtre* ; il a la propriété de reprendre les deux molécules d'eau qu'il a perdues par la cuisson et de se solidifier <sup>1</sup>. C'est sur cette propriété que repose l'emploi du plâtre pour le moulage et comme mortier. Le plâtre chauffé au-dessus de 204° est *trop cuit*, c'est-à-dire qu'il a perdu la propriété de former une pâte qui durcit, lorsque à l'état de poudre on la gâche avec de l'eau.

<sup>1</sup> D'après *Zeidler*, le plâtre de l'industrie, tel qu'il est employé pour la fabrication du stuc et pour le moulage, n'est pas du gypse *anhydre*, mais du gypse avec 1/4 (= 5,27 0/0) de sa teneur naturelle en eau.



Cette particularité peut bien tenir à ce que sous l'influence du chauffage trop fort les molécules du gypse sont disposées autrement et à ce que le gypse s'est alors transformé en anhydrite, qui est également dépourvue de la propriété de durcir avec l'eau.

Une des molécules d'eau du gypse est de l'eau saline, aussi peut-elle être remplacée par un sel; ce fait explique pourquoi la poudre de plâtre cru durcit, lorsqu'au lieu de la gâcher avec de l'eau, on la mélange avec la solution du sulfate de potassium, du carbonate de potassium, etc. Le durcissement a lieu plus rapidement qu'avec le plâtre cuit et l'eau pure; avec le bitartrate de potassium, la solidification a lieu immédiatement. La masse solidifiée ressemble, en ce qui concerne la dureté et l'aspect, au plâtre durci à la manière ordinaire. Lorsqu'on emploie du sulfate de potassium, il se forme un sel double de la formule  $K^2SO^4 + CuSO^4 + H^2O$ , tandis que le produit obtenu avec le bitartrate de potassium n'est qu'un mélange de cristaux de bitartrate de potassium et de gypse. Le chlorate et le nitrate de potassium, ainsi que les sels de soude, ne produisent pas le durcissement du gypse. Si l'on pulvérise du gypse durci de cette manière, et si on le mélange de nouveau avec une dissolution de carbonate ou de nitrate de potassium, il se solidifie de nouveau. Il est probable que l'on pourra utiliser cette propriété du gypse dans les cas où l'on est obligé d'employer du plâtre vieux ne durcissant pas bien ou même du plâtre trop peu cuit, et, dans ce but, mélanger le plâtre avec une dissolution de carbonate de potassium, au lieu de le gâcher avec de l'eau.

**Cuisson du plâtre.** — La cuisson que l'on fait subir au gypse ou la *cuisson du plâtre* a pour but de déshydrater complètement cette substance à l'aide de la chaleur. Tous les perfectionnements apportés dans ces derniers temps dans la cuisson du plâtre reposent sur cette observation, que la dureté relative du plâtre cuit et moulé est en raison directe de la dureté du gypse avant la cuisson. Les pierres à plâtre compactes fournissent par conséquent du plâtre dur et compacte, tandis que les pierres molles et légères ne donnent que du plâtre mou.

Dans les expériences exécutées en grand par *Payen*, sur la cuisson du plâtre, ce chimiste est arrivé aux résultats suivants : *a.* La température la plus basse à laquelle le plâtre peut être cuit encore avantageusement, mais cependant beaucoup plus lentement, est celle de 80° cent.; *b.* une température de 110 à 120° est suffisante pour lui enlever toute son eau et le cuire complètement dans le sens technique; *c.* afin de rendre la cuisson uniforme pour toutes les particules de la substance, il est convenable d'employer le gypse en poudre ou en petits morceaux. Dans tous les cas, on a pour but d'obtenir un produit tout à fait homogène, et non un mélange de plâtre mal cuit avec du plâtre bien cuit ou trop cuit. Il reste à savoir, par conséquent, s'il est plus convenable de cuire le plâtre pulvérisé ou en morceaux; dans ce dernier cas de grandes quantités de combustible sont nécessaires. Pour la volatilisation complète de l'eau de cristallisation, une température de 110 à 120° est tout à fait suffisante, mais il faut alors que

le plâtre soit à l'état pulvérulent et qu'il soit étendu en couches de 6 à 8 centimètres d'épaisseur; en outre, la surface du plâtre à cuire doit être fréquemment renouvelée par le brassage. C'est pourquoi on s'est servi avec beaucoup d'avantage pour la cuisson du plâtre de la chaleur de la voûte des fours à réverbère ou des fours à carbonisation, dont la chaleur rayonnante peut être élevée jusqu'à 120°, sans augmenter l'emploi du combustible. Si l'on ne veut cuire que de petites quantités de plâtre, on met la substance finement moulue dans une chaudière de fer que l'on chauffe sur un petit feu de charbon, et l'on brasse jusqu'à ce que le mouvement ondulatoire de la surface ait cessé, et jusqu'à ce qu'une plaque de verre maintenue au-dessus du plâtre ne se couvre plus de vapeurs aqueuses.

**Fours à plâtre.** — En grand, on cuit le plâtre dans des *fours à plâtre*; il est à remarquer que généralement, dans cette opération, on ne peut pas, comme dans la cuisson de la chaux, disposer par couches alternatives la pierre à plâtre à cuire et le combustible, parce que autrement le plâtre serait réduit à sa surface en sulfure de calcium ( $\text{Ca SO}^4 + 4\text{C} = \text{CaS} + 4\text{CO}$ ).

La figure 226 montre une forme de four à plâtre très-simple, mais

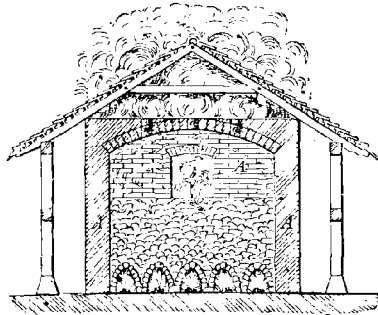


Fig. 226.

très-employée; ce four se compose de quatre murs épais A, qui supérieurement soutiennent une voûte percée de plusieurs trous *a, a*. Dans deux murs opposés se trouvent les embrasures de chauffe servant pour l'entretien du feu. Dans le four lui-même, on construit de petites voûtes avec les pierres à plâtre les plus grosses, on met par-dessus le reste du plâtre et on entretient dans les embrasures un petit feu de bois de houleau, *b* est une ouverture pour charger et décharger le four; elle est fermée pendant la cuisson. Le four à plâtre de *Scanegatty* (fig. 227) offre une disposition très-convenable. L'intérieur est, à une hauteur de 1 pied au-dessus du sol, divisé en deux moitiés inégales par la voûte P, P. Le plâtre à cuire est introduit dans le compartiment inférieur, aussi bien par la porte G que par l'ouverture H : ce compartiment est muni d'un certain

nombre d'orifices communiquant avec l'air extérieur. Le compartiment inférieur est en communication avec le foyer E placé devant le four. Le carneau C vient se terminer dans le cendrier au-dessus de la grille A, sur laquelle se trouve un feu de houille. La flamme arrive par X au-dessous

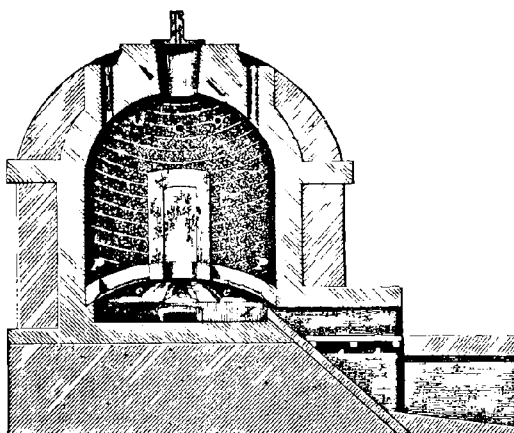


Fig. 227.

de la voûte P, percée de trous, et entre dans le four par les ouvertures c, c, c. Les vapeurs aqueuses qui se dégagent s'échappent par les ouvertures qui se trouvent dans la partie supérieure de la voûte. Un four de ce genre contient environ 54 mètres cubes de plâtre. Comme dans ce four la cuisson du plâtre est plutôt effectuée par l'air chaud que par la flamme, on peut facilement éviter une cuisson trop forte.

Le four à plâtre inventé dans ces derniers temps par *Dumesnil* est con-

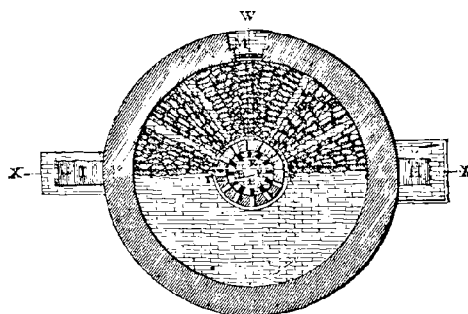


Fig. 228.

struit d'une manière analogue à celui de *Scanegatti*, mais il offre avec ce dernier des différences essentielles (la figure 228 en représente la coupe ho-

horizontale au-dessus de la sole du laboratoire, et la figure 229 la coupe verticale). Il se compose d'une partie inférieure qui contient le foyer, et d'un laboratoire situé au-dessus. La première s'étend au-dessous du sol, et se compose du cendrier A avec sa porte B, de la grille C et du foyer D, auquel conduit un canal H. Le foyer est fermé en dessus par une voûte. Latéralement, à la partie inférieure de la voûte, se trouvent douze canaux E, qui partant du foyer s'élèvent en se recourbant, et conduisent l'air chaud dans le laboratoire. I est une excavation dans laquelle le chauffeur descend par l'escalier *gh*, lorsqu'il veut pénétrer dans le cendrier. Le laboratoire a pour base la maçonnerie J en briques réfractaires. Sa paroi latérale K, cylindrique intérieurement, légèrement conique extérieurement, est formée de deux couches de briques et revêtue extérieurement avec du plâtre. Elle est limitée en haut par la voûte L, qui

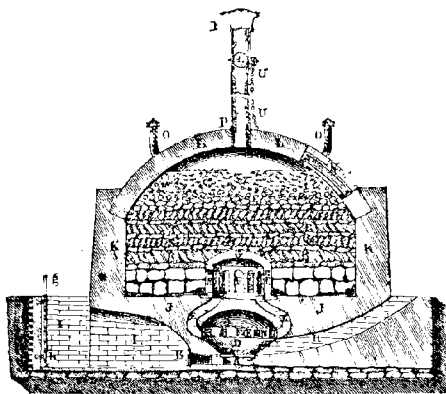


Fig. 229.

porte dans son milieu la cheminée en tôle PP. Cette cheminée est munie d'une clef qui peut être manœuvrée au moyen d'une chaîne UU. En outre, autour de la cheminée sont disposés symétriquement quatre petits tuyaux O, que l'on peut fermer au moyen d'un couvercle. Ces tuyaux servent pour rendre la température uniforme dans les différentes parties du four. Dans la paroi du laboratoire sont pratiquées vis-à-vis l'une de l'autre deux ouvertures : l'une M, dans la paroi latérale, qui sert pour l'enfournement des couches inférieures de plâtre, ainsi que pour vider le four, et une autre N, qui est destinée à l'introduction des couches supérieures. M peut être fermée par une plaque de fonte munie extérieurement d'une couverture de briques et N par une porte en tôle forte. Une partie très-importante pour arriver à cuire uniformément le gypse dans toute l'étendue du laboratoire se trouve sur la sole de celui-ci, au-dessus des orifices des canaux E; c'est un tambour cylindrique en argile cuite, ayant intérieurement 1 mètre de diamètre, qui est fermé par en haut par

la coupole G, et qui est muni latéralement de douze ouvertures F de 70 centimètres de haut, par lesquelles passe l'air chaud pour se tamiser dans la masse du plâtre. Pour que la chaleur se distribue uniformément dans le laboratoire, le plâtre à cuire doit y être disposé d'une manière convenable. On dispose les morceaux en séries allant du tambour vers la paroi du laboratoire, et de telle sorte qu'ils soient placés de champ et qu'il reste entre eux des intervalles déterminés. Devant les ouvertures F, on laisse des intervalles plus larges. On fait la deuxième couche avec des morceaux de plâtre que l'on pose aussi de champ transversalement, et au-dessus des séries de la première couche. Au-dessus de la deuxième couche, on en fait une troisième semblable à la première, seulement on évite de faire correspondre verticalement les intervalles de cette couche avec ceux de la première. On continue à charger de cette manière. Ensuite on remplit également l'espace jusque-là laissé libre près de la porte M, et l'on ferme cette porte. On termine le chargement par l'ouverture N, en disposant les morceaux de plâtre par couches, à une certaine distance les uns des autres, et en réservant toujours les plus petits pour la partie supérieure. Lorsque le chargement est terminé, on met le feu en activité. Pendant les quatre premières heures on entretient le feu doucement; pendant les huit heures suivantes on l'augmente. Au bout de 12 heures on cesse de chauffer; on ferme ensuite toutes les ouvertures et, en même temps, on répand sur la partie supérieure de la masse de plâtre 5 ou 6 mètres cubes de plâtre cru en poudre grossière. On ralentit ainsi beaucoup le tirage dans le four, et, sous l'influence de la chaleur existante, la poudre de plâtre cuit également. Lorsque le four a été abandonné au refroidissement pendant 12 heures, on commence à en retirer le plâtre cuit.

**Pulvérisation du plâtre.** — Aussitôt que le plâtre est cuit, on le pulvérise, s'il n'a pas été soumis à la cuisson à l'état pulvérulent. La pulvérisation n'offre aucune difficulté, parce que le plâtre est si mou et si friable, qu'il est presque possible de l'écraser entre les doigts. En petit, on écrase le plâtre avec des maillets de bois et ensuite on le tamise. En grand, l'opération s'effectue dans un moulin à pilons, ou dans un moulin à cylindres, ou bien dans un moulin ordinaire avec meules horizontales, qui est disposé comme un moulin à farine, mais qui toutefois n'a pas de blutoir; le plâtre moulu tombe immédiatement du fond de l'archure qui entoure les meules dans des tonneaux placés par dessous. Après la pulvérisation ou le tamisage, on tasse le plâtre dans des tonneaux secs et on les conserve à l'abri de l'humidité.

**Usages du plâtre.** — Le plâtre est employé de diverses manières. Le plâtre cru sert quelquefois en morceaux comme  *Pierre à bâtir* ; cependant comme le plâtre n'est que  *difficilement soluble*  dans l'eau, mais  *pas insoluble* , avec le temps il se dissout sous l'influence de la pluie et surtout de l'humidité. Aussi cette application du plâtre est-elle avec raison défendue par l'autorité. Le gypse compacte à grains fins, surtout le blanc,

est employé pour confectionner des objets sculptés, des objets tournés et polis et des motifs d'ornements pour la décoration des édifices. A Florence on fait avec l'albâtre de Volterra des vases d'une grande beauté. La même matière sert pour la fabrication des perles romaines. On fait aussi avec la variété fibreuse du gypse des colliers, des pendants d'oreilles et des bracelets, en cherchant à augmenter son éclat chatoyant par la taille convexe. On emploie quelquefois le gypse fibreux pour faire du sable à poudrer, le gypse spathique pour polir et pour nettoyer les objets d'argent. Le gypse en poudre fine sert aussi pour la préparation des couleurs de pastel et de certaines pâtes de porcelaine. Le plâtre cru est en outre employé pour transformer le carbonate d'ammonium en sulfate. Le gypse contient 46,5 0/0 d'acide sulfurique et 18,6 0/0 de soufre ; on a cherché à isoler ces deux corps du gypse (voyez pages 243 et 368). Le plâtre, aussi bien à l'état cru qu'à l'état cuit, est l'objet d'une application très-importante en agriculture ; il sert comme engrais principalement pour les prairies, le trèfle et les autres plantes fourragères et les légumineuses.

On admettait autrefois que l'action favorable du plâtre sur la végétation tenait à ce que cette substance absorbait l'ammoniaque, qui dans un sol non plâtré se volatiliserait. Le carbonate d'ammonium, qui se dégage pendant la décomposition putride, ainsi que celui qui est contenu dans l'atmosphère, seraient fixés et au contact du gypse ils se décomposeraient en donnant naissance à du sulfate d'ammonium et à du bicarbonate de calcium. Cette explication de l'action du plâtrage n'est pas suffisante. Les recherches de *W. Mayer* ont montré que le sol arable, par l'intermédiaire de son argile, de son oxyde de fer, etc., fixe l'ammoniaque beaucoup mieux et en plus grande quantité que le plâtre. On considère comme suffisante une dose de 250 kilogr. pour le plâtrage d'un acre anglais ; en supposant que tout le plâtre soit utilisé et serve à la fixation du carbonate d'ammonium, il ne pourrait pas cependant fixer plus de 135 kilogr. de ce sel ; tandis que les expériences de *Mayer* montrent qu'il y a dans une espèce de terre de la Havanne 11,350 kilogr. d'ammoniaque fixée, et dans un sol calcaire de *Schleissheim*, près de Munich, 1,900 kilogr. Il résulte des nouvelles recherches de *V. Liebig* (1863) que le plâtre favorise la végétation parce qu'il abandonne une partie de sa chaux et qu'il prend en échange de la magnésie et de la potasse ; le plâtre facilite la diffusion de ces corps dans le sol. En outre il faut se rappeler que la poudre de plâtre, même celle du plâtre cru, mise en contact avec des dissolutions de certains sels de potasse, se prend en une masse dans laquelle le potassium est contenu sous une forme difficilement soluble (à l'état de sel double, d'après *Schott*), et cette propriété du plâtre ne saurait être prise en trop grande considération pour l'établissement d'une théorie du plâtrage.

**Moulages en plâtre.** — L'emploi du plâtre cuit pour *mouler* et pour *prendre des empreintes*, dans le but d'imiter et de multiplier des objets,

est une très-jolie application de ce corps. On se sert dans ce but d'une bouillie claire composée de 1 partie de plâtre et de 2 parties et demie d'eau ; bien que le plâtre ne perde par la cuisson qu'environ 20 0/0 d'eau, il est cependant encore en état de donner une pâte dure avec 2 parties et demie d'eau, parce que le reste de l'eau est emprisonné entre les cristaux de gypse qui prennent naissance ( $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ). Le durcissement du plâtre bien cuit a lieu en 1 ou 2 minutes et avec un léger échauffement. Le *moulage en plâtre* est plus ou moins difficile suivant la forme des objets. Les moules employés sont fréquemment faits avec le plâtre lui-même et ils sont humectés avec de l'huile pour empêcher l'adhérence du plâtre que l'on y coule. Pour éviter l'incommodité des moules durs, on emploie aussi des moules élastiques en gélatine. On se sert souvent de moules de plâtre comme modèles pour le moulage du zinc et de la fonte ou pour la reproduction des objets par la galvanoplastie, ainsi que dans la fabrication de la porcelaine et de la faïence, etc. Entre autres usages, le plâtre coulé est aussi employé pour recouvrir le fond des tonneaux contenant de l'huile.

Pour retarder le durcissement du plâtre, on y ajoute de la gélatine, qui outre une dureté plus grande lui communique un certain degré de transparence et un aspect analogue à celui du marbre. Le plâtre ainsi mélangé est surtout employé pour la confection de motifs de décoration architecturale et il est connu sous le nom de *stuc*. Dans ce but le plâtre est gâché avec une dissolution de colle forte, à laquelle on a ajouté une petite quantité d'une solution de sulfate de zinc et il est dans cet état appliqué sur la maçonnerie. Après la dessiccation l'enduit est poli avec la pierre ponce. Sur la surface sèche on applique une nouvelle couche de plâtre, que l'on a gâché avec une solution de colle forte plus concentrée, on polit ensuite avec du tripoli et un tampon de toile la surface complètement sèche et on enduit celle-ci avec de l'huile d'olives. Pour avoir du stuc coloré, on gâche le plâtre avec des couleurs, comme du colcothar, du noir de fumée, de l'indigo, du minium, etc. ; pour imiter avec le stuc les marbres diversement colorés, on fait des galettes de stuc de couleurs différentes, on les place les unes sur les autres et l'on coupe ensuite la pile par tranches, que l'on applique sur la surface que doit recouvrir l'enduit. *Kuhlmann* recommande l'emploi d'une solution de manganate de potassium, avec laquelle on gâche le gypse, pour obtenir des pierres artificielles d'une très-belle couleur. Un mélange de plâtre fin et de gypse spathique donne avec une solution de colle forte un produit très-employé depuis quelque temps sous le nom de *scaliogla* (de l'italien *scaglia*, écaille) pour l'ornementation.

Le sulfate de calcium (notamment celui que l'on prépare artificiellement sous le nom d'*annaline* en précipitant une solution de chlorure de calcium par l'acide sulfurique) est aussi employé en grande quantité dans la fabrication du papier comme succédané minéral du chiffon (comme remplissage).

**Durcissement du plâtre.** — Le plâtre peut être *durci* de différentes manières. Une des plus anciennes méthodes consiste à gâcher le plâtre cuit avec des dissolutions de colle forte ou de gomme arabique et à plonger les objets moulés et desséchés dans ces dissolutions. Plus récemment on a proposé de plonger les objets de plâtre dans une dissolution de 600 grammes d'*alun* dans 3 litres d'eau, de les y laisser 15 ou 30 minutes, de les en retirer et de verser sur l'objet refroidi de la dissolution d'*alun*, de manière à ce qu'il soit recouvert d'une couche de cristaux ; on le laisse sécher, on le polit avec du papier sablé et enfin on lui donne le dernier poli avec un morceau de drap humide. Ce procédé a été ensuite simplifié de la manière suivante : on imbibe avec une solution d'*alun* les morceaux de plâtre tels qu'ils sortent du four, ou bien on gâche le plâtre cuit pulvérisé avec une solution d'*alun* et après la dessiccation on lui fait subir une nouvelle cuisson. Le plâtre aluné pulvérisé se solidifie aussi facilement que le plâtre ordinaire. Le produit n'acquiert toute sa dureté que lorsque au lieu d'eau on emploie une solution d'*alun* pour le gâcher. Les objets de plâtre préparés d'après ce procédé prennent après dessiccation complète la dureté et la transparence du marbre et de l'albâtre. La dureté n'est diminuée ni par l'eau froide ni par l'eau bouillante. Le plâtre durci à l'aide de l'*alun* se nomme *ciment anglais* ou *plâtre aluné*. Le *ciment de Paros* est du plâtre durci par le *borax* ; dans ce but on imbibe complètement les morceaux de plâtre cuit avec une dissolution de 1 partie de borax dans 9 parties d'eau, on les chauffe au rouge pendant six heures et on les pulvérise. On obtiendrait encore un meilleur résultat si on ajoutait à cette dissolution 1 partie de bitartrate de potassium et une quantité d'eau deux fois plus grande.

Le durcissement du plâtre avec une *solution de verre soluble* est d'une exécution difficile ; le plâtre broyé avec une solution de verre soluble se prend immédiatement en masse et pendant la dessiccation il se produit de nombreuses efflorescences de sulfate de potassium ou de sodium ; après la dessiccation la masse est à peine plus dure que le plâtre ordinaire. Des objets en plâtre ne peuvent pas par conséquent être imprégnés d'une solution de verre soluble pour être rendus plus durs, parce que la prise en masse de la couche superficielle du plâtre s'oppose à la pénétration du liquide. On obtient de meilleurs résultats avec l'anhydrite ou avec le plâtre très-cuit qui se comporte comme ce minéral. *Knauer* et *W. Knop* (1865) ont combiné le verre soluble de potassium avec le caséinate de potassium pour durcir le plâtre. Dans ces derniers temps on a aussi recommandé dans le même but l'*acide hydrofluosilicique* (libre ou sous forme de fluosiliciure de potassium). Le durcissement du gypse est retardé (d'après *C. Puscher*), si l'on ajoute à la poudre du plâtre cuit 2 ou 4 0/0 de poudre de racine de guimauve et si l'on réduit le mélange en pâte avec 40 0/0 d'eau.

Les méthodes, qui ont pour but de durcir le plâtre, non pas en y ajoutant un autre corps, mais en le traitant d'une manière particulière,



se distinguent essentiellement des précédentes. A ces méthodes appartient le procédé de *Fissot*, qui cependant ne convient que pour la transformation des blocs de gypse en pierres durcies artificiellement destinées aux constructions; d'après ce procédé, on donne au bloc de gypse brut la forme que l'on désire, on l'introduit dans un four, après la cuisson on le laisse refroidir et on le plonge ensuite dans l'eau pendant 1 demi-minute; lorsqu'il a été exposé à l'air pendant quelques secondes, on le plonge de nouveau dans l'eau pendant 1 ou 2 minutes; après ce traitement il acquiert à l'air une grande dureté. Ce procédé semble reposer sur une augmentation d'adhérence entre les molécules par cristallisation. Des objets de plâtre complètement achevés et secs imbibés avec de l'acide stéarique ou de la paraffine (d'après *Angerstein*), qu'il est convenable de dissoudre préalablement dans l'éther de pétrole, acquièrent un certain degré de transparence et se laissent bien polir par frottement, de manière à ressembler à l'écume de mer imbibée de circ. Comme ici il est indispensable que le plâtre soit tout à fait pur et comme d'ailleurs le procédé ne peut être employé que pour de petits objets, il vaut beaucoup mieux se servir de gypse spathique, que l'on préserve des impuretés qui pourraient le souiller pendant la cuisson. Pour donner à la pâte un aspect chaud, on communique à la paraffine ou à l'acide stéarique une coloration jaune rougeâtre faible en y ajoutant un peu de gomme-gutte et de sang-dragon.

FIN DU TOME PREMIER.



# TABLE ANALYTIQUE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS LE TOME PREMIER

## CHAPITRE PREMIER

### MÉTALLURGIE CHIMIQUE, ALLIAGES ET PRÉPARATIONS MÉTALLIQUES

(PAGES I A 199)

**Généralités**, 1. — Définition du mot métallurgie, 1. — Minerais, 2. — Préparation mécanique, 2. — Préparation préliminaire, 3. — Réduction, 4. — Mélange pour la fusion, 5. — Produits métallurgiques, 5. — Scories, 6.

**Fer**, 7. — Minerais de fer, 7. —  $\alpha$ . *Fer brut* ou *fonte*, 9. — Extraction du fer, 9. — Théorie de l'extraction, 9. — Haut-fourneau, 11. — Soufflerie, 12. — Marche de la fusion, 13. — Réactions chimiques de l'intérieur du haut-fourneau, 14. — Distribution de la température dans le haut-fourneau, 16. — Gaz du gueulard, 16. — Emploi des gaz du gueulard pour la préparation du sel ammoniac, 16. — Fer brut ou fonte, 17. — Fonte blanche, 17. — Fonte grise, 18. — Composition chimique de la fonte, 19. — Statistique de la production de la fonte, 20. — Moulage de la fonte en première et en seconde fusion, 20. — Cubilot et four à réverbère, 21. — Moules, 21. — Recuit, 23. — Fonte émaillée et tôle vitrifiée, 24. —  $\beta$ . *Fer ductile*, 24. — Affinage de la fonte, 24. — Affinage au charbon de bois, 25. — Affinage suédois, 27. — Puddlage, 27. — Théorie du puddlage, 29. — Emploi du gaz, 30. — Transformation du fer ductile en fer marchand à l'aide du laminoir, 31. — Fabrication de la tôle, 32. — Fabrication du fil de fer, 32. — Câbles de fils de fer, 33. — Propriétés du fer ductile, 33. —  $\gamma$ . *Acier*, 35. — Fabrication de l'acier, 36. — I. Acier d'affinage, 37. 1. Acier d'affinage au feu de charbon de bois, 37. 2. Acier d'affinage au four à réverbère (acier puddlé), 37. 3. Acier Bessemer, 37. 4. Acier d'Uchatius, et acier de Martin, 39. 5. Acier de Heaton, 40. — II. Acier de carburation ou acier cimenté, 40. — Acier corroyé, 42. — Acier fondu, 42. — III. Acier de fonte et de fer ductile 43. — Acier de Glisenti, 43. — Trempe en paquet, 43. — Propriétés de l'acier, 44. — Recuit de l'acier, 44. — Acier de tungstène, 45. — Acier damassé, 46. — Composition de l'acier, 45. — Gravure sur acier (sidéographie), 46. — État actuel de l'industrie de l'acier, 47. — Production de l'acier, 47.

**PRÉPARATIONS DE FER**, 48. — Sulfate de fer, 48. — Minium de fer, 50. — Prussiate jaune de potasse, 50; sa préparation avec des matières organiques azotées, du carbonate de potassium et du fer, 50; avec l'azote de l'air, 52; avec le cyanure de baryum, 53; avec le sulfure de carbone (d'après Gélis), 53; avec le sulfate d'ammonium (d'après H. Fleck), 53. — Prussiate rouge de potasse, 53. — Cyanure de potassium, 54. — Bleu de Berlin, 54. — Bleu de Turnbull, 56. — Bleu de Berlin préparé avec le gaz de houille, 56. — Bleu de Berlin soluble, 57.

**Cobalt**, 58. — Sufre, 58. — Smalt, 58. — Bleu de cobalt, 60. — Cœruleum, 60. — Vert de Rinnmann, 61. — Protoxyde de cobalt, 61. — Violet de cobalt, 61. — Tungstate de cobalt, 61. — Jaune de cobalt, 61. — Bronze de cobalt, 62.

**Nickel**, 62. — Minerais de nickel, 62. — Extraction du nickel, 63. — Fonte de concentration pour matte, 63, pour speiss, 64, pour cuivre noir, 65. — Préparation du nickel par voie sèche, 66, par voie humide, 63. — Nickel cubique, 68. — Propriétés du nickel, 68. — Production du nickel, 68.

**Cuivre**, 69. — Minerais de cuivre, 69. — Extraction du cuivre dans le fourneau à cuve, 71. — Raffinage, 73. — Liqutation, 74. — Réduction des minerais de cuivre dans le four à réverbère, 75. — Extraction du cuivre des minerais oxydés, 78. — Extraction du cuivre par voie humide, 79. — Cuivre de ciment, 79. — Cuivre réduit par un courant galvanique, 80. — Propriétés du cuivre, 80. — Production du cuivre, 81.

**ALLIAGES DU CUIVRE**, 82. — Bronze, 82 (métal des cloches, métal des canons, bronze statuaire, 82). — Laiton, 83 (tombac, or en feuilles, métal d'Aïch, métal de Sterro, métal des monnaies, 85). — Couleurs de bronze, 85. — Argentan, 86 (argent de Chine, argent du Pérou, alféniade, métal de Christophe, alpaka, tiers-argent, 86). — Monnaies de nickel, 86. — Amalgame de cuivre (mastic métallique), 87.

**PRÉPARATIONS DE CUIVRE**, 87. — Sulfate de cuivre, 87. — Vitriol double, 89. — Couleurs de cuivre, 89. — Vert de Brunswick, 89. — Vert de Brème, 90. — Vert de Casselmann, 92. — Vert minéral ou vert de Scheele, 92 (bleu minéral, bleu de montagne, cendres bleues artificielles, 93). — Bleu à l'huile, 93. — Vert de Schweinfurt, 93. — Stannate de cuivre (vert de Gentele), 95. — Vert-de-gris, 95.

**Plomb**, 96. — Minerais de plomb, 96. — Extraction du plomb par précipitation, 97; par grillage, 98. — Plomb d'œuvre, 99. — Révivification, 99. — Propriétés et usages du plomb, 100. — Fabrication du plomb de chasse, 101. — Alliages du plomb, 102.

**PRÉPARATIONS DE PLOMB**, 103. — Massicot, 103. — Litharge, 103. — Minium, 103. — Peroxyde de plomb, 104. — Minium oxydé, 194. — Acétate de plomb, 104. — Céruse, 105 (préparation d'après la méthode hollandaise, 105, d'après la méthode autrichienne, 105, d'après la méthode anglaise, 106, d'après la méthode française, 106, avec le sulfate de plomb, 108, avec le chlorure de plomb, 109. — Chlorure de plomb basique, 109. — Propriétés de la céruse, 110; falsifications de la céruse, 110; usages de la céruse, 111. — *Composés chromiques*, 111. — Fer chromé, 111. — Chromates de potassium 111. — Chromates de plomb, 114 (jaune de chrome, 114; rouge et orange de chrome, 115). — Oxyde de chrome, 115. — Vert de chrome. — Vert de Guignet, 116. — Alun de chrome, 116. — Chlorure de chrome, 116.

**Étain**, 116. — Minerais d'étain, 116. — Extraction de l'étain, 116. — Propriétés de l'étain, 118. — Usages de l'étain, 119. — Étamage, 120. — Moiré métallique, 120.

**PRÉPARATIONS D'ÉTAÏN**, 121. — Or mussif, 121. — Sel d'étain, 122. — Stannate de sodium, 122. — Bichlorure d'étain, 122. — Pinksalt, 122.

**Bismuth**, 113. — État naturel et extraction, 123. — Propriétés du bismuth, 124. — Usages du bismuth, 124. — Alliages du bismuth, 125.

**Zinc**, 125. — Minerais de zinc, 125. — Extraction du zinc dans des moufles, 126; dans des tubes, 127; dans des creusets, 128. — Réduction de la blende, 127. — Usages et production du zinc, 131.

**PRÉPARATIONS DE ZINC**. — Blanc de zinc, 131. — Sulfate de zinc, 132. — Chromate de zinc, 132. — Chlorure de zinc, 132. — Sel à souder, 133. — Oxychlorure de zinc, 133.

**Cadmium**, 133. — Alliage de Wood, 134. — Sulfure de cadmium, 134.

**Antimoine**, 134. — Minerais d'antimoine, 134. — Extraction du sulfure d'antimoine, 135. — Préparation de l'antimoine métallique par grillage, 136; avec le fer, 136. — Propriétés de l'antimoine, 136. — Noir de fer, 137. — Alliage des caractères, 137.

PRÉPARATIONS D'ANTIMOINE, 137. — Oxyde d'antimoine, 137. — Acide antimonique, 137. — Sulfure d'antimoine, 137. — Jaune de Naples, 138. — Cinabre d'antimoine, 138.

**Arsenic**, 138. — Acide arsénieux, 139. — Acide arsénique, 140. — Réalgar, 140. — Orpiment, 140. — Rusma, 141.

**Mercure**, 141. — État naturel, 141. — Extraction du mercure, du cinabre à Idria, 142; en Espagne, 143; en Bohême, 145; dans le Palatinat, 145. — Propriétés et usages du mercure, 146.

PRÉPARATIONS DE MERCURE, 147. — Bichlorure de mercure, 147. — Cinabre, 147. — Mercure fulminant, 148. — Capsules, 149.

**Platine**, 149. — Mine de platine, 149. — Extraction du platine d'après Wollaston, 151; d'après Deville et Debray, 152. — Propriétés du platine, 152. — Éponge de platine et noir de platine, 152. — Usages du platine, 152. — Alliages de platine, 153. — Chlorure de platine et d'étaile, 154.

**Argent**, 154. — Minerais d'argent, 154. — Extraction de l'argent par fusion, 155; par l'amalgamation européenne, 155; par l'amalgamation américaine, 158. — Extraction de l'argent d'après Augustin, 159; d'après Ziervogel, 159; d'après V. Hauer, 160; d'après Patera, 160; d'après Percy, 160; d'après Rivero et Gmelin, 160. — Extraction de l'argent par le plomb, 160. — Plomb d'œuvre argentifère, 161. — Désargentation du plomb d'œuvre par coupellation, 161; par pattinsonage, 162; au moyen du zinc, 163. — Affinage de l'argent, 164. — Production de l'argent, 164. — Argent chimiquement pur, 165. — Propriétés de l'argent, 165. — Alliages de l'argent, 166. — Nouveau titre monétaire, 166. — Essai de l'argent, 168; par coupellation, 168; par la méthode volumétrique, 168; par l'épreuve hydrostatique, 168. — Argenture, 169. — Coloration en noir de l'argent, 170. — Azotate d'argent, 170.

**Or**, 171. — Or de montagne et or de lavage, 171. — Analyse de l'or natif, 171. — Production de l'or, 171. — Extraction de l'or du sable par lavage, 172; par le mercure, 172; par amalgamation par le sodium, 172; par fusion, 172; par un traitement avec un alcali; 172; de l'or disséminé, 172. — Extraction de l'or par voie humide, 172. — Séparation de l'or, 173; par le sulfure d'antimoine, 173; par le soufre et la litharge, 173; par cémentation, 174; par inquantation, 174; par l'acide sulfurique ou affinage, 174. — Or chimiquement pur, 176. — Propriétés de l'or, 176. — Alliages de l'or, 177. — Mise en couleur de l'or, 178. — Essai de l'or, 178. — Usages de l'or, 179. — Dorure, 179; avec l'or en feuilles, 179; à froid, 179; par voie humide, 179; au feu, 179. — Pourpre de Cassius, 180. — Sel d'or, 181.

**Peroxyde de manganèse et préparations manganiques**, 181. — État naturel et usages du peroxyde de manganèse, 181. — Essai du peroxyde de manganèse, 182. — Permanganate de potassium, 184; son emploi comme désinfectant, 185.

**Aluminium**, 180; sa préparation avec le chlorure d'aluminium et de sodium, 186; avec la cryolithe, 187. — Propriétés de l'aluminium, 187. — Bronze d'aluminium, 188. — Usages de l'aluminium, 188.

**Magnésium**, 190. — Extraction et propriétés du magnésium, 190.

**Applications industrielles de l'électro-chimie**, 191. — Loi électrolytique, 192. — Galvanoplastie, 192. — Dorure et argenture galvaniques, 194. — Cuivrage, 195. — Zincage, 196. — Étamage, 197. — Aciérage, 197. — Gravure galvanique, 197. — Métallochromie, 197. — Électrotypie, 198. — Glyphographie, 198. — Galvanographie, 199.

## CHAPITRE II

### MATIÈRES BRUTES ET PRODUITS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE.

(PAGES 200 A 491)

**Sels de potasse**, 200. — Carbonate de potassium (potasse du commerce), 200. — Sources de la potasse, 200. — I. Préparation des sels de potasse avec les minéraux de Stassfurt, avec la carnallite notamment, 200 ; *a.* préparation du chlorure de potassium, 201 ; *b.* préparation du sulfate de potassium, 205 ; *c.* préparation du carbonate de potassium ou de la potasse minérale, 206. — II. Préparation des sels de potasse avec le feldspath, 207. — III. Extraction des sels de potasse de l'eau de la mer, 208. — IV. Extraction des sels de potasse de la cendre des végétaux, 209. — (Généralités sur la cendre de bois, 209 ; lixiviation de la cendre, 211 ; évaporation de la lessive brute, 212 ; calcination de la potasse brute, 212.) — Composition de la potasse du commerce, 214. — Préparation de la potasse avec les résidus de vins ou vinasses, 215. — V. Préparation de la potasse au moyen des vinasses de betteraves, 215. — (Cendre de mélasse, 216 ; traitement de la mélasse, 217 ; charbon de vinasse, 218 ; charbon de vinasse calciné ou salin, 219 ; raffinage du salin, 220 ; potasse de betteraves raffinée, 221.) — VI. Extraction de la potasse des varechs, 221. (Méthode par calcination, 222 ; méthode par carbonisation, 222 ; méthode par traitement des algues avec l'eau, 222.) — VII. Extraction de la potasse du suint, 225. — (Méthode de Maumené, 226 ; méthode de Havrez, 227.) — Préparation du carbonate de potassium purifié, 227. — Préparation de la potasse caustique, 228.

**Salpêtre**, 229. — Salpêtre naturel, 230. — Extraction du salpêtre, 231. — Raffinage du salpêtre brut, 235. — Préparation du salpêtre avec l'azotate de sodium. — Essai du salpêtre, 240. — Usages du salpêtre, 242. — Salpêtre du Chili ou azotate de sodium, 242. — Présence de l'iode dans le salpêtre du Chili, 244. — Production du salpêtre du Chili, 244.

**Acide azotique**, 244. — Préparation de l'acide azotique avec l'azotate de sodium et l'acide sulfurique, 244. — Blanchiment de l'acide azotique, 245. — Condensation de l'acide azotique, 246. — Autres méthodes de préparation de l'acide azotique, 248. — Densités de l'acide azotique, 249. — Acide azotique fumant, 251. — Usages de l'acide azotique, 251.

**Préparations explosives**, 252. — *a.* Poudre à tirer et principes chimiques de la pyrotechnie, 252. — Poudre à tirer, 252. — Matériaux de la fabrication de la poudre, 253. — Pulvérisation des matériaux par le procédé des tonnes, 255 ; par le procédé des meules, 256 ; par le procédé des pilons, 256. — Mélange et humectation des matériaux, 257. — Compression de la composition, 257. — Granulation à l'aide de cribles, 258 ; au moyen de la machine à grenier de Congrève, 258 ; par la méthode de Champy, 259. — Lissage de la poudre, 259. — Dessiccation de la poudre granulée, 260. — Époussetage de la poudre granulée, 260. — Propriétés de la poudre, 261. — Composition de la poudre, 262. — Produits de la combustion, 263. — Nouvelles poudres de mine, 265 (pyronone,

265 ; saxifragine, 265 ; poudre de Schultze, 265 ; lithofracteur, 265 ; haloxyline, 265 ; poudre de Callou, 265 ; huile détonante, 265 ; dynamite, 265 ; dualine, 265 ; poudre au picrate 265). — Essai de la poudre, 265. — Poudre blanche d'Augendre, 267 ; produits de sa combustion d'après Pohl, 268. — Principes chimiques de la pyrotechnie, 268 (Composition de salpêtre et de soufre, 270 ; composition grise, 270 ; mélanges de chlorate de potassium, 270 ; compositions incendiaires, 171 ; feux colorés, 172). — *b. Nitroglycérine*, 272. — Préparation de la nitroglycérine, 274. — Propriétés et conservation de la nitroglycérine. — Dynamite, 277. — Dualine, 178. — *c. Coton-poudre*, 278. — Préparation du coton-poudre ; propriétés, 279 ; applications du coton-poudre, 280. — Cjllodion, 282.

**Sel marin**, 281. — État naturel du sel marin, 284. — Extraction du sel marin de l'eau de la mer, 285 ; par évaporation dans les marais salants, 286 ; par réfrigération, 287 ; par évaporation à chaud, 287. — Sel gemme, 288. — Minéraux de Stassfurt, 289 (anhydrite, boracite, carnallite, kiésérite, sylvine, tachydrile, kainite, schœnites ou pikromérite, 290). — Extraction du sel gemme, 291. — Exploitation des eaux salées, 292. — Extraction du sel des eaux salées, 293. — Enrichissement des eaux salées, 293. — Évaporation des eaux salées, 296. — Dématuration du sel, 297. — Propriétés du sel marin, 297. — Usages du sel marin, 299. — Production du sel, 299.

**Fabrication de la soude**, 300. —  $\alpha$ . Soude native, 300 ; gisements, 300 ; mode de formation, 301. —  $\beta$ . Extraction de la soude des végétaux. —  $\gamma$ . Préparation de la soude par voie chimique, 302. — Procédé Leblanc, 303. — Production du sulfate de sodium, 303. — Transformation du sulfate de sodium en soude brute, 307. — Four à soude, 307. — Four à sole tournante, 308. — Lixiviation de la soude brute, 310. — Évaporation de la lessive, 317. — Sel de soude, 318. — Soude cristallisée, 321. — Théorie de la formation de la soude, 323. — Utilisation des résidus de soude, 324. — Régénération du soufre, 326 ;  $\alpha$ . Préparation de la lessive sulfurifère, 326 ;  $\beta$ . Décomposition de la lessive avec l'acide chlorhydrique, 327 ;  $\gamma$ . Préparation du soufre pur, 328. — Autres méthodes de fabrication de la soude, 330. — Soude caustique, 333. — Bicarbonate de sodium, 325. — Production de la soude, 337.

**Extraction de l'iode et du brome**, 337. — État naturel de l'iode, 337. — Extraction de l'iode du kelp, 337 ; du charbon de varech, 339 ; du salpêtre du Chili, 339. — Propriétés et usages de l'iode, 339. — Production de l'iode, 340. — Brome, 340. — Préparation, propriétés et usages du brome, 340. — Production du brome, 343.

**Soufre**, 343. — État naturel du soufre, 343. — Extraction du soufre volcanique par fusion, 344 ; par distillation, 345. — Raffinage du soufre, 346. — Appareil de Lamy, 346. — Soufre en canons, 347. — Fleurs de soufre, 347. — Extraction du soufre du fer sulfuré, 347 ; par grillage du cuivre sulfuré, 348 ; comme produit accessoire de la fabrication du gaz de houille, 349 ; des résidus de soude, 349 ; avec l'acide sulfureux et le charbon, 350. — Propriétés et usages du soufre, 350. — Production du soufre, 351.

**Acide sulfureux**, 352 ; sa préparation, 352 ; ses usages, 354. — Sulfite de calcium, 355. — Hyposulfite de sodium, 355.

**Fabrication de l'acide sulfurique**, 356. — Acide sulfurique fumant, 356 ; — sa préparation avec le sulfate de protoxyde de fer, 357 ; avec le sulfate de peroxyde de fer, 357 ; avec le bisulfate de sodium, 358 ; avec le sel de Glauber et l'acide borique, 358. — Acide sulfurique anglais, 358 ; théorie de sa formation, 358. — Combustion du soufre, 359. — Chambres de plomb, 359. — Production de l'acide sulfureux avec la pyrite de fer, 362. — Fourneau de Gerstenhöfer, 363. — Acide des chambres, 364 ; concentration de ce dernier dans des chaudières de plomb, 365 ; dans le platine, 365 ; siphon de Bréant, 366 ; concentration dans le verre, 367. — Préparation de l'acide sulfurique avec l'acide sulfureux et le chlore, 368 ; et l'acide azotique (sans chambres de plomb), 368 ; avec le gypse, 368. — Propriétés et usages de l'acide sulfurique, 369.

**Sulfure de carbone**, 371. — Préparation du sulfure de carbone, 371. — Propriétés et usages du sulfure de carbone, 373. — Chlorure de soufre.

**Acide chlorhydrique**, 374. — Propriétés et usages de l'acide chlorhydrique, 376. — Sulfate de sodium, 378; — sa préparation directe, 378; — méthode indirecte de Balard et Merle, 378; de Longmaid, 378; de De Luna et Clemm, 378. — Usages du sulfate de sodium, 379. — Bisulfate de sodium, 379.

**Chlorure de chaux et chlorures alcalins**, 379. — Du chlore en général, 379. — Préparation du chlorure de chaux, 380; avec le peroxyde de manganèse, 380; avec le chromate de calcium, 381, d'après Schlösing, 381; avec le bichlorure de cuivre, 382, avec le bichromate de chlorure de potassium, 382; avec le nitrate de sodium, 382; d'après Longmaid, d'après Omland, 383; d'après Maumené, 383. — Appareils pour le dégagement du chlore, 383. — Condensateur, 384. — Régénération du peroxyde de manganèse, 386. — Théorie de la formation du chlorure de chaux, 390. — Propriétés du chlorure de chaux, 391. — Chlorométrie d'après Gay-Lussac, 392; d'après Penot et Mohr, 393; d'après R. Wagner, 393. — Degrés chlorométriques, 394. — Chlorures alcalins, 394. — Hypochlorite d'aluminium, 395. — Hypochlorite de magnésium, 395. — Hypochlorite de zinc, 395. — Hypochlorite de baryum, 395. — Chlorate de potassium, 395. — Perchlorate de potassium, 397.

**Alcalimétrie**, 397; d'après Descroisilles, 398; d'après Gay-Lussac, 398; d'après Mohr, 399; d'après Fresenius et Will, 400; d'après Grüneberg, 402.

**Ammoniaque et sels ammoniacaux**, 403. — Sources de l'ammoniaque, 403. — Ammoniaque caustique, 403. — Propriétés et usages de l'ammoniaque, 404. — Préparation de l'ammoniaque, 406. — I. Sources minérales de l'ammoniaque, 408. — 1° Carbonate d'ammonium naturel, 408. — 2° Sulfate d'ammonium naturel, 408. — 3° Ammoniaque d'origine volcanique, 408. — 4° Ammoniaque comme produit accessoire de la préparation de la soude caustique, 408. — 5° Ammoniaque comme produit accessoire de la fabrication de l'acide sulfurique, 409. — 6° Ammoniaque préparée avec l'azote de l'air, 409. — 7° Ammoniaque extraite des combinaisons cyaniques, 409. — II. Sources organiques de l'ammoniaque, 410. — 8° Ammoniaque extraite de la houille, 410: —  $\alpha$  dans la préparation du gaz d'éclairage, 410;  $\beta$  dans la préparation du coke, 410;  $\gamma$  dans l'emploi de la houille comme combustible, 410. — Extraction de l'ammoniaque des eaux du gaz, 411. — Appareil de Mallet, 412; de Rose, 414; de Lunge, 415. — 9° Extraction de l'ammoniaque de l'urine putréfiée, 417. — Appareil de Figuera, 417. — 10° Ammoniaque extraite par distillation sèche des substances animales, 419. — 11° Ammoniaque des betteraves, 421. — Sels ammoniacaux importants au point de vue industriel, 421. — Sel ammoniac, 421. — Sulfate d'ammonium, 425. — Carbonate d'ammonium, 425. — Nitrate d'ammonium, 426.

**Fabrication des savons**, 427. — Substances grasses, 427. — (Huile de palme, 427. — Huile d'illipé ou de bassia, 428. — Beurre de Galam, 428. — Huile de carapa, 428. — Suif de vateria, 428. — Huile de coco, 429. — Suif, 429. — Graisse de porc, 430. — Huile d'olives, 430. — Huile de poisson, 431. — Autres huiles, 431. — Acide oléique, 431. — Colophane, 431.) — Lessive, 431. — Théorie de la formation du savon, 432. — Principales espèces de savons, 435. — Savon de suif allemand de première qualité, 435. — Savon d'huile d'olives, 437. — Savon d'acide oléique, 439. — Savon de suif et de résine, 440. — Savons de deuxième qualité, 441. — Savons mous, 443. — Savons d'os, 444. — Savon de silice, 444. — Savons de toilette, 445. — Usages et mode d'action des savons, 447. — Essai des savons, 448. — Savons insolubles, 449.

**Acide borique et borax**, 451. — Acide borique, 451. — État naturel, 451. — Théorie de la formation de l'acide borique, 452. — Extraction de l'acide borique, 453. — Propriétés et usages de l'acide borique, 457. — Borax, 457. — Sa préparation avec le



tinkal, 458 ; avec l'acide borique, 459. — Purification du borax, 460. — Préparation du borax avec la boronatrocalcite ou tiza, 462. — Borax octaédrique, 463. — Usages du borax, 464. — Diamant de bore, 465.

**Fabrication de l'alun, du sulfate d'aluminium et des aluminates, 466.** — État naturel de l'alun, 466. — Minerais d'alun, 467. — Préparation de l'alun avec l'alunite, 467 ; avec le schiste alumineux et la terre alumineuse, 468 (grillage de la terre alumineuse, 469 ; lixiviation de celle-ci, 469 ; évaporation de la lessive, 470 ; précipitation, 470 ; lavage et cristallisation, 471) ; avec l'argile, 472 (tourteaux d'alun, 472) ; avec la cryolithe, 472 ; avec la bauxite, 475 ; avec les scories des hauts-fourneaux, 475 ; avec le feldspath, 475. — Alun de potassium, 475. — Alun d'ammonium, 476. — Alun de sodium, 476. — Alun neutre ou cubique, 477. — Sulfate d'aluminium, 477. — Aluminate de sodium, 479. — Usages de l'alun et du sulfate d'aluminium, 481. — Acétate d'aluminium, 481.

**Outremer, 482.** — Outremer naturel, 482. — Outremer artificiel, 483. — Matières brutes de la préparation de l'outremer, 483. — Outremer au sel de Glauber, 485. — Outremer au carbonate de sodium, 488. — Outremer à la silice, 489. — Constitution de l'outremer, 489. — Propriétés et usages de l'outremer, 490.

## CHAPITRE III

### TECNOLOGIE DU VERRE, DES POTERIES, DU PLÂTRE, DE LA CHAUX, ET DES MORTIERS.

(PAGES 492 A 649)

**Fabrication du verre, 492.** — Généralités, 492. — Matières brutes de la fabrication du verre, 494. — Substances décolorantes, 496. — Croisil, 498. — Creusets, 498. — Fours à verre, 500. — Fours à régénérateurs de Siemens, 503. — Préparation préliminaire de la composition, 505. — Frittage, 506. — Fusion, 506. — Défauts du verre, 508. — Classification des verres, 509. — *Verre en tables*, 509. — Outils du verrier, 510. — Verre à boudines, 511. — Verre en manchons, 512. — Verre à glaces, 518. — Fabrication des glaces coulées ; 519 (Fusion et affinage, 519 ; coulage et recuit, 519 ; polissage, 522 ; étamage, 523). — Glaces argentées, 525 (procédé de Drayton, 524 ; de Liebig, 524 ; de Löwe, 525 ; de Petitjean, 525 ; de Böthe, 525). — Glaces platinées, 525. — Fabrication du *verre creux*, 525. — Bouteilles, tubes, ballons, cornues, etc., 525. — *Verre moulé*, 529. — *Verre soluble*, 530 (verre soluble de potassium, 530 ; verre soluble de sodium, 530 ; verre soluble double, 530 ; verre soluble fixateur, 531). — Stéréochromie, 533. — *Cristal*, 534 ; taille du cristal, 536. — Verre pour l'optique, 536. — Flintglass, 537. — Crown-glass, 537. — Strass, 540. — *Verre coloré et autres sortes de verres*, 541. — Peinture sur verre, 543. — *Émail*, 546. — Verre opale, 547. — Verre d'albâtre ou verre pâte de riz, 547. — Verre de cryolithe, 547. — Verre agate, 548. — Verre craquelé, 548. — Hématinon, 548. — Astralite, 548. — Aventurin, 548. — Verre incrusté, 549. — Verre filigrané, 550. — Verre réticulé, 550. — Millefiori, 550. — Perles de verre, 551. — Hyalographie, 554.

**Céramique ou fabrication des poteries, 555.** — Feldspath, 555. — Formation de l'argile, 555. — Terre à porcelaine, 556. — Propriétés de l'argile, 557. — Classification des argiles, 558 (argile réfractaire, 558 ; terre à potier, 559 ; terre à foulon, 560 ; marne,

560; argile limoneuse, 560). — Composition des kaolins, 561. — Classification des poteries, 561. — I. *Porcelaine dure*, 563. — (Pulvérisation et mélange des matériaux, 583; dessiccation de la pâte, 564; pétrissage et pourriture de la pâte, 565; façonnage, 566; séchage des objets, 569. — Glaçures, 569; glaçure de la porcelaine ou couverte, 570; mise en glaçure, 570; par immersion, 570; par saupoudration, 571; par arrosage, 571; par volatilisation, 571. — Lustres et flowing colours, 572. — Cazettes, 572. — Four à porcelaine, 573. — Défournement et triage de la porcelaine, 575. — Défauts de la pâte de la porcelaine et de la couverte, 575. — Peinture sur porcelaine, 576. — Décoration de la porcelaine, 578. — Litophanies, 579). — II. *Porcelaine tendre ou frittée*, 579 (porcelaine tendre française, 579; porcelaine tendre anglaise, 580; parian et carrara, 581). — III. *Poteries de grès ou grès-cérames*, 581 (grès blanc fin, 581; wedgwood, 582; grès commun, 582; fours à cuire le grès, 582; terralithe et sidérolithe, 585). — IV. *Faïence*, 586 (majoliques, 586; faïence fine, 587; faïence commune, 587; cuisson de la faïence, 587; glaçure, 588; décoration de la faïence, 588; flowing colours, 590; lustres, 590). — Vases étrusques, 591. — Pipes de terre, 591. — Vases réfrigérants ou alcarrazas, 592. — V. *Poterie commune*, 593. — Glaçure plombique, 594. — VI. *Fabrication des briques, des tuiles, des carreaux et des tuyaux*, 595. — (Terres cuites, 596; matériaux de la fabrication des briques, 596; travail préliminaire de l'argile, 597; moulage des briques, 599; machine à mouler les briques, 599. — Briques pressées. — Cuisson des briques dans des fours, 601; four annulaire de Hoffmann et de Licht, 607. — Briqueteries de campagne, 608. — Briques hollandaises, 609. — Tuiles et carreaux, 609. — Briques creuses, 610. — Briques légères, 612. — Briques réfractaires, 613. — Briques de Dina, 614. — Tuyaux d'argile et tuyaux de drainage, 614. — Creusets de fusion, 615. — Creusets de Hesse, 615. — Creusets de ciment, 615. — Creusets de chaux, 616. — Creusets de magnésie, 616. — Creusets de spinelle, 616. — Creusets de bauxite, 616.)

**Chaux et cuisson de la chaux**, 616. — État naturel de chaux, 616. — Cuisson de la chaux en meules, 618; dans des fours périodiques, 619; dans des fours à cuisson continue, 621; dans des fours à double emploi, 622. — Propriétés de la chaux, 622. — Extinction de la chaux, 623. — Usages de la chaux, 624.

**Mortiers**, 625. — *a.* Mortier aérien, 625; son durcissement, 626. — *b.* Mortier hydraulique, 627; chaux hydraulique, 627. — Ciments, 628. — Trassoité, 629. — Pouzzolanes, 629. — Santorin, 629. — Ciments artificiels, 630. — Ciment de Portland, 630. — Ciment allemand, 633. — Concrete, 636. — Solidification et durcissement du mortier hydraulique, 637.

**Plâtre et cuisson du plâtre**, 639. — État naturel du plâtre, 639. — Propriétés du plâtre, 640. — Cuisson du plâtre, 641. — Fours à cuire le plâtre ordinaires, 642; de scanegatt, 642; de Dumlesnil, 643. — Pulvérisation du plâtre, 645. — Usages du plâtre, 64. — Moulage en plâtre, 646. — Stuc, 647. — Scagliola, 647. — Annalinc, 647. — Durcissement du plâtre, 648. — Plâtre aluné, 648. — Ciment de Paros, 648.

FIN DE LA TABLE DU TOME PREMIER.

F. SAVY, LIBRAIRE-ÉDITEUR  
24, Rue Hautefeuille, PARIS

---

# ÉTUDES SUR LE VIN

SES MALADIES  
CAUSES QUI LES PROVOQUENT

PROCÉDÉS NOUVEAUX  
POUR LE CONSERVER ET POUR LE VIEILLIR

Par M. L. PASTEUR

Membre de l'Institut de France et de la Société royale de Londres

ÉTUDES COURONNÉES PAR LE COMITÉ CENTRAL AGRICOLE DE SOLOONNE ET PAR LE JURY  
DE L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE 1867

---

DEUXIÈME ÉDITION

REVUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE

---

UN BEAU VOLUME GRAND IN-8 DE 350 PAGES

Avec 32 planches gravées en taille-douce, imprimées en couleur

ET 25 GRAVURES DANS LE TEXTE

Prix : 18 francs

---

Dans la première partie, l'auteur passe en revue les principales maladies du vin : l'acescence, la maladie des vins tournés, de la graisse, de l'amertume.

Dans la deuxième partie, il prouve que le vieillissement du vin sous ses aspects divers est dû à l'action directe, lente et continue de l'oxygène de l'air sur les principes de ce liquide; il montre comment, en disposant avec intelligence de cet agent précieux, on peut obtenir toutes les variétés de vin que l'on obtient dans l'industrie, avec le même moût de raisin, et dans quel sens il faudrait modifier les recettes de la pratique pour obtenir les mêmes transformations plus sûrement et plus rapidement.

La troisième partie, la plus immédiatement pratique, a pris dans cette deuxième édition un développement considérable: elle contient tout ce qui a rapport à l'application du chauffage, à la conservation et à l'amélioration des vins; les résultats de nombreuses expériences propres à former la conviction des praticiens; enfin la description des appareils industriels à chauffage dont l'intelligence est rendue facile par l'aide de nombreuses et belles gravures.

Dans une quatrième partie, l'auteur a rassemblé un grand nombre de notes et documents relatifs aux trois autres parties, qu'il a jugés propres à intéresser le lecteur.

# TRAITE D'ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE

TRAITÉ DE DOSAGE ET DE LA SÉPARATION DES CORPS SIMPLES ET COMPOSÉS  
LES PLUS USITÉS EN PHARMACIE, DANS L'INDUSTRIE, LES ARTS ET EN AGRICULTURE  
ANALYSE PAR LES LIQUEURS TITRÉES  
ANALYSE DES EAUX MINÉRALES, PAR CENDRES VÉGÉTALES DES SOLS, DES ENGRAIS  
DES MINÉRAIS MÉTALLIQUES, DES FONTES, DOSAGE DES SUCRES  
ALCALIMÉTRIE, CHLORIMÉTRIE, ETC.

Par **R. FRESENIUS**

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'UNIVERSITÉ DE WIESBADEN

Troisième édition Française publiée sur la sixième édition Allemande

PAR **C. FORTHOMME**

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

1 vol. petit in-8 de 1000 pages, avec 250 fig. dans le texte. Prix : 13 francs.

# TRAITE D'ANALYSE CHIMIQUE QUALITATIVE

Des opérations chimiques, des réactifs et de leur action  
sur les corps les plus répandus  
Essai au chalumeau, Analyse des Eaux potables, des Eaux minérales  
des Sols, des Engrais, etc.  
Recherches chimico-légales, Analyse spectrale

PAR **R. FRESENIUS**

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'UNIVERSITÉ DE WIESBADEN

Quatrième édition Française publiée sur la troisième édition Allemande

PAR **C. FORTHOMME**

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

ÉDITION REVUE ET AUGMENTÉE PAR L'AUTEUR

1 vol. in-18 avec fig. dans le texte et un tableau d'analyse spectrale colorié. Prix : 6 fr.

M. J. Liebig, dont la célébrité est européenne, a dit de ce livre : « Je le regarde comme très-précieux pour tous ceux qui veulent s'habituer aux analyses de chimie minérale. Il sera fort utile pour l'enseignement dans les diverses Facultés, pour les médecins et les pharmaciens. Il est rempli de méthodes neuves et simplifiées qui devront le faire bien accueillir, même par les chimistes qui possèdent déjà des traités plus complets d'analyse minérale. »

Sans doute nous avons quelques traités d'analyse originaux faits en France par des maîtres savants, mais il n'en est pas, de l'avis de tous, qui soit fait sur un plan aussi commode, aussi clair, surtout aussi facile et aussi complet tout en restant élémentaire, que celui dont nous publions la traduction. La manière même dont l'auteur a procédé offre toutes les garanties qu'on peut exiger d'un livre vraiment supérieur.

Traitant d'une science tout à fait expérimentale, cet ouvrage a été composé par un savant chimiste, dans son laboratoire et les réactifs à la main; s'adressant aux jeunes gens et aux industriels, il a été rédigé par un professeur, au milieu de ses élèves, qui lui exposaient leurs doutes et le mettaient à même, par conséquent, de ne laisser échapper rien de facile ou d'obscur. Ce n'est pas un livre fait à la hâte, c'est le travail de plus de vingt années, sans cesse revu, corrigé, et perfectionné par les découvertes journalières de la science, dont beaucoup sont dues à M. Fresenius lui-même.

CORBELL. — Typ. et stér. de CRÉTEAU FILS.