

ADOLPHE MINET

TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE
D'ÉLECTRO - MÉTALLURGIE

PARIS

CH. BÉRANGER ÉDITEUR

TRAITÉ
THÉORIQUE ET PRATIQUE
D'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

TRAITÉ
THÉORIQUE ET PRATIQUE
D'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

GALVANOPLASTIE — ANALYSES ÉLECTROLYTIQUES
ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE HUMIDE — CHAUFFAGE ÉLECTRIQUE
TRAVAIL ÉLECTRIQUE DES MÉTAUX
ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE SÈCHE — ÉLECTRO-THERMIE
L'ÉLECTRO-CHIMIE EN 1900

PAR

Adolphe MINET

Officier de l'Instruction publique
Fondateur de l'usine d'aluminium de *Saint-Michel de Maurienne*
Directeur du Journal *L'Électro-chimie*.



PARIS
LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE, CH. BÉRANGER, ÉDITEUR
SUCESSEUR DE BAUDRY ET C^o
15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15
MAISON A LIÈGE, 21, RUE DE LA RÉGENCE

1901

Tous droits réservés.

INTRODUCTION

Si l'on donne le nom d'**électro-chimie** à la science qui traite des applications de l'électricité à la chimie en général, l'**électro-métallurgie** désigne plus spécialement l'ensemble des procédés électro-chimiques appliqués à l'extraction, l'affinage, le dépôt d'un métal, ou encore, à la préparation de composés métalliques, tels que les carbures, borures, siliciures, séléniures, phosphures, qu'on obtient au *four électrique*.

L'électro-métallurgie s'opère de deux manières : par *voie humide* et par *voie sèche*.

LES MÉTHODES PAR VOIE HUMIDE ne comprennent qu'une classe de phénomènes, dits *électrolytiques* ; le courant employé est du mode continu, et le poids des éléments obtenus est proportionnel à la *quantité de courant* ou, pour un temps donné, à l'*intensité du courant* ; la *force électromotrice aux électrodes* qui n'est que de quelques dixièmes de volt lorsqu'on opère avec un anode soluble et que le phénomène électrolytique se réduit en un simple transport de métal d'une électrode à l'autre, ne dépasse guère 5 à 6 volts, dans les exemples extrêmes, où l'anode étant insoluble, il se produit, en même temps qu'un transport d'éléments, une ségrégation moléculaire de l'électrolyte ; les *densités de courant* à la cathode varient, avec le métal déposé, la nature de l'électrolyte et la température, entre 0,1 ampère et 1 à 2 ampères par décimètre carré.

LES MÉTHODES PAR VOIE SÈCHE comportent deux types de réactions : 1° les *réactions électrolytiques* qui utilisent le même mode de courant, et suivent les mêmes lois que les méthodes par voie humide ; la *force électromotrice aux électrodes* oscille, suivant que l'on emploie, ou non, une source extérieure de chaleur, entre 4 et 8 volts ; la *densité de courant* à la cathode est 50 fois plus grande environ que dans les méthodes par voie humide.

2° Les *réactions électro-thermiques* dans lesquelles l'électricité remplit seulement la fonction d'agent calorifique ; dans ce cas, on emploie indifféremment le courant continu ou alternatif, et le poids des éléments obtenus

est proportionnel, pour un temps donné, au carré de l'intensité du courant ; la force électromotrice aux électrodes présente de grandes variations, suivant que le phénomène électro-thermique est produit par *incandescence des matières traitées* ou *par arc*, et que les électrodes se trouvent en contact, ou non, de ces matières, au moment où celles-ci sont amenées à l'état fluide.

Dans le cas d'incandescence simple, la valeur de la force électromotrice peut être quelconque ; dans les exemples où l'arc est employé comme source de chaleur, les électrodes étant indépendantes des matières traitées, la force électromotrice est généralement supérieure à 35 volts, elle peut redescendre à 20 volts, et moins, lorsque les matières fondues par la chaleur de l'arc, et augmentant de volume par l'alimentation, se mettent en contact avec les électrodes ; alors l'arc disparaît et l'on n'observe plus qu'un phénomène de caléfaction à la surface des électrodes ; le phénomène électro-thermique demeure la réaction principale, mais il est accompagné de réactions électrolytiques plus ou moins importantes, les densités de courant qui, avec les réactions électro-thermiques simples sont de 500 à 1 000 ampères, tendent alors à s'abaisser.

Lorsque, le courant étant continu, le phénomène de caléfaction vient à disparaître, la force électromotrice s'abaisse aux valeurs de celles qu'on observe dans les méthodes électrolytiques par voie sèche, et la fonction électro-thermique de l'électricité ne domine plus sa fonction électrolytique ; la densité de courant aux électrodes n'excède guère, à ce moment, 50 à 100 ampères par décimètre carré.

Le présent ouvrage est divisé en *deux parties* et un appendice.

LA PREMIÈRE PARTIE, consacrée à l'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE HUMIDE comprend trois chapitres : le *premier chapitre* traite de la galvanoplastie envisagée à deux points de vue bien distincts : la *métallisation, galvanisation* ou *dépôt galvanique* d'un métal sur un autre métal (*galvanostégie*) ou sur un corps isolant rendu bon conducteur de l'électricité (*galvanotypie*) ; le *galvanoplastie* proprement dite, dont le but est la reproduction d'un objet déterminé, au moyen d'un dépôt électrolytique métallique, reproduction des bas-reliefs, monnaies, médailles et en général de tous les objets à dépouille, reproduction des pièces hors dépouille, rondes-bosses, etc. On désigne plus spécialement sous le nom d'*électrotypie* l'ensemble des procédés galvaniques qui ont pour but de reproduire des *compositions typographiques* et des *gravures*. Parmi les procédés les plus récents d'électrotypie, nous signalerons l'électro-gravure en relief de M. Rieder.

Le *deuxième chapitre* se rapporte à l'*analyse électrolytique* ; parmi les physiciens qui, pendant ces vingt-cinq dernières années, se sont plus spécialement occupés de cette question, nous citerons : Wrightson (1876), Lecoq de Boisbaudran (1877), Parodi et Mascazzini (1877), Riche (1878), Luckow (1865-1889), F.-W. Clarke (1878), J.-B. Hannay (1873), Yver (1880), Beilstein et Jawein (1879), Heinrich Fresenius de Bergmann (1880), Smith (1880), Classen et von Reiss (1881), Reinhardt et Ihle (1881), Gibbs (1880), Moore (1889), Frankel (1889), Warwick (1890), Edouard Japing (1885) et plus particulièrement en France, Riban, Minet, qui ont fait des ouvrages spéciaux sur cette question, et Hollard à qui l'on doit une étude très intéressante

et très complète sur l'analyse électrolytique des cuivres et plombs industriels. Dans ce chapitre, l'auteur examine d'abord les procédés analytiques des métaux pris individuellement, puis mélangés en dissolution ou alliés. Pour faciliter cette étude, les métaux sont divisés en cinq groupes caractérisés par leur fonction analytique, rapportée à certains réactifs, tels que l'hydrogène sulfuré, le sulfhydrate d'ammonium, le carbonate de sodium, auxquels vient s'ajouter un sixième groupe renfermant les métaux non classés.

L'électro-métallurgie par voie humide, proprement dite, qui comprend l'étude du *traitement des minerais*, de l'*extraction des métaux* et de leur *affinage*, occupe le *troisième chapitre*.

Les applications les plus intéressantes à signaler sont : le *désétamage des rognures de fer-blanc* ; le *traitement des minerais d'or* ; l'*affinage du cuivre*, qui a pris dans ces derniers temps une grande extension et est appliquée, avec tous les perfectionnements modernes, à l'affinerie d'Oker (Allemagne), installée par Frölich, ingénieur de la Société Siemens et Halske, à l'affinerie de K. et H. Borchers, à Goslar (Allemagne), en France, dans les usines de la Compagnie Française des métaux de Saint-Denis, et de la Compagnie électro-chimique (procédé Elmore) à Dives, en Angleterre par la Compagnie pour l'exploitation des procédés Cowper-Coles, etc. ; l'*affinage du plomb*, qu'a perfectionné D. Tommasi ; l'*affinage de l'argent* avec les progrès récents que Borchers y a apportés, l'*affinage du nickel* où l'on remarque les procédés André, Farmer, Hoepfner ; l'*électro-métallurgie du zinc* qu'ont étudiée successivement Kiliani, Mylius et Fromm, Cowper-Coles, Nahnsen et Borchers.

En résumé, sauf pour ce qui concerne les minerais d'or, l'électro-métallurgie par voie humide reçoit ses principales applications davantage dans l'affinage des métaux que dans le traitement de minerais, et dans ce dernier cas, les procédés employés sont basés plutôt sur une dissolution chimique et une électrolyse combinées, que sur une électrolyse simple.

L'étude de l'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE SÈCHE qui occupe la DEUXIÈME PARTIE comprend *huit chapitres*. Le *premier chapitre* est consacré au *calcul des conducteurs*, c'est-à-dire à l'étude des appareils les plus élémentaires qui sont le siège d'un dégagement de chaleur provoqué par le passage du courant électrique ; la température n'y excède guère 70° C. Le *chauffage électrique* fait l'objet du *deuxième chapitre* ; ici le courant électrique remplit une véritable fonction d'agent calorifique, et la température varie entre 300° (ustensiles de cuisine) et 1200° (four électrique Charpy) ; nous signalerons tout particulièrement, à ce sujet, les recherches de M. Charpy, de M. L. Colin et de MM. Parvillée frères.

On étudie dans le *troisième chapitre* l'*arc voltaïque* et les *charbons électriques*, c'est-à-dire le foyer et les matières employées dans la préparation des organes principaux des fours électriques tels que les électrodes ; un paragraphe est réservé au four Girard et Street combiné pour toutes les applications de l'électro-métallurgie, et qui est plus spécialement employé dans la transformation du charbon en graphite.

Le *travail électrique des métaux*, d'après une étude de M. Brillé, parue dans la *Revue générale des sciences pures et appliquées*, occupe le *quatrième chapitre* ; on y remarque en particulier les procédés électriques Elihu Thom-

son appliqués couramment aux soudures des projectiles, rails de tramway, au cintrage des tuyaux, et au recuit des blindages harveyés.

Nous décrivons dans le *cinquième chapitre* les principaux *fours électriques* imaginés depuis le four Johnson, jusqu'à nos jours, et qui ne se rattachent pas à une application déterminée, sauf pour ce qui concerne les fours Siemens, Cowles, Borchers, Moissan. Quelques types de four conçus par l'auteur sont passés en revue; nous avons voulu en créant ces divers dispositifs établir des appareils qui puissent indistinctement s'appliquer à l'électro-métallurgie par électrolyse, et à l'électro-thermie, et qui permettent d'utiliser la *propriété caractéristique du courant électrique, qui est celle d'accumuler dans un espace restreint une grande quantité d'énergie.*

Avec le *sixième chapitre*, on aborde l'*électro-métallurgie par voie sèche*, basée sur une réaction électrolytique; parmi les procédés principaux qui ont reçu une application tant au laboratoire que dans l'industrie, nous décrivons les procédés de préparation de l'aluminium par Minet, Héroult, Hall, et des alliages d'aluminium par Cowles, et Héroult: les procédés de préparation et d'affinage du plomb et du zinc par Borchers; l'électro-métallurgie du fer par Stassano, du chrome et du manganèse par Heibling, Borchers, F. Krupp, Moissan, Goldschmidt et François Clerc; l'électro-métallurgie du glucinium par Lebeau qui a fait sur ce sujet une étude des plus complètes et des plus remarquables; du magnésium, par Grætzell; du sodium, par Grabau, Minet, Borchers, Becker, Vautin et Hulin; du lithium, par Hiller et Guntz.

La plupart des méthodes précédentes ne reçurent une application industrielle sérieuse qu'après l'établissement de tout un appareillage et en particulier de *fours électriques* robustes, c'est-à-dire capables de résister pendant une longue durée à l'attaque des matières fondues, dont la faculté destructive est augmentée par la température élevée nécessaire à leur fusion et oscillant, suivant les opérations, entre 500° et 1 000°.

C'est dans la courte période de temps écoulée entre 1885 et 1888, que la solution de ce problème important fut résolue presque simultanément par Cowles et les producteurs d'aluminium, et en particulier c'est à Héroult que l'on doit le premier four-cathode industriel, appliqué aujourd'hui universellement dans la préparation du carbure de calcium.

L'*électro-thermie*, traitée dans les *septième* et *huitième* chapitres, a donné une expansion considérable à la *chimie des corps fluides anhydres*, ou *chimie par voie sèche*, dont Wöhler a été le promoteur il y a soixante-quinze ans.

Nous avons passé en revue successivement: la *fusion et volatilisation de quelques corps réfractaires*; métaux, métalloïdes, sels et composés organiques; *oxydes*, auxquels se sont attachés Siemens et Hutington, Louis Clerc, Moissan, Gin et Leleux; les *différentes variétés de carbone et la synthèse du diamant* sur lesquelles M. Moissan a fait un travail très documenté; la *préparation des carbures, borures, siliciures, sélénitures, phosphures, sulfures, azotures, hydrures* qui a fait l'objet de l'étude de nombreux savants tels que Borchers, Willson, Acheson, Travers, Maquenne, Moissan, Bullier, Lebeau Hautefeuille et Troost, Étard, Carnot et Goutal, de Chalnot, Vigouroux, Hampe, Joly, Gin, William, Renaux, Guntz, Rossel,

A. Mourlot, François Clerc, Defacqz, Jaboin, Matignon, Maroneau, Fonzes-Diacon, Margottet, Dufau.

L'APPENDICE qui termine ce volume comprend *deux parties* : la *partie théorique et expérimentale* qui contient quelques documents appelés à compléter certaines questions développées dans le TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE D'ÉLECTRO-CHIMIE, paru récemment et dans le présent ouvrage ; on y remarquera : la *dissociation électrolytique des solutions*, par Svante Arrhénius (traduit de l'allemand par Désiré Korda) ; l'*électrolyse appliquée à la chimie organique*, étude très intéressante de Charles Marie ; les *nouvelles théories de l'accumulateur électrique*, par L. Jumau ; *analyses électrolytiques du cadmium et du bismuth* par Dmitry Balachrowsky ; *préparation du carbure de samarium*, par Moissan ; du *sélénure de cadmium* par Fonzes-Diacon ; *combinaison de l'azote et de l'hydrogène avec les métaux des terres rares* par Matignon.

LA PARTIE INDUSTRIELLE n'est autre chose que la reproduction d'un rapport sur l'ÉLECTRO-CHIMIE EN 1900, présenté par nous au dernier *Congrès de chimie appliquée* ; elle se termine, par la *bibliographie* des organes scientifiques qui s'intéressent à l'électro-chimie et à l'électro-métallurgie ainsi que des ouvrages qui traitent de ces questions, parus récemment en France et à l'étranger.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

Malgré le développement considérable qu'a pris l'ÉLECTRO-CHIMIE au laboratoire et dans l'industrie, pendant ces vingt-cinq dernières années, il reste encore beaucoup à faire, tant au point de vue théorique qu'au point de vue industriel.

L'électro-chimie n'en constitue pas moins aujourd'hui une partie très importante de la *chimie générale*, dont les grandes étapes sont caractérisées par l'application de trois appareils principaux : la *balance*, le *calorimètre*, le *voltamètre*.

La *balance*, qui détermine les proportions avec lesquelles les corps se combinent ; le *calorimètre* qui mesure l'énergie des combinaisons ; le *voltamètre* qui fournit le premier exemple de transformation de l'*énergie chimique* en *énergie électrique* et inversement, apportant ainsi une nouvelle preuve de l'universalité de la loi de la conservation de l'énergie.

Si Lavoisier a mérité justement le titre de créateur de la chimie moderne par l'application de la balance à l'étude des réactions, c'est surtout à Favre et à Berthelot qu'on doit les progrès réalisés en calorimétrie ; et plus tard si les Arrhénius, les Kohlrausch, les Hittorf, les Bouty, les Ostwald, les Nernst apportent une si grande clarté au mécanisme de l'électrolyse, c'est autant en se basant sur les conceptions de van t'Hoff, et de Raoult relatives à la constitution des corps en dissolution, qu'en rapportant les constantes physiques et chimiques à des dissolutions *équi-moléculaires*, comme Favre en avait déjà donné l'exemple, dans ses études thermo-chimiques.

Mais s'il est juste de dire que les recherches purement théoriques, et

certaines applications comme celles de l'*électrolyse à la chimie organique*, ont été poussées très activement, dans ces dernières années, à l'étranger et particulièrement en Allemagne, c'est dans notre pays qu'ont pris naissance et se sont le plus rapidement développées les applications industrielles de l'électro-chimie, tels que l'*affinage de cuivre*, auquel la machine Gramme donna une si grande extension ; la *préparation du chlorate de potasse*, imaginée en 1886 ; l'*électro-métallurgie de l'aluminium* définitivement établie en 1887 ; la préparation industrielle du *carbure de calcium cristallisé et bien défini* (1892-1894) ; la *transformation du carbone en graphite* (1893), suivie de toute une série d'études sur les *diverses variétés de carbone* et la préparation des *composés métalliques* et des *alliages*, obtenus au four électrique, etc.

Nous avons voulu, par le présent ouvrage, qui suit de près notre TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE D'ÉLECTRO-CHIMIE, donner un aperçu de l'état actuel de ces questions ; surtout, nous avons apporté tous nos soins à en présenter l'historique aussi rigoureusement que possible. C'est dire que dans le cas où certaines erreurs de fait se seraient glissées dans nos descriptions, nous nous ferons un devoir de les rectifier.

Qu'il nous soit permis, en terminant, de former le vœu, que la liste déjà longue des savants et des industriels qui s'occupent en France d'électro-chimie et d'électro-métallurgie s'étende encore, car ces questions sont pour notre pays d'un intérêt de premier ordre, et nous sommes plus favorisés pour leur développement qu'aucune autre nation, alors qu'au point de vue *purement métallurgique*, nous luttons avec les autres pays, particulièrement l'Allemagne, l'Angleterre et les Etats-Unis, à armes inégales.

Nous devons puiser dans ce fait un encouragement pour nous spécialiser dans ces études, dont dépend peut-être l'avenir de notre industrie.

TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE

D'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

PREMIÈRE PARTIE

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE HUMIDE

CHAPITRE PREMIER

GALVANOPLASTIE

DÉFINITIONS

La *Galvanoplastie*, dans l'acception la plus large, comprend tous les procédés électrolytiques, à l'aide desquels on obtient, au sein de solutions salines, des dépôts métalliques, adhérents ou non, mais uniformes et doués de cohésion.

Ces procédés forment deux groupes principaux :

1° La *Métallisation, galvanisation, ou dépôt galvanique* d'un métal sur un autre métal (*galvanostégie*) ou sur un corps isolant rendu bon conducteur de l'électricité (*galvanotypie*).

On se borne quelquefois à colorer superficiellement des objets métalliques ; ou bien, on dépose des couches épaisses et durables d'un métal sur des pièces métalliques, ou non, afin d'en augmenter la beauté et la résistance aux agents extérieurs.

Les métaux les plus employés pour ces dépôts sont le cuivre, le nickel, l'or et l'argent.

2° La *Galvanoplastie* proprement dite, dont le but est la reproduction d'un objet déterminé, au moyen d'un dépôt électrolytique métallique : reproduction des bas-reliefs, monnaies, médailles et en général de tous les objets à dépouille ; reproduction des pièces hors dépouilles, rondes bosses.

On désigne plus spécialement sous le nom d'*Électrotypie* l'ensemble des procédés galvaniques qui ont pour but de reproduire des *compositions typographiques* et des *gravures*.

HISTORIQUE

MÉTALLISATION. — Les anciens Égyptiens connaissaient l'art de recouvrir de cuivre, des moules non métalliques ; on a trouvé, dans les sépultures de

Thèbes et de Memphis, de nombreux objets recouverts d'une couche légère de cuivre : vases et figure d'argile, pointes de lances en bois, lames de sabres ; et même des statues de grandeur naturelle en cuivre, creuses et ne pesant que quelques kilogrammes.

Ce cuivrage s'opérait-il par le procédé électrolytique, comme semble l'admettre E. Japing, ou par un procédé qui nous est inconnu ; il est difficile de se prononcer ; toutefois, il est possible que les Égyptiens aient précipité le cuivre d'une solution saline, au moyen de l'électricité, sans connaître la nature de l'agent qu'ils employaient.

Peu après la découverte de Volta, Brugnatelli, son élève et collaborateur, découvrit en 1805, le moyen de dorer les médailles et les petits objets d'argent, à l'aide de la pile ; mais cette remarquable découverte resta inconnue et inappliquée, sans doute, parce qu'on ne pouvait pas encore produire à cette époque un courant constant, ou capable de donner un dépôt convenable.

Ce n'est qu'après les recherches de Becquerel sur les causes d'irrégularité du courant et sur les moyens de les éviter, suivies immédiatement de la découverte d'une pile à courant constant par Daniell qu'on put entrevoir la possibilité d'obtenir électrolytiquement des dépôts métalliques homogènes, ductiles, malléables, doués en un mot de toutes les propriétés des métaux obtenus par les procédés métallurgiques ordinaires.

GALVANOPLASTIE. — Mais si la découverte de la *métallisation par électrolyse* a suivi de près celle du courant voltaïque, la *galvanoplastie* proprement dite, c'est-à-dire la reproduction d'un objet déterminé au moyen d'un dépôt électrolytique métallique ne devait prendre naissance que quarante ans après, et c'est à Jacobi qu'on en doit la première application.

Avant lui, Daniell avait bien remarqué, lors de ses premiers essais sur sa pile, en enlevant un fragment de cuivre qui s'était déposé au pôle positif, que des éraflures du conducteur de platine se trouvaient fidèlement reproduites sur le cuivre précipité, mais il ne déduisit rien de cette observation qui aurait pu le conduire à la découverte de la galvanoplastie.

Des remarques du même genre que celle de Daniell furent faites par de la Rive, puis en 1836 par Delarue ; ce dernier observa que dans la pile Daniell, la plaque de cuivre qui en constitue le pôle positif, se recouvre d'une couche métallique parfois d'une grande perfection, et qu'il est facile de détacher, à l'état de pellicule de la plaque primitive, dont elle représente fidèlement tous les détails.

Delarue signala simplement ce fait sans essayer d'en tirer partie.

Il n'en est pas moins vrai que les observations de Daniel, de de la Rive et de Delarue, doivent être considérées comme les prémices de la découverte de la galvanoplastie proprement dite au même titre que la découverte de Brugnatelli constitue le premier fait de métallisation.

C'est à Jacobi et à Spencer que l'on doit les premières idées relatives à la galvanoplastie ; celles de Jacobi sont antérieures seulement de quelques mois à celles de Spencer, toutes deux datent de l'année 1837.

Jacobi, physicien russe, avait été chargé par son gouvernement de construire un moteur électro-magnétique dont la force devait être suffisante pour faire remonter la Néva à une barque chargée de douze personnes ;

dans ses recherches, il employa comme source d'électricité la pile Daniell.

Après quelques jours d'expériences, Jacobi s'aperçut que les lames de cuivre qui constituaient les pôles positifs de cette pile étaient devenues rugueuses, et qu'on en pouvait détacher facilement de petites lamelles d'une tenacité assez grande pour qu'elles pussent être confondues avec du cuivre laminé.

Ces lamelles étaient déposées sur les planches primitives de cuivre, pendant le fonctionnement de la pile et provenaient de la décomposition par le courant du sulfate de cuivre contenu dans le compartiment positif de chaque élément.

En les examinant, Jacobi put se convaincre qu'elles reproduisaient tous les détails de ces planches ; traits de lime, éraflures, ou coups de marteau.

En somme, cette observation était une réédition de celle qu'avaient faite successivement Daniell, de la Rive et Delarue ; dans le but d'en tirer parti, le physicien recommença l'expérience en la variant de plusieurs manières ; entre autres, en remplaçant la lame de cuivre ordinaire prise comme pôle positif par des *plaques gravées*.

A la suite d'essais nombreux, Jacobi présenta, le 7 octobre 1838, à l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg une plaque de cuivre offrant en relief l'empreinte exacte des dessins gravés en creux sur la plaque originale.

En remplaçant la lame de cuivre de la pile par des moules de médailles, il en obtint des reproductions fidèles.

Les recherches de Spencer datent de la même époque ; en 1837, travaillant à Liverpool, ce physicien remarqua que sur la feuille de cuivre constituant le pôle positif d'un élément analogue à l'élément Daniell, il se déposait une couche de cuivre ayant l'éclat, la cohésion, et toutes les propriétés du cuivre obtenu par fusion.

Spencer ne s'en tint pas à cette observation ; il recouvrit à chaud la planche de cuivre d'un vernis composé de cire jaune, de résine et d'ocre rouge ; il traça ensuite, à l'aide d'une pointe métallique des lettres sur le vernis, jusqu'à mettre le métal à nu, comme pour la gravure à l'eau forte.

Il constata que le métal déposé sur la planche ainsi préparée, pendant le fonctionnement de la pile, venait remplir les creux tracés sur le vernis et former des caractères en relief.

Spencer eût alors l'idée d'appliquer à l'impression typographique, ces clichés d'un nouveau genre et s'en servit pour tirer un grand nombre d'épreuves sur papier (1838).

Cette expérience intéressante en soi, ne conduisit immédiatement à aucun résultat pratique ; mais une application d'un autre genre devait lui être donnée par le même expérimentateur.

Un jour, Spencer, n'ayant pas sous la main une plaque de cuivre dont il avait besoin pour monter un élément type Daniell, s'avisa de la remplacer par une pièce de monnaie ; après quelques heures de fonctionnement il remarqua qu'il s'était déposé sur cette pièce une couche de cuivre homogène et malléable, pouvant aisément se détacher, et sur la surface de laquelle se trouvaient reproduits très fidèlement tous les détails de la pièce de monnaie.

Il répéta alors cette expérience sur une médaille de cuivre à relief consi-

dérable et laissa fonctionner la pile jusqu'à ce que la couche de cuivre déposée eut atteint 1 millimètre d'épaisseur ; il détacha ensuite de la médaille la couche de cuivre électrolytique et constata qu'elle reproduisait avec une extrême fidélité tous les détails de la médaille.

Après avoir ainsi moulé en creux des médailles et des pièces de monnaie, Spencer se servit de ces moules d'un nouveau genre comme pôles positifs d'autres piles, et obtint galvaniquement des contre-épreuves qui étaient les fac-similés parfaits de l'original.

Spencer donna à ce procédé le nom d'Electrotypie ou d'Électro-médaille.

Après les premiers travaux de Jacobi et de Spencer, la galvanoplastie était créée.

APPAREILLAGE. — Jacobi, en 1849, fait faire un nouveau progrès à cette

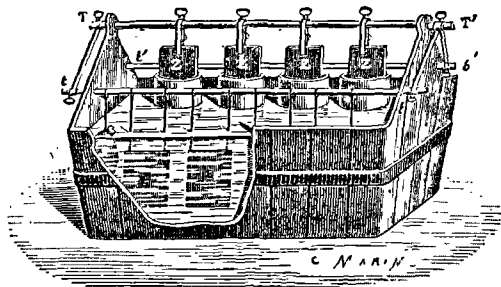


Fig. 1.

question, en employant une source d'électricité extérieure au bain galvanique et des *anodes solubles*.

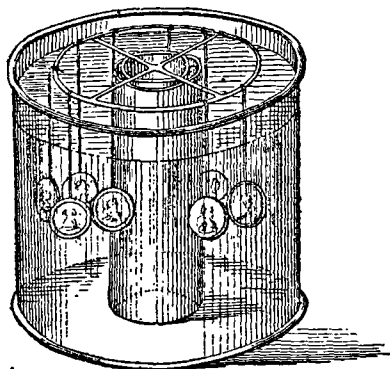


Fig. 2.

Jusqu'à cette époque, l'objet à métalliser ou à reproduire, était placé dans un bain simple, c'est-à-dire un bain qui contenait intérieurement sa propre source d'électricité. La figure 1 reproduit un appareil de cette sorte, qui se compose en principe d'une cuve en bois garnie intérieurement de plomb ou de gutta-percha et contenant une solution de sulfate de cuivre, maintenue à un degré constant de concentration ; dans cette solution plonge un certain nombre de vases poreux, généralement en porcelaine déglourdie, renfermant une solution

d'acide sulfurique ou de sulfate de zinc et une lame de zinc.

Toutes les lames de zinc ZZZ sont réunies par une barre de cuivre TT' qui est elle-même en communication directe avec une ou plusieurs tringles en cuivre également destinées à recevoir les pièces EE à métalliser ou à reproduire.

En un mot, cet appareil forme une grande pile Daniell dont les lames de zinc constituent le pôle négatif, et les pièces EE le pôle positif; mais si, dans ces conditions le courant électrique parcourt le circuit extérieur des pièces de cuivre EE aux lames de zinc, il traverse, pour former un cycle complet, l'intérieur de la pile, en sens contraire c'est-à-dire du zinc au cuivre; le sulfate de cuivre remplit dès lors le rôle d'un véritable électrolyte à l'état passif, il est décomposé par le courant; l'acide sulfurique se porte sur le zinc et le dissout, tandis que le cuivre se dépose sur les pièces en EE.

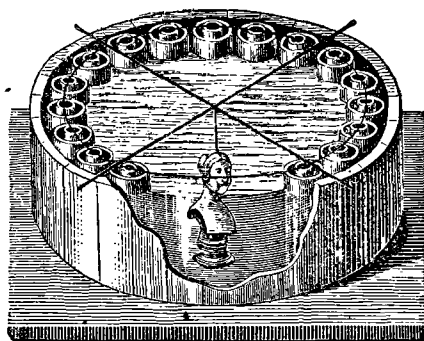


Fig. 3.

La figure 2 représente un type de bain simple imaginé par Roseleur pour la reproduction des médailles, et la figure 3 un autre type employé pour la ronde bosse.

Jacobi, ainsi que nous l'avons dit en tête de ce paragraphe apporte une modification profonde à cet appareillage, qui comprend dès lors deux parties : une source d'électricité P extérieure au bain galvanique, et une cuve

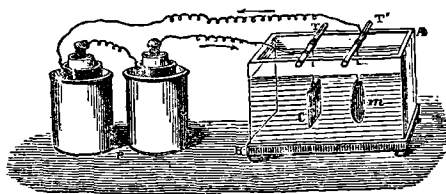


Fig. 4.

ou appareil électrolytique B recevant le bain et la pièce *m* à métalliser ou à reproduire (fig. 4).

Jacobi emploie aussi pour la première fois des *anodes solubles* *c*, c'est-à-dire des anodes de même nature que le métal à déposer et aussi que le métal en dissolution saline; les principaux effets de l'application des anodes solubles sont de maintenir constante la concentration du bain, car il se dissout à l'anode des quantités de métal très sensiblement égales aux quantités déposées sur la cathode, et d'amener au minimum la dépense d'éner-

gie électrique qui accompagne tout phénomène électrolytique, celle-ci se trouvant alors réduite au travail calorifique produit par le courant pendant son passage à travers l'électrolyte, et au transport du métal de l'anode à la cathode ; disons que cette dernière dépense d'énergie est négligeable par rapport à la première.

Les nouvelles dispositions de Jacobi eurent la plus heureuse influence sur les progrès de la galvanoplastie, mais cet art n'aurait pas pris une extension bien considérable si l'on n'avait pas pu l'appliquer autrement qu'avec des moules métalliques ; il eut été réduit à la reproduction des médailles, des bas-reliefs et seulement de pièces à dépouille facile.

Bocquillon, en France, et Murray, en Angleterre démontrèrent qu'on pouvait effectuer des dépôts métalliques sur toutes les substances indifféremment à condition de les rendre conductrices de l'électricité ; on y arrive en recouvrant leur surface d'une couche pulvérulente d'un corps bon conducteur ; la plombagine est le corps le plus employé pour cet usage ; c'est aussi celui qui donne les meilleurs résultats.

Dès lors on put remplacer les moules métalliques par des empreintes en plâtre, en cire, en gutta-percha, en gélatine, etc. et la reproduction des pièces ou objets se trouva ainsi réduite en une seule opération galvanique, au lieu de deux, ainsi que l'avait fait Spencer.

DORURE ET ARGENTURE. — Si les premières expériences de métallisation galvanique ont précédé celles de la galvanoplastie proprement dite, les premières applications de la dorure et de l'argenture galvaniques leur sont postérieures.

C'est de la Rive qui a, le premier, appliqué la pile à la dorure ; il parvint, en 1840, à dorer le cuivre, le laiton, l'argent au moyen d'un courant électrique.

Il employait, à cet effet, une dissolution très étendue de chlorure d'or avec un courant très faible ; le dépôt obtenu ainsi était peu adhérent ; cela tenait à la nature du dissolvant qui, étant acide, attaquait constamment la surface du métal à dorer.

Plusieurs physiciens, entre autres, Elsner, Böttger, Perrot, Smée, apportèrent quelques perfectionnements au procédé de la Rive, qui prit une extension considérable, à la suite d'une découverte faite simultanément par Elkington en Angleterre, et Ruolz en France ; la nouvelle méthode imaginée par ces derniers était basée sur l'emploi comme électrolyte de solutions alcalines de cyanure d'or ou d'argent dans le cyanure de potassium au lieu de liqueurs acides, et les dépôts avaient non seulement une grande adhérence, mais encore pouvaient être obtenus à une épaisseur quelconque, suivant qu'on prolongeait plus ou moins l'action du courant.

Le procédé d'Elkington et Ruolz, résolvait définitivement le problème de la dorure et de l'argenture galvaniques ; il fut accueilli avec faveur par le monde scientifique et industriel, et remplaça rapidement les procédés de dorure au mercure, si funestes à la santé des ouvriers ; Christoffe qui s'en rendit acquéreur lui donna un grand développement.

MÉTALLISATION OU DÉPÔT GALVANIQUE D'UN MÉTAL SUR UN AUTRE MÉTAL, OU SUR UN CORPS ISOLANT RENDU BON CONDUCTEUR DE L'ÉLECTRICITÉ.

Les procédés, qui font partie de cette classe, se divisent en deux groupes : la *galvanisation* ou *galvanostégie*, c'est-à-dire le dépôt galvanique pur et simple d'un métal sur un autre métal ; la *galvanotypie*, procédé intermédiaire entre la galvanisation et la galvanoplastie proprement dite, par lequel on recouvre d'un dépôt métallique un corps isolant comme une branche d'arbre, un fruit, une fleur, un animal, tout en conservant les puretés et les finesses du modèle métamorphosé.

GALVANISATION OU GALVANOSTÉGIE

Les procédés très nombreux de galvanisation ont pour but de recouvrir les objets métalliques, d'une couche d'un autre métal, assez mince pour ne pas en altérer le relief, afin de donner à un métal commun, par exemple, l'apparence d'un métal précieux (dorure ou argenture du cuivre, et de ses alliages) ou de le rendre plus résistant aux agents extérieurs (nickelage de l'acier, cuivrage et zingage du fer et de la fonte).

Pour chaque cas en particulier, il convient d'observer, si l'on veut obtenir un bon résultat, un certain nombre de prescriptions touchant la *préparation de l'objet à recouvrir*, la *composition de l'électrolyte*, la *densité maximum du courant* (intensité en ampères par décimètre carré à recouvrir) la *conduite générale de l'opération*.

Nous savons déjà qu'une des principales causes du succès, se trouve dans la constance du courant, chose qu'il est facile d'obtenir aujourd'hui avec des machines électriques spéciales, et un jeu de rhéostats.

Un autre point d'ordre général touche l'électrolyte et l'anode soluble, qui doivent présenter un degré de pureté le plus grand possible.

On peut dire, si l'on considère la galvanisation au point de vue purement électrolytique, qu'il est possible de réaliser le recouvrement mutuel de tous les métaux, en exceptant toutefois les métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Mais il est certain que si quelques recouvrements présentent une utilité évidente, comme celle de donner à un métal un aspect plus brillant ou plus riche, ou de le rendre moins facilement attaqué par les agents atmosphériques, il en est d'autres qui ne présentent qu'un intérêt purement scientifique ; nous parlerons des uns et des autres avec le développement qui convient à chacun d'eux, en commençant par les applications qui jusqu'à ce jour ont reçu les plus grands développements.

PRÉPARATION DES PIÈCES

Avant d'être portées dans le bain galvanique, les pièces à recouvrir sont soumises à une suite d'opérations qui leur assurent une surface nette et

exempte de toute matière étrangère. Ces quelques traces de poussière ou de matières grasses suffiraient, si l'on n'y prenait garde, à empêcher ultérieurement l'adhérence du métal déposé ou déterminer, aux points défectueux, la formation de cloches.

On peut dire que sans un bon décapage, on ne saurait obtenir un bon dépôt, même dans un bain excellent.

Les méthodes de préparation varient avec la nature du métal à recouvrir ; nous passerons en revue les principales.

DÉCAPAGE DU CUIVRE ET DE SES ALLIAGES (bronze, maillechort, laiton, similar). — *Décapage chimique.* — Les pièces de cuivre et alliages étant généralement destinées à être dorées ou argentées, leur préparation est conduite dans cette prévision ; elle se divise en six parties : dégraissage, dérochage, passage au vieux bain d'eau-forte, passage au bain neuf, passage aux bains acides, amalgamation.

La *dégraissage* a pour objet d'éliminer de la surface de la pièce les corps gras provenant des opérations de la fabrication, comme aussi du contact des mains ; on y arrive en chauffant les pièces à feu doux, sur du poussier de charbon ou mieux dans un four dont il est plus facile de régler la température.

Pour les objets délicats ou pour ceux qui ne peuvent être chauffés, par exemple les pièces qui doivent rester à l'état écroui, ou qui renferment des soudures fusibles, on remplace le chauffage, par le trempage dans une solution bouillante de potasse ou de soude caustiques qui saponifient complètement les corps gras.

La composition de cette solution est la suivante :

Eau ordinaire 1 000 centimètres cubes ; Potasse ou soude caustiques 100 grammes.

À la sortie du liquide alcalin, les pièces sont rincées rapidement à grande eau et plongées dans une solution d'acide sulfurique au dixième (eau, 1 000 centimètres cubes, acide sulfurique à 66°, 100 à 150 centimètres cubes).

Cette seconde opération, dans le langage technique, prend le nom de *dérochage*.

La durée d'immersion dans le bain de dérochage est variable ; elle doit être prolongée jusqu'à disparition complète de la couche de bioxyde de cuivre qui se forme généralement pendant le dégraissage, ou transformation de la couche

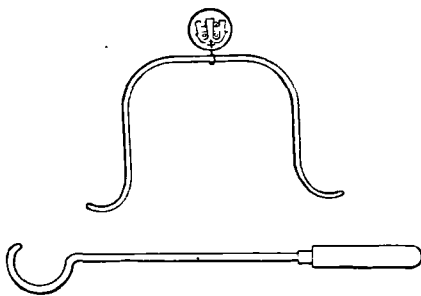


Fig. 5.

noire de bioxyde en couche rougeâtre de protoxyde de cuivre.

La figure 5 reproduit les crochets auxquels sont suspendues les pièces à dérocher.

On lave ensuite à grande eau et on procède au *décapage* proprement dit : les pièces sont attachées à des crochets de cuivre ou mises dans une passoire en cuivre, à grands trous, et passées d'abord dans un bain composé de :

Acide azotique à 36° ; 1 000 c.c. ; chlorure de sodium (sel marin), 10 à 20 gr. ; noir de fumée (suie calcinée) 10 à 20 gr.

Lorsqu'on dispose d'un bain de décapage ayant déjà servi, il est préférable d'y faire passer préalablement les objets (*passage au bain vieux*) ; on évitera ainsi une attaque trop vive, et pouvant être dangereuse lorsqu'on traite des objets fragiles.

Ce premier bain, neuf ou vieux, a surtout pour but d'enlever le sous-oxyde qui a résisté au dérochage.

Quand le bain est *neuf*, son acidité étant très forte, les pièces ne doivent y séjourner que quelques secondes.

Au sortir du bain, on laisse *fumer* à l'air, puis on lave rapidement à grande eau.

Après ce lavage les objets présentent un éclat métallique paraissant indiquer qu'ils sont en état de recevoir le dépôt galvanique, cependant on les immerge dans un nouveau bain de composition suivante :

Acide azotique à 36°, 1 000 cc. ; acide sulfurique à 66°, 1 200 cc. ; chlorure de sodium 10 gr.

On les agite en tous sens, pendant une demi-minute au plus, puis on rince encore à grande eau.

A ce moment le décapage est généralement terminé et les pièces doivent présenter une surface claire, brillante et bien nette.

Dans le cas où l'on voudrait obtenir une surface mate, au lieu d'une surface brillante, on remplacerait le bain précédent par le suivant :

Acide azotique à 36°, 1 000 cc. ; acide sulfurique à 66°, 500 cc. ; sel marin 5 gr. ; sulfate de zinc 10 gr.

Les objets, plongés dans ce mélange, y séjournent pendant deux à dix minutes, suivant le degré de matité à obtenir ; pour éclaircir ensuite le mat, s'il est trop prononcé, on repasse rapidement l'objet dans le bain précédent.

La préparation est terminée par l'*amalgamation*, dont le but est de faciliter l'adhérence du dépôt avec le métal sous-jacent ; cette opération consiste à plonger les pièces, pendant quelques secondes dans un bain constitué par : eau ordinaire 1000, centimètres cubes ; bioxyde de mercure, 1 à 2 grammes ; acide sulfurique à 66°, 3 grammes.

Le mélange doit être d'une limpidité égale à celle de l'eau.

On lave une dernière fois à l'eau pure et on porte au bain galvanique.

Le décapage est d'autant mieux réussi qu'on opère plus rapidement ; les trois dernières opérations, en particulier, doivent être terminées en quelques secondes.

DÉCAPAGE DES AUTRES MÉTAUX. — Décapage mécanique. — Pour la plupart des métaux autres que le cuivre, le décapage s'opère plutôt mécaniquement à la main, ou à l'aide d'un tour ; aussi est-il moins parfait.

L'opération qui consiste à débarrasser par voie mécanique, les métaux des impuretés qui souillent leur surface, prend plus particulièrement le nom de *gratte-bossage* ; elle consiste en une friction forte et prolongée produite

à l'aide de fils de laiton raides et droits, réunis en faisceau et formant ainsi un instrument appelé *gratte-bosse* (son véritable nom est gratte-boësse).

La figure 6 représente les différents gratte-bosses employés. Les praticiens construisent généralement eux-mêmes leur gratte-bosse; voici du reste, suivant Roseleur, la manière d'obtenir de bons instruments : on prend un écheveau de fils de laiton, que l'on entoure sur les $\frac{2}{3}$ de sa longueur d'une ficelle très serrée; la longueur du gratte-bosse devant être de 20 centimètres environ.

Au moyen de puissantes cisailles, on coupe ensuite la masse du fil tout près de la corde à une extrémité, et à 5 centimètres environ à l'autre extrémité.

On soude à l'étain les fils coupés ras, et on fixe le tout, à l'aide d'une ficelle, à un manche de bois mince qui dépasse en hauteur le bout soudé, mais qui ne dépasse pas la corde du côté de l'extrémité libre du pinceau.

Suivant l'usage auquel on les destine, les gratte-bosses sont plus ou moins fins ou épais, et le manche en bois sur lequel on le monte est plus ou moins long.

Pour décaper les parties très fouillées, les pièces qui offrent un relief très compliqué, on se sert de préférence de gratte-bosses à long manche et peu épais.

On opère rarement à sec; le gratte-bosse, ainsi que la pièce à décaper sont plongés dans une solution dont le but est d'adoucir le frottement du gratte-bosse et d'enlever les impuretés au fur et à mesure que celles-ci sont détachées.

Le gratte-bossage ne se pratique pas seulement avant la galvanisation, il est souvent employé pour polir les pièces à leur sortie du bain; le dépôt galvanique doit toujours être assez adhérent pour ne pas s'écailler, s'arracher ou s'enlever en feuilles sous l'action de l'outil.

Pour gratte-bosser une pièce, avant ou après la galvanisation, on la place sur une planche posée au-dessus d'un petit baquet renfermant de l'eau vinaigrée, ou une solution d'alun, ou encore une décoction d'écorce de bois de panama, liquides qui forment un léger mucilage permettant au gratte-bosse de glisser plus doucement sur l'objet.

On abrège cette opération dans l'industrie, en se servant d'un gratte-bosse, constitué par une brosse circulaire, tournant autour de son axe avec une

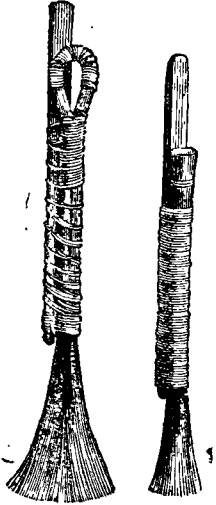


Fig. 6.

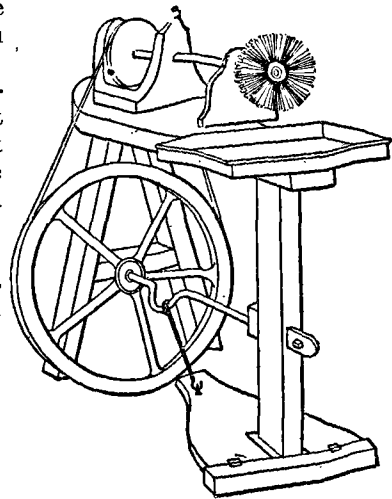


Fig. 7.

assez grande vitesse, et mue par une pédale (fig. 7) ou commandée par une courroie (fig. 8).

Les gratte-bosses doivent être entretenus avec soin ; on doit en redresser fréquemment les fils en les battant sur une planche avec un maillet de bois ; lorsqu'ils s'encrassent on les lave avec une solution chaude de soude caustique ; s'ils s'oxydent on les traite par une solution étendue d'acide azotique et d'acide sulfurique.

Certains objets par leur nature et leurs petites dimensions ne peuvent être décapés ni par les acides, ni par le gratte-bossage.

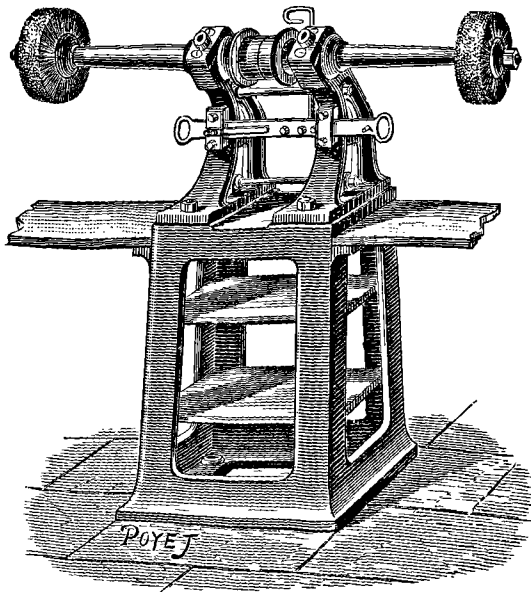


Fig. 8.

Leur préparation avant la mise au bain s'opère alors par le *sassage* ou le *baquetage*.

Les petits objets, qui doivent être soumis au sassage, sont placés dans un long sac, auquel on communique un mouvement de va-et-vient, et c'est le frottement prolongé des pièces les unes contre les autres, qui détermine leur décapage ou leur polissage.

En même temps que les objets, on introduit dans le sac, suivant les circonstances, de l'eau, de l'eau vinaigrée, de la sciure de bois, du son ou du sable.

Dans le baquetage, on emploie, au lieu de sac, un baquet qu'on suspend à un plafond par de longues cordes, et auquel on imprime un mouvement saccadé de va-et-vient, d'avant en arrière, qui entraîne le roulement des pièces les unes sur les autres et assure ainsi leur polissage.

DÉCAPAGE COMBINÉ DE QUELQUES MÉTAUX. — Le décapage de certains métaux, tels que l'argent, le zinc, le plomb, l'étain et le fer, s'opère par un procédé mixte où se trouvent combinés l'usage du gratte-bosse avec divers lavages aux liquides alcalins ou acides.

L'*argent* se chauffe d'abord à une température élevée, puis est trempé dans de l'eau acidulée au $\frac{1}{10}$ d'acide sulfurique, et ensuite gratte-bossé.

On peut aussi le décaper, en le trempant dans un bain d'acide azotique, exempt de chlore.

Pour décaper les couverts en argent, on se sert d'un petit instrument en gutta-percha, appelé *décape-couverts*, qui consiste en une planchette en gutta, munie de six à douze encoches et portant un manche à son centre.

On peut décaper ainsi, d'un seul coup, douze pièces sans craindre les points de contact entre elles.

Le *zinc* pur ou mélangé avec du plomb ou de l'étain, soit dans le corps même, soit dans ses soudures, se décape bien.

On le dégraisse d'abord dans une solution bouillante à 10 p. 100 de potasse caustique ; on le passe ensuite dans un bain formé d'acide sulfurique à 66°, 1000 cc.; acide azotique à 36°, 1000 cc.; chlorure de sodium, 10 grammes.

On rince à grande eau et on termine par un gratte-bossage énergique.

Le *plomb* et l'*étain* et les alliages qui renferment ces métaux en assez grandes proportions se décapent mal, et se dorment où s'argentent difficilement : ils est généralement indispensable de les cuivrer avant de les dorer ou argenter.

Les meilleurs résultats sont obtenus par un lavage rapide à la dissolution de potasse, puis un gratte-bossage.

La *fonte* est d'abord trempée dans une solution très étendue d'acide sulfurique (1 p. 100 environ); on rince ensuite à l'eau froide, on frotte la pièce avec du sable très fin, et on la porte dans le bain galvanique, après l'avoir plongée à nouveau dans la solution acide.

Lorsqu'on veut dorer ou argenter la fonte, il faut d'abord l'étamer, puis la cuivrer, le cuivre lui-même, déposé directement sur la fonte, y adhérant mal.

Le *fer* se traite comme la fonte. L'*acier* est dégraissé dans une solution bouillante de potasse, puis rapidement lavé à l'eau acidulée au $\frac{1}{10}$ par l'acide sulfurique.

PRÉPARATION DE L'ALUMINIUM. — L'aluminium se recouvre difficilement d'un dépôt galvanique ; on arrive cependant à le cuivrer, le dorer ou l'argenter après lui avoir fait subir un décapage spécial et un léger cuivrage par immersion dans un sel de cuivre.

Procédé Margot. — La méthode de préparation de l'aluminium, en vue d'un cuivrage galvanique ultérieur, préconisée par M. Margot, assistant à l'Université de Genève donne de bons résultats.

Le recouvrement de l'aluminium par d'autres métaux, au moyen du courant électrique, n'avait donné jusqu'au moment des recherches de ce physicien que des résultats défectueux que l'on peut attribuer en partie à la nature des bains employés qui corrodent l'aluminium, mais surtout à la présence

d'une pellicule d'alumine qui fait obstacle au contact parfait des surfaces métalliques. Aussi le métal déposé sur l'aluminium par voie galvanique se présente-t-il à l'état pulvérulent, ou s'il est franchement métallique, c'est le cas du dépôt de cuivre effectué dans un bain de sulfate de cuivre, il se détache en larges écailles à la moindre flexion de la pièce ou sous la pression d'un brunissoir. La réussite du cuivrage de l'aluminium offre un intérêt considérable pour l'industrie, car, par cet intermédiaire, l'argenture, la dorure ou le nickelage de ce métal pourraient aisément se réaliser. Ce métal léger se prêtant à la création d'une foule d'objets d'utilité courante ou de luxe, serait plus vite adopté s'il se présentait sous un aspect plus engageant et à l'abri de la patine terne qu'il prend à l'usage.

Le problème à résoudre pour obtenir l'adhérence du dépôt de cuivre consiste essentiellement à débarrasser le métal de la couche d'oxyde qui le recouvre lors de la mise au bain, et d'en prévenir la formation ultérieure dans le bain de cuivrage lui-même.

L'observation suivante, faite au cours des essais entrepris par M. Margot dans ce but, lui a indiqué la voie à suivre.

Lorsqu'on décape une feuille d'aluminium dans l'acide chlorhydrique, mieux dans une solution chaude et un peu concentrée de cet acide, et qu'on la plonge ensuite dans un bain de sulfate de cuivre, on remarque un dégagement de gaz très abondant et l'aluminium se recouvre instantanément d'une couche de cuivre spongieux et peu adhérent. Le même fait ne se produit pas avec l'aluminium plongé dans le bain de cuivre s'il n'est pas préalablement immergé dans une solution d'acide chlorhydrique.

Ce procédé très imparfait ne donne, ainsi qu'il est dit plus haut, qu'un dépôt pulvérulent et sans adhérence : il n'en est plus de même en opérant de la manière suivante : l'objet à cuivrer, en aluminium pur, est préalablement décapé dans une solution chaude de carbonate alcalin, soude ou potasse, de façon à rendre la surface striée et poreuse. Cet état de porosité de la surface est nécessaire pour faciliter l'adhérence du métal déposé. L'objet est ensuite lavé à grande eau, soigneusement nettoyé et brossé ; puis on l'immerge pendant quelques instants dans une solution chaude et diluée de $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{20}$ d'acide chlorhydrique. Cette solution attaquant le métal, le recouvre d'une couche de chlorure d'aluminium, qui le met à l'abri de l'oxydation ; puis l'objet est immergé un temps très court dans un baquet d'eau. L'excès de chlore disparaît, mais il en reste suffisamment dans les pores du métal, pour que, par l'immersion dans une solution peu concentrée et légèrement acide de sulfate de cuivre il se produise un beau dépôt adhérent de cuivre sur l'aluminium, tandis qu'un dégagement abondant de gaz se manifeste. Ce premier dépôt de cuivre peut être suffisant dans bien des cas, mais il peut être continué par le courant électrique. On peut même faire les deux opérations simultanément, c'est-à-dire mettre l'objet à cuivrer en contact avec une source d'électricité de façon que le courant électrique passe à travers le bain de sulfate de cuivre au moment même où l'objet y est plongé. Cependant il est préférable d'opérer un cuivrage préalable par simple immersion dans le bain de cuivre, et, après un lavage à grande eau, de le terminer par un courant électrique. Comme on le sait, l'aluminium n'est pas attaqué sensiblement à froid par l'acide sulfurique pur ou dilué, ni même en présence

d'un autre métal, et il ne précipite pas non plus le cuivre du sulfate de cuivre, ce que font par exemple le fer, le zinc et d'autres métaux avec une grande énergie; le phénomène change entièrement de nature si la surface de l'aluminium retient des traces de chlore libre ou combiné sous la forme de chlorure d'aluminium. On peut supposer que le chlore agit comme un intermédiaire, qui provoque par suite de réactions l'attaque continue de l'aluminium. En effet, on peut admettre que le chlore se combine au métal pour former du chlorure d'aluminium, lequel est lui-même décomposé par l'acide sulfurique pour former du sulfate d'alumine soluble, tandis que le chlore mis de nouveau en liberté reforme du chlorure d'aluminium et que le cuivre de même libéré se dépose sur l'aluminium, très heureusement pour le but à atteindre, non à l'état pulvérulent, mais métallique et adhérent. L'action chimique une fois commencée persiste jusqu'à décomposition complète du bain de cuivrage; aussi, trop prolongée, devient-elle préjudiciable à la solidité du dépôt de cuivre, le métal sous-jacent continuant à être attaqué visiblement, tandis que le dégagement de gaz tend à soulever le cuivre. La première couche obtenue en quelques secondes par un simple trempage, il est nécessaire de laver l'objet dans l'eau courante, et de le mettre seulement alors en communication avec le courant électrique. Le dégagement de gaz, ainsi que toute attaque nuisible, cessent complètement par la disparition des dernières traces de chlore ou de chlorure d'aluminium, et le cuivre se dépose régulièrement jusqu'à l'épaisseur que l'on juge suffisante d'obtenir.

La manière d'opérer peut donc être résumée :

1° Décapage au moyen d'un carbonate alcalin pour rendre la surface de l'aluminium striée et poreuse;

2° Après un fort lavage à l'eau courante, immersion dans une solution chaude d'acide chlorhydrique au $\frac{1}{20}$ environ;

3° Lavage superficiel à l'eau pure;

4° Mise au bain de simple trempé dans une solution peu concentrée et légèrement acide de sulfate de cuivre jusqu'à obtention d'un dépôt uniforme;

5° De nouveau lavage à grande eau pour chasser toute trace de chlore;

6° Mise au bain traversé par le courant électrique.

L'aluminium cuivreux (celui que l'on utilise pour sa grande résistance mécanique est à 6 p. 100 de cuivre) se laisse aussi facilement recouvrir que l'aluminium pur. Le décapage ne doit alors pas se faire aux carbonates alcalins, mais dans une solution chaude et diluée d'acide nitrique qui produit une surface mate très belle et extrêmement blanche. Cet alliage se laisse remarquablement bien cuivrer par la méthode du simple trempage, après immersion dans le bain d'acide chlorhydrique, mais on peut aussi, sans cette précaution préalable, le cuivrer directement par voie électrique et obtenir un dépôt adhérent.

Observation. — La formation d'une couche d'oxyde qui tend constamment à se former sur l'aluminium, a été observée par van der Weyde dans le cours d'une étude sur le rôle de l'aluminium dans les couples voltaïques.

« Si l'on emploie dans l'électrolyse du sulfate de cuivre une anode en cuivre et une cathode en aluminium, et que l'on fasse passer le courant, par conséquent, dans l'intérieur de l'électrolyte du cuivre à l'aluminium, la résis-

tance du bain est la même que si les deux électrodes étaient en cuivre, l'intensité du courant dépendant du nombre d'éléments employés et de la résistance du bain. Le cuivre se dépose donc sur l'aluminium d'une façon normale. Par contre, si l'on renverse le sens du courant, de telle sorte qu'il chemine de l'aluminium au cuivre, l'oxygène naissant se dégageant sur la lame d'aluminium, l'oxyde et forme ainsi une pellicule qui offre une résistance telle au passage du courant que celui-ci cesse presque entièrement. On peut même augmenter graduellement la force électromotrice de la pile (on a poussé l'expérience jusqu'à 20 volts) sans produire une augmentation proportionnelle de courant avec le nombre des éléments employés. Ce n'est pas à proprement parler un phénomène de polarisation de la lame d'aluminium, cette force contre-électromotrice serait assez vite dépassée, mais bien une résistance due à la formation d'une couche d'alumine. A cette occasion M. van der Weyde faisait observer très justement que c'est à tort que l'on trouve souvent cité l'emploi de l'aluminium pour remplacer le platine dans la pile de Grove, un phénomène identique au précédent se produisant sur la lame d'aluminium, qu'il attribue à la présence d'une couche d'oxygène mais non d'oxyde, ainsi que nous le supposons ici. L'expérience montre, en effet, que la pile de Grove ainsi modifiée ne produit plus qu'un très faible courant électrique.

CUIVRAGE

Un grand nombre d'objets de fer, de fonte ou de zinc sont industriellement recouverts d'une couche plus ou moins épaisse de cuivre, dans le but d'en prévenir l'oxydation et de leur donner en même temps une apparence plus artistique.

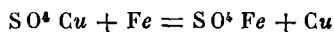
Nous avons vu, en outre, que beaucoup d'objets destinés à être nickelés, argentés, ou dorés, devaient recevoir un cuivrage intermédiaire.

Ces diverses applications montrent l'importance de cette partie de la *métallisation*.

CUIVRAGE AU TREMPÉ. — Nous dirons d'abord quelques mots des anciens procédés chimiques, appliqués au cuivrage du fer et du zinc, sans intervention d'aucun courant.

On prépare un bain composé d'une dissolution de sulfate de cuivre au $\frac{1}{50}$ renfermant une quantité d'acide sulfurique égale au poids du sel dissous ; un objet en fer trempé dans ce bain pendant quelques minutes se recouvre d'une mince couche de cuivre rouge.

Cette action est due à la décomposition du sulfate de cuivre par le fer, en vertu du principe du *travail maximum* ; la chaleur de formation du sulfate de fer étant supérieure à celle du sulfate de cuivre, il se forme du sulfate de fer et le cuivre se dépose.



Si l'immersion est de courte durée, la couche de cuivre est brillante,

suffisamment adhérente, mais comme elle est très mince elle ne peut guère résister au frottement ; elle présente rapidement des solutions de continuité et n'assure plus la conservation du métal sous-jacent.

Si l'immersion est prolongée, le cuivre réduit se dépose à l'état de bouillie sans adhérence, il faut alors avoir recours au laminoir ou à la filière pour rassembler ces molécules, les écraser sur le fer et encore n'arrive-t-on ainsi à leur donner qu'une solidité très relative.

En raison même du peu de résultats qu'il donne, le cuivrage sans l'intervention du courant est abandonné aujourd'hui.

Ce que l'on vient de dire sur le cuivrage au trempé du fer, s'applique au cuivrage au trempé du zinc.

CUIVRAGE GALVANIQUE. — Le cuivrage galvanique est beaucoup employé aujourd'hui ; il donne aux métaux pauvres, fer, fonte, zinc, étain un aspect plus riche et les garantissent de l'action oxydante de l'air.

Nous savons aussi que les objets préalablement cuivrés se recouvrent plus aisément que d'autres métaux riches tels que l'or et l'argent ; il est également plus facile de les bronzer, propriété précieuse pour les fabricants d'imitation de bronze.

Cuivrage de la fonte et du fer.

L'industrie de la fonte artistique a reçu un très grand développement en France où elle a été appliquée à la reproduction des chefs-d'œuvre de la statuaire et à l'ornementation de nos habitations. Mais si la fonte se coule bien, si ces moulages présentent une grande précision de contours, et une remarquable netteté de détails, par contre elle s'oxyde facilement, et ses qualités se trouvent, de ce fait, en partie annihilées.

On a imaginé plusieurs préservatifs ; le plus connu, avant le cuivrage était la *peinture à l'huile* dont l'application était simple et économique, mais d'un entretien assujettissant et d'un aspect peu artistique.

Le cuivrage résiste mieux que la peinture à l'action du temps ; il conserve en outre aux pièces l'aspect métallique que la peinture leur faisait perdre, et n'altère aucune des finesses artistiques des pièces de fonte.

PROCÉDÉ RUOLZ. — Le plus ancien procédé de cuivrage du fer, nous dit M. Fontaine, est dû au baron Ruolz ; il consiste à décomposer le cyanure double de cuivre et de potassium par un fort courant électrique. Il donne d'assez bons résultats sur le fer très sain et sur l'acier, à la condition que les objets soient décapés d'une manière parfaite ; quant au fer ordinaire et surtout à la fonte qui contiennent toujours des pailles, des trous et des impuretés de toute nature, la couche de cuivre n'y est jamais continue, et la rouille ne tarde pas à apparaître aux points privés de cuivre.

Si l'on cherche à augmenter l'épaisseur du dépôt, en portant l'objet dans un bain acide de sulfate de cuivre, l'acide, pénétrant à travers la couche, attaque le métal sous-jacent et détruit toute adhérence. Ce procédé est d'ailleurs très cher, parce que les cyanures sont d'un prix élevé et se détruisent à la longue dans la dissolution électrolytique.

Les travaux de Oudry, Weill et Gauduin, pour ne citer que les principaux physiciens qui se sont occupés de cette question, ont été le signal de nouveaux progrès à la suite desquels le cuivrage galvanique est devenu réellement industriel.

PROCÉDÉ OUDRY. — Nous savons déjà qu'il est difficile de déposer *directement* sur la fonte une couche de cuivre, réunissant les qualités d'adhérence, de solidité et de durée qui, tout en conservant aux produits de la statuaire exécutée en fer un aspect artistique, leur assurent une durée en rapport avec les dépenses entraînées par la galvanisation.

M. Oudry a résolu le problème au moyen d'un procédé mixte, consistant à enduire la fonte d'un vernis plombaginé et à déposer le cuivre par-dessus.

Le fer est d'abord recouvert d'une couche de peinture au minium, puis d'une couche d'un vernis résineux très résistant, que l'on fait sécher à l'étuve ; enfin on étend de la plombagine avec soin sur cette enveloppe, afin de la rendre conductrice de l'électricité.

La pièce est plongée dans un bain constitué par une solution saturée de sulfate de cuivre renfermant 10 p. 100 d'acide sulfurique libre.

Dans ces conditions le métal, préservé par le vernis ne peut plus être attaqué par l'acide du bain et il est possible d'obtenir un dépôt homogène.

L'avantage essentiel du procédé Oudry est donc d'éviter le contact des deux métaux, fonte et cuivre, et par suite la formation d'un couple voltaïque aux points où l'enveloppe métallique présenterait accidentellement une déchirure ; or on sait que dans ce cas la rouille se forme rapidement aux points découverts, et que la pièce ne tarde pas à perdre son cachet artistique.

Mais à côté de cet avantage, le procédé Oudry présente des inconvénients graves ; en premier lieu, le dépôt n'étant pas adhérent à la pièce, il ne présente à lui seul une résistance suffisante que s'il possède une assez grande épaisseur, 1 millimètre au moins, aussi le cuivrage ainsi compris est coûteux, malgré le prix peu élevé des substances qui entrent dans la formation du bain.

Il arrive aussi que l'épaisseur est insuffisante ; il se produit des éraflures sous l'action des chocs et la couverture métallique s'en va par lambeaux ; on répare le mal en appliquant avec un fer rouge sur les points découverts un enduit formé de résine, de copal et de cuivre en poudre.

L'inconvénient le plus grave du procédé Oudry réside dans ce fait que les deux couches de vernis, puis l'enveloppe épaisse de cuivre, empâtant les détails de la ciselure, le caractère artistique des pièces, qui dépend principalement de la netteté des contours, se trouve considérablement diminué.

Il n'en est pas moins vrai que ce procédé est le premier qui ait été pratiquement appliqué sur une grande échelle : Les candélabres de la ville de Paris, les belles fontaines de la place de la Concorde, de la place Louvois et un grand nombre de statues et de bas-reliefs ont été cuivrés à Auteuil, dans les ateliers de l'inventeur.

Le prix du cuivrage de pièces de la grosseur des candélabres ordinaires est de 9 fr. par kilogramme de cuivre déposé, avec 1 mm. d'épaisseur et la

durée de l'opération dure cinq jours environ; le prix du cuivrage pour les grands objets d'art peut s'élever à 25 fr. le kilogramme.

Si l'on compte le poids de la fonte, on peut admettre que ce genre de cuivrage donne des pièces dont le prix varie entre 1 fr. et 1,50 fr. le kilogramme.

Depuis quelques années, M. Oudry fils, a simplifié le procédé primitif, en remplaçant les couches d'enduit isolant et la couche de plombagine par une immersion des objets en fonte dans une peinture épaisse formée d'huile chaude et de poudre de cuivre en suspension dans le liquide. En sortant de ce bain, les objets sont séchés à l'étuve, puis frottés avec une brosse métallique et de la poussière de cuivre.

Données électriques. — On peut se proposer de calculer, *a priori*, la durée θ en heures d'une opération donnant un dépôt d'une épaisseur de 1 mm., et l'énergie électrique Tch en chevaux-heure dépensée par kilogramme de cuivre dépensé.

La première de ces deux quantités, θ , dépend uniquement de la *densité de courant* (intensité par décimètre carré) aux électrodes; celles-ci sont toujours placées face à face et présentent la même surface.

La seconde quantité, Tch , dépend tout à la fois de la différence de potentiel aux électrodes, E , et de la quantité d'électricité, 19 , mise en jeu.

$$Tch = \frac{EI\theta}{736}$$

Le terme E est lui-même fonction de la densité du courant D et de la résistance spécifique R du bain électrolytique.

La densité du courant est généralement inférieure à 1 ampère par décimètre carré; considérons le cas maximum, c'est-à-dire $D = 1$; il se dépose alors, suivant la *première loi*, dite de *quantité*, par heure et par décimètre carré 1,19 gr. de cuivre.

D'autre part, le poids du métal déposé correspondant à une épaisseur de 1 mm. sur une surface de 1 dcm², ou 100 cm² est égal à 89,25 gr., 8,925 étant la *densité* du cuivre, c'est-à-dire le poids de 1 dcm³ de cuivre; il s'en suit que le temps θ nécessaire pour déposer cette quantité de métal (89,25 gr.) sera donné par le rapport simple $\theta = \frac{89,25}{1,19} = 75$ heures, c'est-à-dire une durée d'un peu plus de trois jours en marche continue.

Il est évident que le temps θ est inversement proportionnel à la densité de courant.

On calcule de même facilement la quantité d'énergie électrique que nécessite le dépôt de 1 kg. de cuivre, correspondant dans le cas qui nous occupe, à un dépôt d'une couche de 1 mm. de métal sur une surface de 11,2 dcm² (chaque décimètre carré recevant 89,75 gr. de cuivre).

Remplaçons dans la formule qui donne la valeur de la quantité cherchée $Tch = \frac{EI\theta}{736}$ les termes E , I , θ par leur valeur.

Nous avons trouvé $\theta = 75$ heures; la densité de courant étant l'unité, l'intensité I correspondant à 11,2 dcm² sera de 11,2 ampères; l'expérience nous indique que lorsqu'on dépose du cuivre d'une solution de sulfate de cuivre saturée renfermant 10 p. 100 en poids d'acide sulfurique, avec anode

soluble, la différence de potentiel, qui varie avec la masse du bain et l'écartement des électrodes, oscille entre 0,3 et 0,6 volt, en prenant la valeur maximum $E = 0,6$ volt, nous pouvons écrire :

$$Tch = \frac{0,6 \times 11,2 \times 75}{736} = 0,6848 \text{ chev.-heure.}$$

La quantité d'énergie électrique à dépenser pour le dépôt d'une tonne sera 684,8 chev.-heure, ou 28,5 chev.-journée.

PROCÉDÉ WEILL. — Weill cuivre directement la fonte, c'est-à-dire sans employer comme Oudry une substance intermédiaire, isolant le cuivre du métal sous-jacent. Il se sert d'une liqueur alcaline composée d'une solution de tartrate double de cuivre et de potasse avec excès de la dernière base.

Le tartrate de cuivre seul est insoluble dans l'eau, mais il se dissout aisément en présence de proportions équivalentes de tartrate de potasse et d'un excès d'alcali.

L'excès de potasse augmente en outre la conductibilité du bain, prévient l'attaque de la fonte par le sel de cuivre et assure une bonne adhérence du cuivre sur la fonte.

De plus la propriété qu'ont les solutions alcalines tartriques de dissoudre l'oxyde de fer sans attaquer le fer lui-même, est appliquée au décapage de la pièce, qui en fait est décapée en même temps qu'elle se cuivre.

En pratique toutefois, il vaut mieux procéder à un décapage préalable aussi complet que possible, et ne laisser au bain que le soin d'achever l'opération en ce qu'elle pourrait avoir eu de défectueux.

Weill est parvenu à revêtir instantanément à la température ordinaire et au moyen d'un seul bain, la plupart des métaux usuels et leurs alliages, d'une mince couche adhérente de cuivre, présentant, suivant les modifications apportées au procédé primitif, les couleurs les plus vives et les plus variées.

Ces colorations dues à la production d'oxydes de cuivre de compositions très diverses et non encore déterminées, peuvent s'appliquer à tous les métaux et leur épaisseur est si faible qu'elle n'altère en rien les contours des bijoux les plus délicats, auxquels elles donnent des colorations très curieuses et parfois assez heureuses (Fontaine).

Des ornements en fonte moulée ou en tôle estampée peuvent également, grâce à ces procédés, se revêtir de couleurs vives et très variées.

PROCÉDÉ GAUDUIN. — On obtient également avec ce procédé le cuivrage direct de la fonte.

Le bain est formé d'un sel double à acide organique mais avec un excès d'acide, contrairement au bain préconisé par Weill qui renferme un excès d'alcali.

L'acide organique adopté par Gauduin est l'acide oxalique ; on employait d'abord la soude pour former le sel double, mais on n'arrivait alors pas à dissoudre une assez grande quantité de cuivre pour rendre le bain suffisamment conducteur et l'on ne pouvait fonctionner qu'à chaud.

Plus tard la composition du bain fut modifiée, et la soude remplacée par l'ammoniaque, et la liqueur était formée d'une solution d'oxalate double de cuivre et d'ammoniaque avec un grand excès d'acide oxalique.

L'ammoniaque étant un très bon dissolvant de cuivre, on obtient par sa présence des bains très riches en cuivre, par suite très bon conducteur de l'électricité et pouvant fonctionner à froid.

La formule définitivement adoptée sera :

Eau de pluie, 10 litres ; sulfate de cuivre, 250 gr. ; acide oxalique, 530 gr. ; ammoniaque, 500 gr.

Les avantages de ce bain sont considérables ; l'acide oxalique en excès dissolvant facilement l'oxyde de fer, la surface de la pièce à métalliser se décape avant de se cuivrer, et cela sans dégagement gazeux.

Toutefois les pièces avant d'être introduites dans le bain subissent un décapage préalable ; elles sont à cet effet, plongées dans une dissolution d'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$, puis rincées à l'eau ; dégraissées dans une dissolution chaude de carbonate de soude et rincée une dernière fois à grande eau.

La composition du bain varie peu par l'usage ; les anodes, étant en cuivre, entretiennent constamment sa richesse ; il suffit d'ajouter de temps en temps un peu de dissolution ammoniacale de cuivre.

Il est vrai que le bain se charge à la longue d'oxalate de fer résultant du décapage de la pièce, mais il s'en trouve plutôt amélioré.

On a remarqué, en effet, qu'un bain neuf donne des dépôts aigres ; ceux que l'on obtient avec de vieux bains sont au contraire plus malléables.

Lorsque la pièce est recouverte d'une couche de cuivre appréciable et continue, on peut compléter sa métallisation dans un bain au sulfate de cuivre acide, avec lequel l'opération est conduite plus rapidement, tout en étant moins coûteuse.

COMPOSITION DE QUELQUES BAINS. — A côté des bains préconisés et appliqués en grand par Weill et Gauduin, il en a été proposé d'autres qui peuvent être employés également dans le cuivrage direct de la fonte ou du zinc, et avec lesquels on obtient une couverte de cuivre belle, solide et inaltérable. Voici la composition de quelques-uns d'entre eux que donne M. Emile Bouant.

Bain Watt. — On fait dissoudre 230 gr. de sulfate de cuivre dans un litre d'eau chaude ; dans la solution refroidie on verse progressivement de l'ammoniaque jusqu'à ce que l'oxyde de cuivre, d'abord précipité soit entré en dissolution dans l'excès d'alcali et ait fourni un liquide bleu et clair.

On ajoute ensuite une dissolution concentrée de cyanure de potassium jusqu'à disparition de la couleur bleue du sulfate de cuivre ammoniacal.

Ce bain est employé à une température d'environ 55°. Avant d'y être plongées, les pièces à cuivrer sont traitées par une dissolution alcaline, puis décapées à l'eau acidulée au $\frac{1}{20}$ d'acide sulfurique, et enfin passées au sable.

Bain Urquhart. — De composition semblable au bain de Ruolz, il est formé d'une dissolution de 900 gr. de cyanure de potassium à 50 p. 100 dans 4,5 lit. d'eau, additionnée progressivement d'autant de cyanure de cuivre que le liquide en peut dissoudre ; on ajoute ensuite 113 gr. de cyanure de potassium libre.

Bains Roseleur. — Plusieurs formules ont été données par Roseleur ; elles s'appliquent à toutes les circonstances.

1° Bain, à base de cyanure de potassium ; c'est un des meilleurs, à condition qu'on dispose de cyanure pur ; il convient à tous les *métaux* ou *alliages métalliques* et s'emploie indifféremment à *froid* ou à *chaud* :

Eau ordinaire, 10 litres ; acétate de cuivre, 200 gr. ; carbonate de soude, 200 gr. ; bisulfite de soude, 200 gr. ; cyanure de potassium à 98 p. 100, 200 gr.

2° Bain, fonctionnant à *froid* pour le *fer* et l'*acier* :

Eau ordinaire, 25 litres ; acétate de cuivre, 475 gr. ; carbonate de soude, 1000 gr. ; bisulfite de soude, 500 gr. ; ammoniacque, 350 gr. ; cyanure de potassium à 75 p. 100, 500 gr.

3° Bain, fonctionnant à *chaud* :

Eau ordinaire, 25 litres ; acétate de cuivre, 500 gr. ; carbonate de soude, 500 gr. ; bisulfite de soude 200 gr. ; ammoniacque, 500 gr. ; cyanure de potassium à 75 p. 100, 700 gr.

4° Bain, fonctionnant à *froid* ou à *chaud* pour la *fonte*, l'*étain* ou les gros objets de *zinc* :

Eau ordinaire, 25 litres ; acétate de cuivre, 550 gr. ; bisulfite de soude, 300 gr. ; ammoniacque, 200 gr. ; cyanure de potassium à 75 p. 100, 500 gr.

5° Bain, fonctionnant à *chaud* pour les petits objets de *zinc* :

Eau ordinaire, 20 à 25 litres ; acétate de cuivre, 450 gr. ; bisulfite de soude, 400 gr. ; ammoniacque, 150 gr. ; cyanure de potassium à 75 p. 100, 700 gr.

PROCÉDÉ WALENN. — Un des plus récents, il est appliqué au cuivrage de la fonte et du fer.

La pièce à cuivrer est d'abord décapée dans une solution étendue d'acide sulfurique, puis lavée à grande eau et plongée ensuite dans une solution bouillante de potasse caustique.

La pièce est portée toute chaude dans le bain galvanique où elle achève de se décaper.

Le bain est formé d'un sel de cuivre, sulfate de cuivre par exemple, mélangé avec du cyanure de potassium en quantité suffisante pour former un cyanure double de cuivre et de potassium, et du tartrate neutre d'ammoniacque.

Convenablement préparé, le bain conserve une composition constante pendant la galvanisation, sans donner de dégagements de vapeurs ni d'odeurs désagréables.

Cuivrage des rouleaux d'impression.

Les rouleaux destinés à l'impression étant ordinairement en cuivre massif, coûtent assez cher ; on a essayé de les remplacer par des rouleaux de fonte ou de fer recouverts d'une couche de cuivre galvanique, mais ce n'est pas sans difficulté qu'on a réussi à obtenir un dépôt suffisamment épais, compact et résistant.

Les deux procédés les plus employés dans la fabrication des rouleaux de fonte cuivrée sont ceux de Wilde et de Schlumberger.

PROCÉDÉ WILDE. — Appliqué à Manchester ; il est surtout caractérisé par ce fait que le cylindre à recouvrir est animé d'un mouvement rapide de rotation dans le bain galvanique, de telle sorte que sa surface est successivement en contact avec de nouvelles couches d'électrolyse, ce qui permet d'employer des courants de plus grandes densités.

Le rouleau est disposé entre deux cylindres en cuivre pris comme cathodes et pouvant être tournés à la main de temps en temps.

Avant d'être plongé dans le bain, le rouleau en fer est porté à une température de 80° par immersion dans l'eau bouillante.

On y dépose une première couche de cuivre à l'aide d'un bain au cyanure, et on soumet cette couche à une forte pression au moyen de laminoirs en acier trempé ; on augmente ainsi l'adhérence du cuivre sur le fer, et on accroît la densité et par suite la ténacité du métal déposé.

On substitue ensuite au bain de cyanure un bain ordinaire au sulfate de cuivre acide, avec lequel on dépose successivement de minces couches de cuivre, en ayant soin de passer le cylindre au laminoir après le dépôt de chaque couche.

PROCÉDÉ SCHLUMBERGER. — M. Fontaine en a fait la description, d'après l'*Electro-métallurgie* de Gore.

Le cylindre, après avoir été décapé par les méthodes connues, est déposé d'abord pendant vingt-quatre heures dans un bain formé de deux liquides, mélangés ensemble et de composition suivante :

Premier liquide. — Eau, 12 parties ; cyanure de potassium, 3 parties.

Deuxième liquide. — Eau, 16 parties ; carbonate de soude, 4 ; sulfate de soude, 2 ; sulfate de cuivre, 1 partie.

On lance un faible courant ; après vingt-quatre heures, le cylindre est retiré, lavé à grande eau, puis frotté avec de la pierre ponce pulvérisée et lavé de nouveau avec une solution de sulfate de cuivre contenant $\frac{1}{300}$ en volume d'acide sulfurique.

Cela fait, on plonge de nouveau le cylindre dans la première solution alcaline, puis dans un nouveau bain contenant un mélange de deux liquides :

Premier liquide. — Eau, 10 parties ; cyanure de potassium, 2 ; ammoniaque aqueuse, 3 parties.

Deuxième liquide. — Eau, 16 parties ; carbonate de soude, 4 ; sulfate de soude, 2 ; acétate de cuivre cristallisé, 2 parties.

Avec ce bain définitif on n'emploie pas une source extérieure d'électricité ; le cylindre à recouvrir constitue le pôle positif d'une pile, dont le bain forme le liquide anodique, et il est entouré de vases poreux, contenant des lames de zinc et de l'acide sulfurique dilué ; le zinc étant mis en communication avec le cylindre par un fil métallique extérieur, il se produit un courant électrique de faible intensité et le cylindre se recouvre de cuivre.

On le retourne une fois par jour pour rendre le dépôt uniforme ; il faut au moins un mois pour que celui-ci atteigne une épaisseur de 1 millimètre.

On n'emploie pas de laminoirs comme dans le procédé précédent.

Cuivrage des fils télégraphiques.

Le cuivrage des fils télégraphiques d'acier s'effectue en grand dans la *Postal Telegraph Compagny*, à New-York.

L'électrolyte est constitué par une solution de sulfate de cuivre contenue dans deux cents bacs indépendants les uns des autres.

Le courant nécessaire à la galvanisation est fourni par 24 machines électriques.

Le fil, enroulé d'abord sur de grandes bobines, passe lentement dans une série de bains jusqu'à ce qu'il soit recouvert d'une couche suffisante de cuivre.

Chaque opération dure soixante jours.

On dépose environ par jour 250 kg. de cuivre, sur 16 km. de fil d'acier.

Cuivrage des obus.

Voici comment on opère en Angleterre : les projectiles sont préalablement dégraissés à la potasse caustique, puis frottés avec une brosse et de la pierre ponce en poudre, et finalement lavés à grande eau.

Cela fait, on dépose d'abord sur la surface totale de l'acier une mince couche de nickel, en se servant comme électrolyte d'une solution saturée de sulfate de nickel, rendue alcaline par l'addition d'ammoniaque.

On plonge ensuite, totalement, les projectiles nickelés dans un bain cuivreux renfermant 1 kg. de sulfate de cuivre pour 4 litres et demi d'eau ; et marquant 17° environ à l'aréomètre Baumé.

On laisse les pièces dans ce deuxième bain pendant dix heures ; par l'action du courant elles se recouvrent de cuivre sur toute leur surface.

Finalement les projectiles sont disposés dans un troisième bain de cuivre différent du deuxième, sinon comme composition du moins comme disposition ; les pièces n'y plongent, en effet, que sur une partie de leur longueur, de façon que la couche de cuivre, à la base de l'obus, qui constitue le *bourrelet*, soit plus épaisse à la sortie du dernier bain que la couche de cuivre avoisinant la pointe.

Les bourrelets exigent pour se former de trente à cinquante heures.

Cuivrage du zinc.

La plupart des procédés décrits pour le cuivrage de la fonte s'appliquent au cuivrage du zinc ; dans les deux cas, on se trouve en présence des mêmes difficultés, le cuivrage du zinc serait toutefois plus facile, parce que les pièces de zinc étant en général moins exposées que celles de fonte la solidité du dépôt y joue un rôle moins important. Nous avons vu que les bains au

cyanure, et particulièrement ceux de Roseleur s'appliquent indistinctement au fer et au zinc.

M. Watt de New-York a indiqué pour les bains destinés au cuivrage du zinc la composition suivante :

On dissout 230 gr. de sulfate de cuivre dans un litre d'eau chaude et l'on ajoute graduellement à la solution refroidie de l'ammoniaque de densité 0,88, jusqu'à ce que l'oxyde de cuivre qui précipite d'abord se redissolve dans l'ammoniaque en excès ; on verse ensuite une solution concentrée de cyanure de potassium, jusqu'à disparition complète de la couleur bleue du sulfate de cuivre ammoniacal, en laissant un léger excès de cyanure ; le bain est employé à la température de 50 à 55°.

Avant la mise au bain, les pièces de zinc sont dégraissées dans une solution alcaline, puis décapées dans un liquide formé de 10 litres d'eau et 450 gr. d'acide sulfurique, et finalement passées au sable.

Le bain Urquhart dont la formule a été donnée, à propos du cuivrage de la fonte, s'applique également bien au cuivrage du zinc ; comme les précédents il est à base de cyanure.

Lorsqu'on veut obtenir un dépôt épais de cuivre, on applique d'abord une couche très mince dans une solution de cyanure, puis on retire les pièces, on les lave à grande eau et on achève leur galvanisation dans un bain au sulfate acide de cuivre.

Cuivrage des corps non métalliques.

Sans vouloir traiter à fond une question qui se rattache aussi à la métallisation des corps non conducteurs de l'électricité et qui est étudiée plus loin, nous dirons quelques mots du procédé général que recommande Hockin.

On plonge les corps non métalliques ou mauvais conducteurs de l'électricité dans du collodion ioduré, puis dans une solution de nitrate d'argent ; on les expose ensuite à la lumière pendant quelques secondes et l'on précipite l'argent à l'état métallique au moyen d'un bain de protosulfate de fer acidulé par l'acide azotique, et finalement on les porte aux bains de cuivrage formés d'une solution neutre de sulfate de cuivre.

LAITONISAGE

Dans les arts, les petits objets en fer ou en laiton sont recouverts plus fréquemment d'une couche de laiton que de cuivre rouge.

Le *laitonisation* se pratique de la même manière que le cuivrage, seule la composition des bains est différente.

M. Fontaine, dans son ouvrage sur l'*Electrolyse* donne la formule suivante : cyanure de potassium, 12 parties ; carbonate de potassium, 600 ; sulfate de zinc, 48 ; chlorure de cuivre, 25 ; nitrate d'ammoniaque, 305 ; eau, 5 000 parties.

On dissout le cyanure dans 120 parties d'eau, et le carbonate de potas-

sium, le sulfate de zinc, le chlorure de cuivre dans le reste de l'eau, à la température de 60° environ.

On mélange les deux liquides et on y ajoute le nitrate d'ammoniaque en agitant le liquide. On laisse reposer la liqueur pendant quelques jours et on l'emploie après décantation, lorsqu'il ne se forme plus de dépôt.

BAIN RUSSELL ET WOOLRICH.

Acétate de cuivre, 3 730 gr. ; acétate de zinc, 373 gr. ; acétate de potassium, 3 730 gr.

On emploie pendant la métallisation soit une anode de laiton, soit deux anodes, l'une en laiton, l'autre en cuivre.

BAINS BRUNEL. — Première formule :

Chlorure de cuivre, 373 gr. ; carbonate de potassium, 9 325 gr. ; sulfate de zinc, 746 gr. ; nitrate d'ammoniaque, 4 660 gr.

On dissout le chlorure de cuivre dans 2,25 litres d'eau, le carbonate de potassium dans 27 litres, le sulfate de zinc dans 2,25 litres d'eau chaude ; on mélange ces dissolutions, on ajoute le nitrate d'ammoniaque et l'on étend le tout jusqu'à 50 litres.

Deuxième formule :

Carbonate de potassium, 3 730 gr. ; cyanure de potassium, 570 gr. ; sulfate de zinc, 466 gr. ; chlorure de cuivre, 310 gr. ; eau, 56 litres.

BAIN EMPLOYÉ PAR LA MAISON JAPY.

Acétate de cuivre, 100 gr. ; sulfate de zinc pur, 150 gr. ; carbonate de sodium, 300 gr. ; bisulfite de sodium, 250 gr. ; cyanure de potassium à 95 p. 100, 315 gr. ; eau, 10 litres.

PROCÉDÉS NEWTON. — Ce physicien a préparé plusieurs solutions pour le laitonisage et le bronzage, c'est-à-dire pour des dépôts d'alliages de cuivre et zinc, de cuivre et étain, de cuivre, zinc et étain.

Pour le laitonisage, Newton emploie des sels de cuivre et de zinc à même radical acide, et particulièrement les chlorures et les acétates mélangés avec des chlorures ou acétates de potassium, de sodium ou d'ammonium.

Il a proposé également un bain de composition suivante : cyanure de potassium, 373 gr. ; carbonate d'ammoniaque, 373 gr. ; cyanure de cuivre, 62 gr. ; cyanure de zinc, 31 gr. ; on dissout le tout dans 4,5 litres d'eau, que l'on porte à la température de 60°.

FORMULE DE HESS. — Le laitonisage exige beaucoup d'attention, l'intensité ou mieux la *densité* du courant ayant une certaine influence sur la couleur du dépôt : un courant fort donne une couleur pâle, un courant faible, une couleur foncée.

La formule suivante due à Hess évite les variations de couleur et les inconvénients des anciens bains : eau, 1 000 cm³ ; bicarbonate de sodium, 50 gr. ; chlorure d'ammonium, 25 gr. ; cyanure de potassium pur, 7 gr.

On achève de préparer le bain, c'est-à-dire on introduit les métaux à déposer, par l'électrolyse, en prenant comme anode une feuille de laiton qui recouvre toutes les parois du vase, qui contient l'électrolyte ; on suspend un morceau de laiton qui fait fonction de cathode et on fait circuler le courant pendant une heure.

Avec cette disposition, tous les métaux constituant l'anode se dissolvent d'abord dans le bain et se dépose ensuite sur les objets mis à la cathode avec leur teinte de l'alliage primitif.

On peut se servir comme liquide d'amorçage d'une dissolution, à poids égaux, de cyanure de potassium et de carbonate d'ammoniaque que l'on emploie à la température de 65°.

Coloration des objets en laiton.

MÉTHODE DE KUK. — Les objets servent d'anodes dans le bain ainsi composé : eau, 1 000 cm³ ; potasse caustique, 250 gr. ; litharge en poudre, 100 gr.

On dissout d'abord la potasse dans de l'eau bouillante, on ajoute ensuite la litharge.

Le courant électrique produit sur les objets servant d'anodes un mince précipité de peroxyde de plomb qui varie de couleur suivant son épaisseur ; on peut obtenir ainsi des colorations rouge, rouge bleui, verte et grise.

Les objets sont retirés du bain dès que la teinte convenable est établie. Il faut opérer avec des courants de faibles densités. La cathode est constituée par une feuille de platine, roulée sur elle-même, ayant la forme d'un cylindre ouvert et entourant complètement les objets à colorer.

BRONZAGE

On donne le nom de *bronzage* à l'opération dont le but est de donner à un métal récemment travaillé l'aspect d'un objet ancien, en imitant soit à l'aide des simples applications mécaniques, soit par des réactions chimiques, soit encore par un courant galvanique, l'apparence et le cachet que le temps et les influences atmosphériques impriment généralement aux métaux et alliages métalliques, particulièrement au cuivre et à ses composés.

BRONZAGE GALVANIQUE. — Ce procédé est peu appliqué, voici cependant quelques formules de bains appliqués au bronzage par dépôt galvanique.

M. Fontaine recommande comme bain de bronzage :

Cyanure de potassium, 50 parties ; carbonate de potassium, 500 ; chlorure d'étain, 12 ; chlorure de cuivre, 15 ; eau, 5 000 parties. Ce bain est employé à la température de 36° environ.

Newton emploie un électrolyte composé d'un tartrate double de protoxyde d'étain et de potassium, avec ou sans addition de potasse caustique ; l'anode est constituée d'une feuille de bronze et la cathode des objets à bronzer préalablement cuivrés ou laitonnés.

Newton réussit à déposer un alliage de zinc, étain et cuivre, en

employant un bain composé de : cyanure de cuivre et de potassium, zingate et stannate de potasse.

BRONZAGE CHIMIQUE. — Les procédés de bronzage qui sortent du domaine de l'électrolyse sont les plus employés; M. Emile Bouant en cite neuf principaux, qu'il est intéressant de connaître et qui permettent de terminer un objet d'art, tel qu'une médaille ou une statuette, qu'on a préalablement cuivré ou laitonisé par un courant.

I. — Appliqué surtout aux pièces en fer cuivré; on chauffe celles-ci sur un bain de sable, jusqu'à ce qu'elles aient acquis par oxydation la teinte désirée; cette méthode donne des résultats assez incertains.

II. — On chauffe l'objet cuivré à l'aide d'une lampe à alcool et on le frotte avec une brosse un peu humide saupoudrée de plombagine; là encore les résultats ne sont pas toujours satisfaisants.

III. — On étend du rouge d'Angleterre légèrement humecté avec une brosse fine sur le métal chauffé, à l'aide d'un feu clair, jusqu'à ce qu'on ne puisse la tenir à la main que difficilement.

IV. — On fait un mélange de : sanguine 5 parties; plombagine, 8 parties. On broie le tout avec de l'eau et de l'alcool de manière à obtenir une bouillie claire, qu'on étend à l'aide d'un pinceau sur la pièce assez fortement chauffée. Au bout de vingt-quatre heures de contact, on frotte longuement en tous sens avec une brosse demi-rude qu'on passe fréquemment sur un morceau de cire jaune, et ensuite sur les mélanges de sanguine et de plombagine. On obtient ainsi un bronze très brillant.

V. — Une solution de sulfhydrate d'ammoniaque, appliquée sur du cuivre rouge, qu'on chauffe ensuite légèrement donne un bronzage noir d'un bel effet. Ce bronzage est surtout très beau et très solide quand il est bruni.

VI. — Employé à la Monnaie de Paris, pour bronzer les médailles. On plonge ces dernières dans une solution d'eau bouillante de :

Vert-de-gris pulvérisé, 500 gr. ; sel ammoniac pulvérisé, 475 gr. ; vinaigre fort, 160 gr. ; eau, 2 litres.

L'opération s'exécute dans une casserole en cuivre non étamée; on sépare les médailles, les unes des autres, avec des baguettes de bois ou de verre.

VII. — Bronzage vert antique :

Vinaigre blanc, 500 gr. ; sel ammoniac, 8 gr. ; sel marin, 8 gr. ; ammoniaque liquide, 15 gr.

On applique cette composition, au pinceau et à diverses reprises, sur l'objet à bronzer préalablement bien nettoyé.

VIII. — Le zinc cuivré peut être mis en couleur avec le mélange de sanguine et de plombagine indiqué plus haut; ou bien avec une solution de sel ammoniaque (30 gr.) d'oxalate de potasse (8 gr.) dans un litre de fort vinaigre.

On applique cette liqueur avec un pinceau doux ou un tampon de chiffon, jusqu'à ce qu'on ait obtenu la couleur désirée.

IX. — On a souvent à donner une couleur noire au laiton. Les méthodes qu'on peut employer pour cela sont nombreuses.

On prend : 1 partie de perchlorure d'étain qu'on fait dissoudre dans l'eau et 2 parties de chlorure d'or en dissolution un peu concentrée. On mélange les deux liqueurs, et on en enduit le laiton. Au bout de dix minutes, on essuie avec un linge humide. Les chlorures doivent être à peine acides.

On peut également produire une couleur noire très foncée en mouillant d'abord le métal avec une solution étendue d'azotate de protoxyde de mercure et en transformant la couche de mercure qui s'est produite à la surface de l'objet en sulfure de mercure noir, par des immersions répétées dans une solution de sulfure de potassium.

Une autre méthode de bronzage consiste à plonger l'objet bien décapé dans une solution faible de sulfhydrate d'ammoniaque ou de sulfure de potassium ; le sulfure métallique qui se forme présente une couleur très belle.

Le bichlorure de platine est un excellent agent de coloration du laiton ; il lui communique une teinte d'un gris plus ou moins foncé tirant sur le brun, suivant l'état dans lequel se trouvent les surfaces soumises au traitement. Le même procédé est applicable aux objets de cuivre. On commence par préparer deux solutions de bichlorure de platine, l'une faible et bouillante, contenant 30 cgr. de bichlorure pour 1 litre d'eau, l'autre plus forte dont la température est de 43°.

Les objets à mettre en couleur sont d'abord décapés par immersion, pendant quelques secondes dans un bain chaud de crème de tartre (6,25 gr. de sel par litre d'eau) puis lavés deux fois avec de l'eau ordinaire et une troisième fois avec de l'eau distillée.

On les porte ensuite dans la solution faible et on les agite constamment sans les perdre de vue.

Dès qu'on aperçoit un changement de couleur bien prononcé, on les sort et on les passe dans la solution plus concentrée et plus froide de chlorure de platine, où on les agite jusqu'à ce qu'ils présentent la teinte désirée ; après quoi on les retire, on les lave à deux ou trois eaux, on les sèche dans la sciure de bois, et on vernit légèrement la surface afin de la mettre à l'abri de toute altération.

On pourrait substituer au chlorure de platine une dissolution de chlorure d'or, si le prix de cette dernière substance n'était pas trop élevé.

NICKELAGE

Le nickelage, par voie galvanique, proposé pour la première fois par Bottger, en 1846, a été définitivement rendu pratique à la suite des travaux de J. Adams (de Boston), Jacobi, Remington, Gaiffe (de Paris).

Une foule d'autres praticiens ont fait des observations précieuses sur cette question et en ont tiré des conséquences qu'il est utile de connaître ; nous citerons parmi les principaux MM. Pérille et Roseleur, de Paris ; Urquhart et Elmore, de Londres ; Watt, de New-York ; Pfanhauser, de Vienne ; Neumann, Schwarz et Weill, de Fribourg.

On recouvre généralement de nickel les métaux tels que le fer, l'acier, le

cuivre, le laiton, dans le but d'empêcher leur oxydation, ou de les préserver d'une usure rapide.

Le nickel, en effet, est un métal dur, tenace, susceptible d'un beau poli, non altérable à l'air.

Malheureusement le nickel étant attaqué par un grand nombre de substances alimentaires, telles que la graisse, la bière, la moutarde, les infusions végétales, on ne peut l'employer pour recouvrir le cuivre destiné aux usages culinaires.

Mais en dehors de cette application, le nickel est employé dans une foule d'industries grandes et petites, et le temps est proche sans doute où tous les objets en fer ou en acier d'un usage courant seront nickelés.

PRÉPARATION DES BAINS DE NICKEL. — On peut dire qu'un bon dépôt de nickel, blanc, susceptible, d'un beau poli, capable de se conserver longtemps sans altération dépend surtout de la pureté des substances qui entrent dans la formation du bain galvanique et du soin avec lequel il est préparé.

On opère généralement dans des bains ammoniacaux dont la formule varie à l'infini; les sels de nickel qu'on trouve dans le commerce renferment des impuretés tels que le cuivre, l'arsenic, le cobalt; il faut autant que possible, en choisir exempts de ces substances, ou n'en contenant que de très faibles proportions.

Il convient aussi de faire un choix judicieux de l'eau employée : les eaux de rivières, de sources et de puits sont souvent défectueuses; elles contiennent en dissolution du fer, de l'iode, des sulfates et des carbonates de chaux; il est préférable de se servir d'eau distillée.

La proportion du nickel dans le bain joue aussi un rôle; un bain pauvre en nickel est vite épuisé ou d'un entretien difficile; trop riche, il donne lieu à des cristallisations irrégulières et à de sombres colorations.

Les bains doivent être neutres autant que possible, et maintenus neutres pendant la durée de l'opération.

Il existe un grand nombre de formules de constitution des bains de nickel; voici les plus employées, données par M. Fontaine.

Bains Adams. — C'est Adams qui a indiqué les premiers bains formés de sel double de nickel et d'ammonium; ses procédés datent de 1869, et les électrolytes plus particulièrement indiqués étaient à base de chlorure et de sulfate.

1° Chlorure. — On dissout 135 gr. de nickel pur dans de l'acide chlorhydrique en évitant un excès d'acide et en chauffant lentement; on ajoute 2,25 litres d'eau froide et l'on verse graduellement de l'ammoniaque, jusqu'à ce que la solution soit neutre au papier de tournesol.

On fait dissoudre à part 70 gr. de chlorure d'ammonium; on mêle les deux solutions et on en étend d'eau le mélange jusqu'à un volume de 10 litres.

2° Sulfate. — 135 gr. de nickel pur sont dissous dans de l'acide sulfurique additionné de deux fois son poids d'eau; on neutralise par l'ammoniaque; on dissout à part 70 gr., de carbonate d'ammoniaque et on ajoute de l'acide sulfurique jusqu'à ce que la solution redevienne neutre.

On mélange les deux solutions et on étend d'eau jusqu'à 10 litres.

Adams attribuait le bon dépôt de nickel obtenu avec les bains de cette composition à l'absence de potasse et de soude.

M. Bouilhet a reconnu que c'est à la neutralité du bain qu'il faut surtout rapporter la beauté du dépôt ; celui-ci sera beau et résistant, même si le bain renferme de la potasse ou de la soude à la place de l'ammoniaque, s'il est neutre ; dès qu'il y a de l'ammoniaque libre dans un bain ammoniacal, de la potasse ou de la soude libre dans un bain contenant ces alcalins, le dépôt devient grisâtre et cassant.

Bain Gaiffe. — Semblable au bain d'Adams à base de sulfate de nickel :

Eau, 40 parties ; sulfate double de nickel et d'ammonium, 1 partie.

On fait dissoudre le sel double à chaud et l'on filtre après refroidissement.

Bain Roseleur.

Sulfate double de nickel et d'ammonium, 4 parties ; carbonate d'ammoniaque, 3 ; eau 100 parties.

On fait dissoudre séparément les deux sels, et l'on verse peu à peu la solution de carbonate d'ammoniaque dans celle de nickel, jusqu'à la neutralisation ; on complète avec de l'eau.

Bains Pfanhauser. — Les bains suivants ont fait leur preuve dans plusieurs applications industrielles :

Première formule. — Sulfate, azotate ou chlorure de nickel, 1 partie ; bisulfite de soude, 1 ; eau distillée, 20 parties.

Deuxième formule. — Sulfate, azotate ou chlorure de nickel, 1 partie ; sel ammoniac pur cristallisé, 1 ; eau distillée, 20 parties.

Bain Julius Weiss.

Sulfate d'oxydure de nickel, 20 parties ; chlorure d'ammonium, 10 ; acide citrique, 1 ; eau distillée, 500 parties.

On ajoute ensuite de l'ammoniaque jusqu'à neutralisation.

Bain G. Boden.

Azotate d'oxydure de nickel, 4 parties ; solution d'ammoniaque caustique, sulfite acide de soude, 50 ; eau distillée, 150 parties.

On fait dissoudre à part le bisulfite dans l'eau distillée, l'azotate d'oxydure de nickel dans l'ammoniaque, on mélange ensuite les deux solutions et l'on étend d'eau, jusqu'au volume prescrit.

Bain Perille. — Appliqué au nickelage de la quincaillerie et des pièces mécaniques : on dissout 80 gr. de sulfate double de nickel et d'ammonium par litre d'eau distillée ; filtrer après complet refroidissement ; le bain doit marquer 6° à 8° Beaumé.

Bains à base de sulfate. — Préconisés par le « Journal des applications industrielles » :

Première formule. — Sulfate de nickel pur, 1 kgr. ; tartrate d'ammoniaque neutre, 725 gr. ; acide tannique à l'éther, 5 gr. ; eau, 20 litres.

Deuxième formule. — Sulfate double de nickel et d'ammonium, 650 gr. ; sulfate de nickel pur, 350 gr. ; eau, 10 litres.

Le second bain seulement donne de bons résultats.

Bains Powell.

Première formule. — Sulfate de nickel, 270 gr. ; citrate de nickel, 200 gr. ; acide benzoïque, 70 gr. ; eau distillée, 10 litres.

Deuxième formule. — Chlorure de nickel, 140 gr. ; citrate de nickel, 140 gr. ; acétate de nickel, 140 gr. ; phosphate de nickel, 140 gr. ; acide benzoïque, 70 gr. ; eau, 10 litres.

Les bains de Powell sont caractérisés par ce fait que les sels de nickel s'y trouvent à l'état de sels simples et non de sels doubles comme dans les bains précédents. L'acide benzoïque étant peu soluble dans l'eau, on fait d'abord dissoudre les sels de nickel à chaud, et lorsque le liquide est en ébullition, on ajoute l'acide benzoïque qui se dissout plus facilement dans la solution saline que dans l'eau seule.

PRÉPARATIONS DES PIÈCES. — Les objets qui doivent être soumis à l'action du bain reçoivent une préparation qui comprend trois opérations : le *polissage*, le *dégraissage* et le *décapage*.

Polissage. — Le polissage doit être d'autant plus soigné qu'on veut obtenir une surface nickelée plus brillante.

Les procédés conseillés pour le polissage varient d'un industriel à l'autre, et aussi avec la nature de l'objet à nickeler.

Pour les objets durs, en acier principalement, on frotte avec des roues tournantes en émeri (fig. 8), puis on termine à l'aide de disques de cuir saupoudrés de sable, et enfin avec de la chaux vive pulvérisée.

Les objets en métal doux (laiton, cuivre, etc.) sont achevés à l'aide d'une brosse circulaire, composée d'un grand nombre de rondelles de calicot serrées par des disques de cuir et retenues par des vis.

Dégraissage et décapage. — Ces opérations doivent être faites avec le plus grand soin ; comme pour le polissage, les procédés de dégraissage et de décapage varient d'un expérimentateur à l'autre.

Méthode de préparation de Watt. — Le *polissage* des pièces est opéré au moyen d'un cylindre revêtu de peau tannée de morse ou de cuir de collier de bœuf, etc., et du sable fin.

La pièce est passée à un second polissoir, et enfin terminée avec de la chaux vive finement pulvérisée.

Pour l'acier, et le fer, en particulier, on emploie une petite meule à l'émeri ou en cuir chargé de poudre d'émeri et d'huile, et on achève avec de la chaux vive.

Le *dégraissage* s'effectue dans une solution bouillante de potasse caustique ; l'acier, le fer et le laiton peuvent séjourner longtemps dans cette solution et on peut les brosser avec de la pierre ponce avant de les mettre au

bain ; l'étain, le métal anglais, les objets avec soudure à l'étain n'y sont maintenus que pendant quelques minutes.

Le *décapage* s'exécute dans des bains dont la composition varie avec l'objet traité ; on se sert pour la fonte brute d'une solution formée d'un quart de titre d'acide sulfurique dans 10 litres d'eau.

Le laiton après polissage et dégraissage est plongé dans une faible solution de cyanure de potassium, et après un bon rinçage frotté avec de la pierre ponce ou de la brique en poudre fine.

On lave à nouveau, on replonge la pièce dans la solution de cyanure, et après un lavage final on porte la pièce dans le bain galvanique.

Méthode de Pfanhauser. — Cet expérimentateur insiste sur ce fait que l'aspect final d'un objet nickelé dépend avant tout de son polissage avant la mise au bain.

Pour mener à bien cet opération, il se sert de disques en bois de tilleul, garnis de cuir et enduits de glu qu'il saupoudre avec de la poudre à polir.

Pour le polissage fin, il emploie des disques formés de plusieurs épaisseurs de drap enduit d'huile stéarique et saupoudré de chaux finement pulvérisée.

Les objets en laiton, en bronze ou en cuivre sont d'abord polis puis dégraissés dans une solution bouillante de soude caustique.

Après le dégraissage les objets sont décapés par immersion dans une solution tiède de cyanure de potassium.

Les pièces en fer, fonte ou acier sont décapées dans une solution étendue d'acide sulfurique ; après un lavage rapide, on les plonge dans la solution cyanurée avant leur mise au bain galvanique.

Méthode de Julius Weiss. — Les objets qui ont subi un polissage sont dégraissés avec soin, soit dans une lessive chaude de soude caustique, soit encore dans la benzine ; quelquefois on les passe dans la benzine et on termine par une immersion dans la solution caustique.

Les objets bruts sont simplement dégraissés à la soude.

Méthode de GaiFFE. — Les pièces sont frottées avec une brosse trempée dans une bouillie chaude de blanc d'Espagne, d'eau et de carbonate de soude.

Après ce dégraissage, elles sont décapées dans une solution au $\frac{1}{10}$ d'acide azotique.

Le bain de décapage, pour les pièces brutes, est plus concentré, il est formé de 2 parties d'eau, 1 partie d'acide azotique, 1 partie d'acide sulfurique.

Les objets de fonte, d'acier ou de fer sont décapés dans une solution étendue d'acide sulfurique.

Méthode de Pérille. — Cet industriel traite spécialement des objets polis en acier, fonte ordinaire ou fonte malléable ; voici la série de préparations qu'il leur fait subir :

1° Les pièces sont brossées au pétrole, à l'essence de thérébentine ou à la benzine, puis passées à la sciure ;

2° On les accroche ensuite séparément et on les plonge dans un bain de

potasse d'Amérique en ébullition, pendant cinq minutes environ et on les rince à grande eau ;

3° Nouveau brossage léger sur toutes leurs faces dans un lait de chaux et rinçage ;

4° Troisième brossage avec de la pierre ponce en poudre presque liquide puis lavage à l'eau et égouttage, les pièces étant toujours suspendues à des crochets.

5° Immersion pendant une ou deux secondes à peine, dans un bain, dit *bain de blanc*, formé de 2 litres d'acide sulfurique pour 1 litre d'acide nitrique, 1 décilitre de suie calcinée, 1 décilitre de sel gris ; on rince avant la mise au bain galvanique.

Pérille prépare d'une façon semblable les pièces de cuivre avec quelques variantes :

1° Les pièces ne sont laissées que quelques minutes dans la potasse ;

2° Celles qui sont susceptibles d'être dépolies ou rayées ne sont pas passées à la pierre ponce.

3° Lorsque les pièces sont à peine polies, on les passe rapidement dans l'acide nitrique pur, et ensuite on les trempe dans le bain de blanc. On obtient par l'acide un décapage mat que le bain de blanc rend brillant.

Pour les pièces en fonte brute, Pérille conseille quelques prescriptions particulières :

1° Immersion dans un bain de décapage ordinaire pour blanchir la fonte, et lavage à l'eau ;

2° Présenter les pièces à une brosse en fer circulaire, montée sur deux pointes et animée d'un mouvement rapide, et employer de la pierre ponce liquide au contact pour nettoyer la pièce ; rincer ensuite.

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

Le bain au trempé s'obtient en faisant dissoudre dans 1 litre d'eau chaude 10 gr. de sulfate de cuivre et 10 gr. d'acide sulfurique ; il sert à revêtir certaines pièces d'une mince couche de cuivre avant leur mise au bain de nickel.

On pourrait nickeler directement les pièces de fonte, acier ou fer, après le décapage, mais il est préférable de les cuivre préalablement parce que le nickel adhère mieux sur le cuivre que sur le fer, et que les défauts de nettoyage sont plus faciles à reconnaître sur une surface cuivrée que sur une surface brute de fonte ou d'acier.

Méthode d'Elmore. — Emploi pour le polissage, que cet industriel recommande le plus parfait possible, de poulies garnies de cuir de buffle avec de la chaux de Sheffield, de l'huile et du tripoli pour commencer l'opération ; on enlève ensuite les traces qu'ont laissées la laine ou la brosse, au moyen du sable de Trent ou de verrier.

La pièce est ensuite brossée et passée à la chaux vive finement pulvérisée.

Avant la mise au bain, les pièces de cuivre ou de laiton sont dégraissées dans une solution bouillante de potasse caustique ; on les rince et on plonge dans un bain cyanuré ; rincées de nouveau elles sont transportées dans des cuves de nettoyage, ou elles sont brossées à l'eau et à la pierre ponce.

Ainsi nettoyées, elles sont lavées à grande eau, portées au bain cyanuré, encore rincées et mises au bain galvanique de nickel.

Elmore recommande de ne pas laisser séjourner longtemps les objets en métal anglais ou en potée d'étain dans les bains de potasse.

Les pièces en fonte sont rincées à l'eau froide, à leur sortie du bain de potasse, décapées dans une solution étendue d'acide sulfurique, puis rincées et nettoyées dans l'eau avec une brosse très dure, finalement plongées dans une solution étendue d'acide chlorhydrique et rincées.

Elmore recommande aussi de revêtir les pièces en fonte d'une mince couche de cuivre, au trempé, avant de les nickeler.

DISPOSITION DU BAIN. — *Électrodes ; qualités du dépôt.* — On peut employer dans le nickelage des anodes solubles ou insolubles.

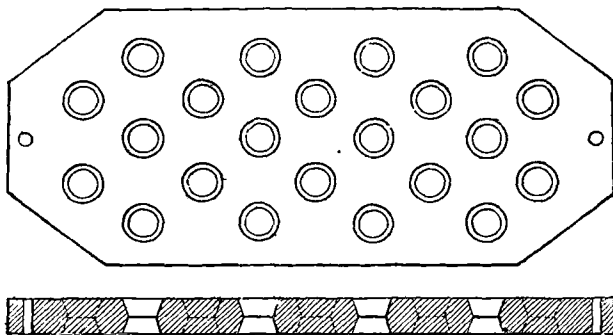


Fig. 9.

Lorsqu'on peut se procurer du nickel très pur, il y a tout avantage à s'en servir comme anodes solubles ; parce que dans ce cas, la réaction électrolytique se résume, ou à peu près, en un simple transport de nickel de l'anode et à la cathode, c'est-à-dire à l'objet à nickeler ; la force électromotrice du courant est réduite, de ce fait, au minimum, et l'entretien du bain, qui théoriquement ne doit pas varier, plus facile.

Les anodes en nickel sont formées généralement de plaques fondues ou laminées, ou encore de barres ; Pérille emploie des anodes perforées (fig. 9) dont l'usage procure une économie assez sensible en raison de la régularité de leur usure ; elles facilitent en outre la circulation de l'électrolyte.

Les anodes insolubles peuvent être en platine ou en charbon ; en platine, elles durent indéfiniment mais sont d'un prix très élevé ; en charbon, elles coûtent bon marché mais se désagrègent rapidement sous l'influence du courant.

Avec les anodes insolubles, la réaction électrolytique s'augmente de la ségrégation moléculaire du sel de nickel, et de ce fait la force électromotrice du courant, correspondant à une *densité de courant* donnée, est supérieure de 2 volts environ, à la force électromotrice avec anodes solubles ; celle-ci étant de 1 volt, l'électrolyse avec anodes insolubles ne pourra se produire qu'avec un courant de 3 volts au minimum et l'énergie dépensée pour le

dépôt d'une même quantité de nickel sera trois fois plus forte dans ce dernier cas.

Les anodes sont suspendues généralement au moyen de fils de nickel ; lorsqu'on se sert de fils de cuivre il faut prendre soin de ne pas plonger complètement les anodes dans le bain, de façon que le fil d'attache ne soit pas touché par l'électrolyte dans lequel il ne tarderait pas à se dissoudre.

Les cuves doivent être assez profondes pour que les objets à nickeler, tout en plongeant entièrement dans l'électrolyte, n'approchent pas du fond de la cuve plus près qu'un tiers de la profondeur.

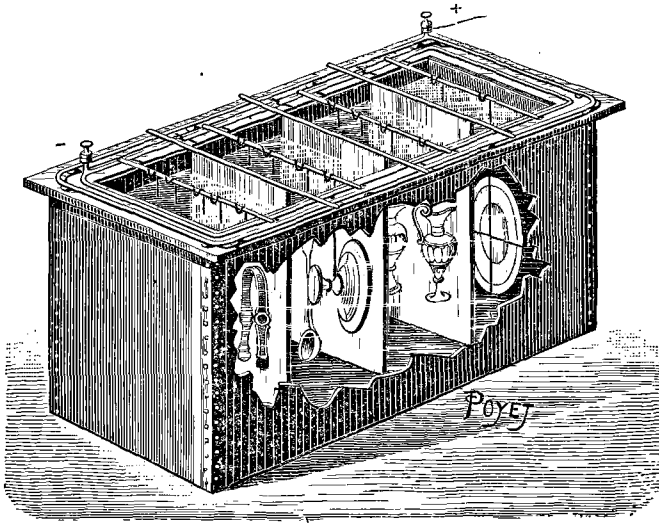


Fig. 10.

Les anodes et les pièces à nickeler ne doivent pas être trop rapprochées dans le bain ; leur distance varie du reste avec les saillies et le profil des objets traités ; lorsque les surfaces à nickeler sont plates, un écart de 10 centimètres est suffisant ; pour des pièces à cavités profondes et à reliefs prononcés, on prévoit une distance de 15, 20, et jusqu'à 30 centimètres.

La surface des anodes doit être plutôt supérieure qu'égale à la surface des pièces à nickeler, surtout, dans les petites installations et lorsque le nombre et la surface des objets traités sont très irréguliers.

Quelques praticiens font dépendre la surface des anodes du volume de l'électrolyte ; Sprague indique une surface de 85 décimètres carrés pour 100 litres de solution de nickel ; pour le même volume, Pérille ne dépasse guère 40 litres.

Si l'on doit agir sur des objets volumineux, il est important de déposer une série d'anodes reliées entre elles, autour de la surface à nickeler, et de les répartir uniformément, afin que le dépôt soit homogène sur toutes les parties recouvertes.

La figure 10 représente la disposition d'un bac électrolytique pour objets de grandeur moyenne ; la durée de la galvanisation varie entre quelques

minutes et plusieurs heures, suivant la densité du courant et l'épaisseur à obtenir ; malgré toutes les précautions il est difficile d'obtenir un dépôt résistant ou adhérent, dépassant 2 grammes de nickel par décimètre carré, ce qui correspond à une épaisseur de $\frac{1}{40}$ de millimètre.

Un bon dépôt doit pouvoir, sans être altéré, résister à une friction énergique exercée sur un angle avec un morceau de bois blanc bien raboté.

Lorsqu'on veut nickeler un grand nombre d'objets de petites dimensions ou à bon marché, on les enfle sur un fil de cuivre, en les séparant les uns des autres par de grosses perles en verre ; puis pendant tout le temps de l'opération, qui dure seulement quelques minutes, on agit constamment le chapelet.

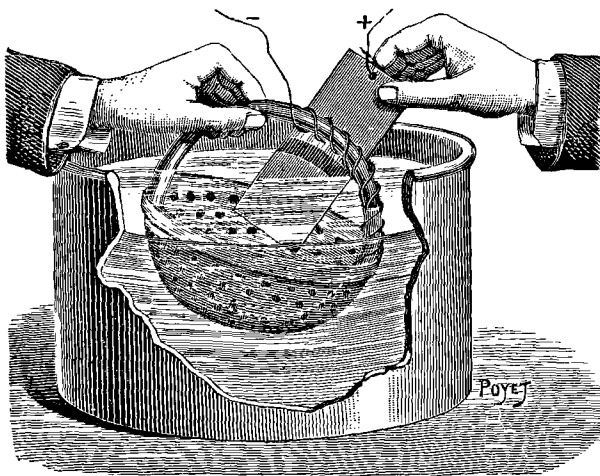


Fig. 11.

On peut aussi, surtout quand les objets sont extrêmement petits ou difficiles à enfiler, les mettre dans une passoire en grès (fig. 11) au fond de laquelle on dispose en spirale un fil mince de laiton, mis en communication avec le pôle négatif d'une source d'électricité.

La passoire, tenue à la main droite, est plongée et agitée constamment dans un bain chaud, tandis que l'anode reliée au pôle positif de la source, est tenu de la main gauche, au milieu de la passoire, mais sans toucher les objets.

CONDUITE DE L'OPÉRATION. — Les objets à nickeler sont portés rapidement du dernier bain de décapage ou de lavage dans l'électrolyte, de façon à réduire au minimum le temps pendant lequel ils restent exposés à l'air ; et au moment même où ils sont introduits dans le bain galvanique, on fait passer le courant pour éviter qu'ils ne soient attaqués par le bain ; si non, il en résulterait une oxydation qui rendrait difficile l'adhérence du nickel sur le métal sous-jacent.

A la sortie du bain, les pièces sont rincées à grande eau, pour être débarrassées de traces d'électrolyte, puis trempées dans un baquet d'eau chaude pour en élever la température et finalement portées dans un récipient contenant de la scieure chaude.

Dans le cas où le dépôt paraîtrait un peu jaunâtre, on chercherait à lui donner une nuance blanche en le polissant avec de la chaux en poudre ou du rouge d'Angleterre.

Le séchage à l'étuve est recommandé pour les objets creux ou fondus, surtout les objets en fer, fonte ou acier.

Renickelage. — Il arrive quelquefois que les pièces sont boursoufflées ou écaillées à certains endroits ; cela peut résulter soit d'un décapage imparfait, soit d'irrégularités dans le courant qui ont pu se traduire par une densité de courant trop forte.

Il y a lieu alors de procéder à un renickelage.

Watt et Elmore font les recommandations suivantes :

On enlève d'abord l'ancien dépôt par les acides, en immergeant les pièces dans une solution composée de : acide sulfurique, 4 litres ; acide nitrique, 500 grammes ; eau, 500 grammes ; nitrate de potasse, 500 grammes ; lorsque toute trace de nickel est enlevée et que le métal sous-jacent apparaît nettement, on plonge les pièces dans l'eau froide.

Après cette première opération, les pièces sont plongées dans de l'eau chaude, séchées, repolies avec soin, et finalement remises au bain de nickel.

Dronier enlève l'ancien dépôt au moyen d'une liqueur formée de 10 litres d'eau, 1 kilogramme d'acide sulfurique, et 500 grammes de bichromate de potasse.

On peut aussi retirer le nickel par le courant, en disposant les objets comme anodes dans un bain de nickel ordinaire.

ENTRETIEN DES BAINS. — Lorsqu'on emploie des anodes insolubles, le nickel déposé est entièrement emprunté au bain ; la solution s'appauvrit et devient de plus en plus acide ; pour maintenir constante sa teneur en nickel et sa neutralité, on y introduit du carbonate d'oxyde de nickel.

Avec les anodes solubles, quand la force électromotrice du courant n'atteint pas 2 volts, le nickel provient surtout des anodes : mais alors, la solution devient de plus en plus alcaline et se trouble ; on rétablit l'équilibre en y versant un peu d'acide citrique, tout en agitant la solution et en l'éprouvant avec le papier de tournesol ; quand la force électromotrice dépasse 2 volts, le nickel déposé résulte en partie de l'anode et en partie de la solution qui devient acide ou alcaline suivant que l'une des deux réactions est prédominante ; suivant le cas l'électrolyte est reconstitué par l'une des deux méthodes qui viennent d'être décrites.

CONSTANTES ÉLECTROLYTIQUES. — Nous avons dit que les couches de nickel déposées présentaient une épaisseur de $\frac{1}{40}$ de millimètre au maximum, ce qui correspond à une quantité p de métal égale à 2225 gr. par décimètre carré, d'après la formule $p = \frac{d \times 10}{40}$, $d = 8,9$ étant la densité du nickel.

D'autre part la théorie indique qu'une quantité de courant de 1 ampère-heure dépasse 1 1062 gr. de nickel; on peut déduire de ces données la quantité de courant (I₀) nécessaire à l'opération (I₀) = $\frac{2\ 225}{1\ 106} = 2$ ampères-heure; pratiquement on lance un courant d'une densité de 0,5 ampère pendant quatre heures, pour couvrir une surface de 1 décimètre carré d'une couche de nickel de $\frac{1}{40}$ de millimètre.

Énergie électrique dépensée. — La surface correspondant au dépôt de 1 kilogramme de nickel sera égale à :

$$S = \frac{1\ 000}{2,25} = 448 \text{ décimètres carrés,}$$

recevant en totalité une quantité de courant (I₀) = 448 × 2 = 896 ampères-heure.

Si l'on suppose que la force électromotrice, c'est-à-dire la différence de potentiel aux électrodes, E, varie entre 1 volt et 3 volts, l'énergie électrique, exprimée en chevaux-heure correspondant au dépôt de 1 kg. de nickel, sera dans le premier cas avec anodes solubles :

$$\frac{E(I_0)}{736} = Tch = \frac{1 \times 896}{736} = 1,22 \text{ chev.-heure}$$

et dans le second cas avec anodes insolubles :

$$Tch = \frac{5 \times 896}{736} = 3,66 \text{ chev.-heure.}$$

DURÉE ET PURIFICATION DES BAINS. — Les bains de nickelage peuvent se conserver, très longtemps, sans altération sensible, si l'on prend la précaution de les couvrir pendant qu'ils sont en activité, afin d'empêcher les poussières de les souiller, et de parer aux effets de l'évaporation en y ajoutant de l'eau distillée en proportions convenables.

Pour retirer le nickel des solutions trop anciennes ou hors d'usage, on peut se servir d'un courant avec anodes insolubles; le nickel est recueilli sur des lames de charbon; ces lames sont ensuite plongées dans l'acide azotique qui dissout le métal.

Urquhart extrait le nickel des vieux bains par un procédé basé sur la propriété qu'a le sulfate d'ammonium, de précipiter les sulfates doubles de nickel et d'ammonium, de leur solution.

Il prépare, en conséquence, avec de l'eau chaude, une solution saturée de sulfate d'ammonium, et l'ajoute à l'ancienne solution en remuant sans cesse; on n'observe d'abord aucun résultat, mais au bout de quelques minutes, un dépôt de sulfate double commence à se former.

Le sel précipité est d'une pureté parfaite et peut être employé directement pour une solution fraîche.

On continue l'opération jusqu'à décoloration complète du liquide.

Purification du bain. — Il arrive que, sans être hors d'usage, les bains renferment cependant quelques impuretés, telles que le fer et le cuivre, provenant surtout des anodes qui sont elles-mêmes formées de nickel, non

absolument pur ; à ce moment, les bains ne donnant plus un dépôt blanc, doivent être soumis à une purification.

Le cuivre est retiré par précipitation, en versant dans la liqueur une petite quantité de carbonate de sodium en dissolution ; on se débarrasse du fer, en ajoutant, dans les mêmes conditions, une dissolution de chlorure de chaux qui peroxyde le fer d'abord ; on met ensuite un peu de craie, et après une nuit de repos, on décante la solution de nickel qu'on acidule, s'il y a lieu.

Cuves. — Une des principales conditions pour conserver un bain de nickel est de le renfermer dans des cuves solidement construites et parfaitement étanchées.

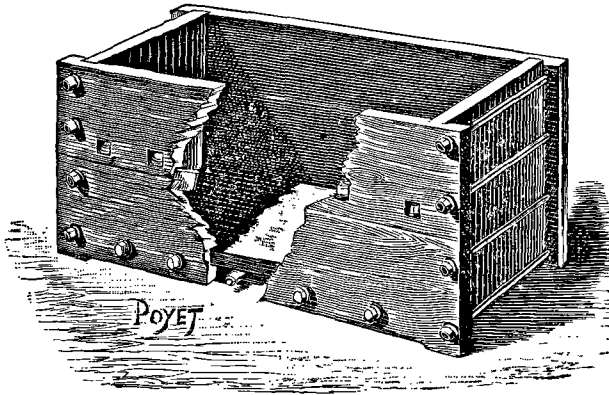


Fig. 12.

Ces cuves sont généralement formées de sapin ou de pichepin, de 6 à 7 centimètres d'épaisseur (fig. 12).

Certaines d'entre elles n'ont aucun revêtement intérieur ; d'autres sont garnies de feuilles de plomb ou de gutta-percha.

Sprague applique à la surface intérieure des cuves un enduit composé de 4 parties de résine, 1 partie de gutta-percha, le tout mélangé avec une petite quantité d'huile.

Le D^r Fontaine Atgier se sert d'un mélange de gutta-percha et de paraffine, en parties égales.

Berthoud dit M. Hospitalier dans son formulaire garnit ses cuves en enduit composé de 150 parties de poix de Bourgogne, 25 parties de gutta-percha et 75 parties de pierre ponce pilée.

Brandely, rend étanches les cuves en bois, en les enduisant intérieurement d'une couche de caoutchouc et de gutta-percha mélangés et dissous dans le sulfure de carbone ; on réduit la dissolution en bouillie claire et on l'étend sur les parois de la cuve à l'aide d'un large pinceau plat.

Suivant Fontaine, tous ces enduits constituent des remèdes dont il vaut mieux se passer, en faisant convenablement le travail de premier établissement.

La meilleure cuve est celle qui est confectionnée en sapin épais bien assemblé, puis garnie de plomb et revêtue intérieurement d'un doublage en bois mince fixé avec des traverses, sans clou ni boulon d'aucune sorte.

Pour les petits bains, Fontaine emploie simplement les vases en grès, mais en recommandant de les choisir exempts de fissures.

Nickelage du zinc.

Le nickelage du zinc présente quelques difficultés. Le zinc est, en effet, assez soluble dans les bains de nickelage, et lorsque ceux-ci en contiennent, les dépôts qu'ils donnent sont noirs et striés.

On obvie à cet inconvénient, en procédant à un fort cuivrage des pièces de zinc, de façon qu'il n'y ait aucun point de leur surface non recouvert de cuivre.

Ce cuivrage préalable s'effectue électro-chimiquement à l'aide d'un bain formé de : eau distillée 100 parties ; acétate de cuivre cristallisé, 2 parties ; carbonate de soude, 2 parties ; bisulfite de soude cristallisé, 2 parties ; cyanure de potassium, 2 parties.

Les pièces de zinc bien cuivrées se nickellent sans difficulté dans les bains ordinaires.

Il est utile de polir, lorsque c'est facile, les pièces avant de les cuivrer, surtout lorsqu'il s'agit de pièces fondues.

Le polissage, dit Bouant, augmente en effet la densité du zinc à la surface, ferme les pores et assure un meilleur cuivrage.

PROCÉDÉ MEIDINGER. — Afin d'éviter l'emploi du cyanure de potassium, poison violent, dont il faut s'efforcer de proscrire l'usage, surtout dans les petits ateliers où les précautions hygiéniques ne sont pas toujours rigoureusement observées, Meidinger remplace le cuivrage par l'amalgamation.

Cette amalgamation s'obtient en immergrant les pièces de zinc, pendant un certain temps, dans une dissolution de sel mercuriel.

Suivant ce praticien le nickel déposé sur le zinc amalgamé est plus résistant et plus beau que celui déposé sur le zinc cuivré ; l'amalgamation donne aussi de bons résultats avec le maillechort, qu'il est difficile de nickeler directement.

Malheureusement l'amalgamation rend le zinc cassant ; on obvie, en partie, à cet inconvénient en laissant les objets en zinc, le moins de temps possible, au contact de la solution mercurielle.

PROCÉDÉ A L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — Conseillé par le journal *Chemische Centralblatt* : le zinc est nettoyé dans l'acide chlorhydrique étendu et ensuite bien lavé ; on le plonge alors dans le bain de nickel pendant quelques instants, on le rince et on le gratte de façon à détacher de la surface tout le nickel qui n'y adhère pas solidement ; on recommence ces opérations jusqu'à ce qu'il se soit formé uniformément une couche de nickel, qui peut ensuite être portée galvaniquement à l'épaisseur voulue.

ATELIER DE MM. NEUMANN, SCHWARTZ ET WILL, DE FRIBOURG. — C'est un des

ateliers de nickelage des plus complets ; sa spécialité est le nickelage des feuilles de zinc laminé qui se couvre plus facilement que le zinc fondu.

Ce nickelage nécessite six opérations : 1° décapage des feuilles brutes ; 2° polissage ; 3° dégraissage ; 4° cuivrage ; 5° nickelage ; 6° polissage final.

Le modèle de tour à polir, représenté figure 8, a été construit pour cet atelier, qui comprend aussi une machine spéciale à polir (fig. 13) et un four à sécher les pièces nickelées (fig. 14), construit entièrement en tôle de fer.

L'atelier de nickelage proprement dit ne renferme pas moins de quatorze sortes de cuves différentes.

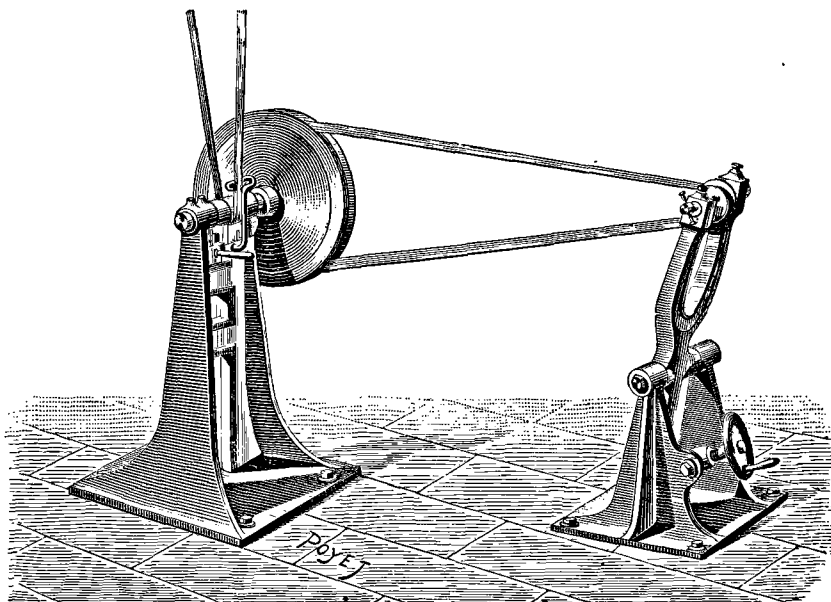


Fig. 13.

Les lecteurs, que les détails de cette industrie intéresse plus particulièrement, les trouveront dans l'ouvrage de M. Fontaine, sur l'*Electrolyse*¹.

PROCÉDÉ HENRY. — Le zinc nickelé par la fabrique française Henry et C^{ie}, suivant M. Fontaine, paraîtrait plus beau, plus malléable et plus soluble que celui de l'usine de Fribourg ; les feuilles nickelées quelles que soient les dimensions ne renferment aucune tache ni défaut.

Ces qualités spéciales seraient dues surtout aux soins particuliers pris pendant toute la série des opérations constituant le nickelage, pour que la surface du zinc reste absolument propre.

Le bain préalable de cuivre est à base d'acétate de cuivre et de cyanure de potassium ; le bain de nickel est préparé d'après les formules d'Isaac

¹ Librairie polytechnique, Béranger, éditeur, rue des Saints-Pères, 15, Paris.

Adams ; un point très important de la fabrique de MM. Th. Henry et C^{ie} c'est le polissage des feuilles après leur revêtement de nickel.

On est arrivé à fabriquer avec les feuilles de zinc nickelé, des boîtes, des

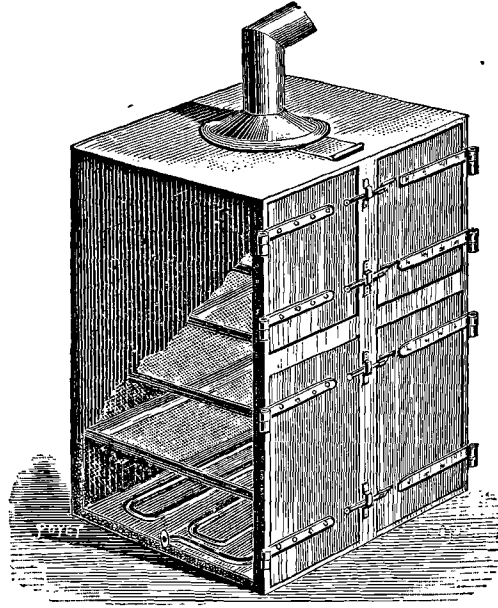


Fig. 14.

enveloppes d'instruments, des cadres, des jetons, des médailles, objets qui autrefois se faisaient en laiton.

NICKELAGE DES ROULEAUX D'IMPRESSION. — Appliqué en Angleterre ; on dépose sur les rouleaux d'impression une couche de nickel, qui évite le *farinage*, et conserve plus longtemps que les rouleaux ordinaires les finesses de la gravure.

On grave par les procédés ordinaires, et on nickèle soit immédiatement après la gravure, soit après que les rouleaux ont été imprimés ; dans les deux cas, on procède préalablement à un nettoyage rigoureux à la térébenthine, aux acides étendus, ou à la solution chaude de potasse.

Après le nettoyage, les rouleaux sont passés au bain de cyanure marquant 10° ; puis lavés à grande eau et finalement portés au bain galvanique.

Celui-ci est composé de 180 litres d'eau, 57 kilogrammes de sulfate double de nickel et d'ammoniaque et 2 kilogrammes de chlorure de sodium il marque 5 à 8° à l'aréomètre Beaumé.

La surface des rouleaux est en général de 30 décimètres carrés ; la densité du courant ne doit pas dépasser 1 ampère.

ARGENTURE

L'argenture a été rendue industrielle par Richard Elkington, en 1840 ; de ce fait, un métal précieux, l'argent, avec son éclat et son inaltérabilité, a été mis à la portée de tous.

Pour ne citer qu'une des principales applications de cette industrie, c'est par dizaine de millions qu'il faut compter les couverts en métal argenté qui ont été fabriqués depuis cinquante ans, dans les diverses usines de Paris seulement.

Une seule usine d'argenture, celle de MM. Cristofle et C^{ie}, a dit M. Bouilhet, dépose annuellement plus de 6000 kilogrammes d'argent ; depuis 1842, elle a mis en œuvre 200000 kilogrammes d'argent qui ont été déposés sur un nombre incalculable d'objets les plus divers.

L'épaisseur adoptée pour ces dépôts est en moyenne de $\frac{1}{33}$ demillimètre, elle correspond à 3 grammes par décimètre carré.

M. Bouilhet estime que la quantité d'argent employé à Paris seulement en dépôts galvaniques est annuellement de 25 tonnes ; elle serait de 125 tonnes dans le monde entier.

Avant d'étudier l'argenture galvanique, nous croyons intéressant de rappeler ici quelques procédés d'*argenture directe*, sans l'intervention du courant.

Argenture non-galvanique.

L'argenture directe s'opère de quatre manières différentes : à la feuille, au feu, à froid, et au trempé.

ARGENTURE A LA FEUILLE. — C'est le procédé le plus ancien ; il est très difficile à appliquer, surtout aux petites pièces, et en outre très dispendieux ; les procédés au *plaqué* ou *doublé* entrent naturellement dans cette classe, qui devant l'argenture galvanique a perdu toute son importance.

ARGENTURE AU FEU. — La pièce à argenter, généralement en cuivre ou en laiton est décapée, puis mouillée avec une dissolution d'azotate de mercure.

On la recouvre ensuite d'une mince couche d'amalgame d'argent, et l'on chauffe très doucement d'abord, en étendant l'amalgame avec une brosse, et au rouge, à la fin, pour volatiliser le mercure ; on passe ensuite au brunissoir.

Ce procédé donne d'assez bons résultats ; mais il est insalubre à cause des vapeurs de mercure qui se répandent dans l'atmosphère.

ARGENTURE A FROID. — On donne aussi à ce procédé le nom de *bouillitoire* ; argenture au *pouce* ou *bouchon*. La surface du métal à argenter est préalablement décapée, puis frottée à l'aide d'un bouchon avec une espèce

de *bouillie* formée de : chlorure d'argent, 3 parties ; carbonate de potasse, 6 ; chlorure de sodium, 3 ; craie, 2 parties.

On arrête la friction lorsque la couleur de l'argent a fait son apparition.

On peut aussi employer un mélange de cyanure de potassium et d'azotate d'argent, en parties égales, qu'on triture et auquel on ajoute juste assez d'eau pour faire une bouillie épaisse qu'on étend uniformément et rapidement sur l'objet à argenter, au moyen d'un morceau de laine.

On peut aussi se servir d'une poudre contenant : azotate d'argent, 1 partie ; cyanure de potassium, 2 ; craie, 3 parties.

Il suffit, dans ce cas, d'imbiber d'eau un chiffon, et de le tremper dans cette poudre ; en frottant l'objet, on obtient une argenture très mince et assez solide.

ARGENTURE AU TREMPÉ. — Imaginée, en 1840, par Elkington, et obtenue par la simple immersion de l'objet à argenter, bien décapé, dans un bain bouillant de cyanure double d'argent et de potassium contenant 5 gr. d'argent par litre.

On peut se servir aussi d'une solution bouillante formée de : tartre, 4 parties ; chlorure de sodium, 4 parties ; chlorure d'argent, 1 partie.

On maintient la pièce, dans ces liquides jusqu'à ce qu'elle soit complètement argentée.

Roseleur préconise un bain composé d'une solution de bisulfite de soude, à laquelle on ajoute de l'azotate d'argent jusqu'à saturation.

ARGENTURE DU VERRE. — On a remplacé avantageusement l'étamage des glaces au moyen de l'amalgame d'étain, qui est un procédé assez coûteux, et insalubre, par l'argenture.

Toutes les méthodes d'argenture du verre sont basées sur la réduction à froid des sels d'argent par certains composés organiques, donnant un précipité métallique adhérent.

Le sel d'argent employé généralement est le nitrate ammoniacal ; la substance réductrice de composition variable est constituée : d'essences de cassia ou de girofle ; d'huile de camomille romaine ou de rue ; de glucose, sucre de lait, sucre interverti ; des acides citrique ou tartrique ; de solution potassique de fulmi-coton.

Procédé Petit-Jean. — On prépare deux solutions d'argent :

Premier liquide. — 1,3 litre d'eau distillée reçoit 200 gr. d'une solution concentrée d'ammoniaque ; on étend de 15 litres d'eau ; on ajoute ensuite goutte à goutte, en agitant une dissolution de 33 gr. d'acide tartrique dans 140 gr. d'eau.

Deuxième liquide. — Même mode de préparation que pour le précédent avec cette différence que l'acide tartrique y rentre en proportion double.

La glace bien décapée et lavée à l'eau distillée est disposée horizontalement sur une table en fonte recouverte de toile cirée et chauffée préalablement à 50°.

On verse la première liqueur, juste en quantité suffisante, pour qu'elle ne s'écoule pas par les bords : au bout de vingt-cinq minutes, la glace se trouve recouverte d'une couche adhérente d'argent.

On lave à l'eau tiède, après avoir enlevé la liqueur, et on recommence avec la seconde solution, afin d'augmenter l'épaisseur de la couche d'argent ; on lave à l'eau chaude, on fait sécher, et on recouvre le dépôt d'argent d'une couche de peinture au minium.

Certains praticiens remplacent cette peinture par une couche galvanique de cuivre.

Procédé Lenoir. — La glace argentée comme il vient d'être dit est traitée par une solution étendue de cyanure double de mercure et de potassium ; il se forme alors un amalgame d'argent très adhérent et très brillant.

On recouvre ensuite de peinture.

Procédé A. Martin. — Appliqué à l'argenture, à froid, des *miroirs* télescopiques ; on prépare quatre solutions :

1^o 40 gr. de nitrate d'argent dans 1 litre d'eau distillée ;

2^o 60 gr. de nitrate d'ammonium dans 1 litre d'eau distillée ;

3^o 100 gr. de potasse caustique dans 1 litre d'eau distillée ;

4^o 25 gr. de sucre ordinaire dans 250 gr. d'eau, qu'on intervertit par ébullition après y avoir ajouté 3 gr. d'acide tartrique ; on ajoute ensuite 50 gr. d'alcool et on étend avec de l'eau distillée jusqu'à un demi-litre.

Le miroir est d'abord nettoyé à l'acide azotique, à la potasse, à l'alcool, puis à l'eau pure.

On l'immerge ensuite dans une bassine, dans laquelle on a versé des volumes égaux de chacun des liquides ; le verre se recouvre bientôt d'un dépôt jaune qui tourne au brun, puis devient noir et finalement blanc d'argent.

L'argenture est terminée au bout de quinze minutes ; on lave, on sèche et on termine l'opération par un polissage au rouge d'Angleterre, avec un tampon de peau de chamois.

PÂTE A ARGENTER. — Le journal *la Nature* a donné une méthode d'argenture par frottement assez simple : on fait un mélange de : 12 parties de nitrate d'argent, 50 parties de sel marin, 30 parties de crème de tartre ; on le triture ensuite avec de l'eau, pour former une pâte bien homogène, que l'on conserve à l'abri de la lumière ; on frotte l'objet à argenter (cuivre ou laiton), après l'avoir décapé avec cette pâte, jusqu'à ce que la couche métallique soit suffisamment épaisse ; on lave et on essuie fortement avec une peau de chamois.

Argenture galvanique.

Nous connaissons déjà l'importance acquise par l'argenture galvanique qui tend de plus en plus à remplacer l'argenture simple ou par application directe ; nous suivrons pour étudier cette partie de la galvanisation, le même ordre que pour le cuivrage et le nickelage.

COMPOSITION DES BAINS. — Comme pour les dépôts précédents, il a été proposé pour l'argenture de nombreux bains, parmi lesquels ceux qui sont à base de cyanure semblent donner les meilleurs résultats, à condition tou-

tefois de n'employer que des produits d'une grande pureté. Watt préconise une solution de nitrate d'argent, ou de cyanure double d'argent et de potassium ; Roseleur, une solution formée de :

Eau distillée, 1 litre ; cyanure d'argent, 25 grammes ; cyanure de potassium, 50 grammes.

Urquhart, une solution de chlorure double d'argent et de sodium ; Japing une solution de chlorure d'argent dans du cyanure de potassium.

Brandely recommande un précipité d'azotate d'argent par le carbonate de potassium mélangé avec du ferrocyanure de potassium calciné.

Suivant M. Fontaine, le ferrocyanure de potassium rend l'argent très prompt à se détacher, le chlorure d'argent dissous dans du chlorure de sodium donne un dépôt crayeux ; toutes les solutions renfermant de l'oxyde ou du chlorure d'argent donnent des résultats irréguliers ; seule, la solution de cyanure d'argent dissous dans le cyanure de potassium lui paraît exempte d'inconvénients ; c'est celle qu'il préconise.

Concentration du bain. — Les bains industriels d'argenture renferment 25 gr. d'argent par litre ; le cyanure de potassium libre doit être égal à peu près à la moitié du poids de l'argent ; avec une quantité moindre de cyanure le bain est trop résistant, avec une quantité plus grande, il tend à dissoudre en dehors de l'action du courant, non seulement l'argent de l'anode, mais encore celui qui se dépose à la cathode ; les alliages stannifères demandent toutefois plus de cyanure libre que le cuivre, le laiton ou le maillechort.

Bain ioduré Zinin. — Les bains au cyanure qui sont universellement employés dans l'argenture présentent de graves inconvénients en raison de leurs propriétés vénéneuses.

De plus, il se forme sur la cathode en même temps que le dépôt d'argent, un précipité de cyanure d'argent basique très peu soluble, qu'il faut enlever de temps en temps, pour ne pas entraver la galvanisation ou en assurer l'uniformité.

On a essayé de remplacer les bains au cyanure par des solutions moins dangereuses sans grand succès d'ailleurs.

C'est ainsi que les solutions de sulfite ou d'hyposulfite doubles d'argent et de sodium n'ont pas donné les résultats qu'on en espérait ; leur principal inconvénient est de précipiter l'argent au contact direct du cuivre ; l'hyposulfite d'argent et de sodium est en particulier très instable.

Zinin composa d'abord un bain à base de tartrate d'argent et d'ammonium, dont les résultats étaient meilleurs que ceux des sels précédents, surtout lorsqu'on prenait la précaution de fermer le circuit avant de porter la cathode dans le bain.

Toutefois l'anode se dissolvait difficilement dans un tel bain, et l'acide tartrique de la dissolution alcaline, produisait, en présence de l'ammoniaque, un précipité d'argent à l'état de poudre fine.

Zinin proposa alors un bain formé d'une solution d'iodure d'argent et de potassium avec excès d'iodure de potassium.

L'anode est constituée par une lame d'argent ou d'un alliage de cuivre et argent.

L'iode devenu libre à l'anode ne se combine pas entièrement avec le métal qui constitue cette électrode, surtout lorsqu'elle est formée d'argent pur, aussi a-t-on soin, pour éviter la présence d'iode libre dans le bain, de verser goutte à goutte une solution de potasse qui transforme l'iode libre en iodure de potassium.

Lorsque l'anode est formée d'un alliage de cuivre-argent, la proportion d'iode rendu libre par l'électrolyse est moins grande, mais il se forme de l'iodure de cuivre en même temps que l'iodure d'argent ; les deux iodures se dissolvent du reste dans le bain ; tant que la proportion d'iodure de cuivre et la force électromotrice ne dépassent pas une certaine limite, l'argent seul se dépose.

Dès que le cuivre commence à se déposer en même temps que l'argent, il faut faire disparaître l'iodure de cuivre en excès ; pour cela, on ajoute au bain une dissolution de potasse qui précipite le cuivre à l'état d'hydrate qu'on sépare du reste de la liqueur par filtration.

On obtient, avec le bain ioduré, une couche d'argent très adhérente et d'une épaisseur quelconque.

ÉLECTRODES. — Les anodes, dans l'argenture à froid, sont formées de plaques d'argent pur, plongeant entièrement dans le bain ; leur surface est semblable à celle des objets à argenter, dont elles se trouvent séparées par une distance de 10 cm. environ. Lorsqu'on opère à chaud on se sert d'anodes insolubles en platine.

PRÉPARATION DES PIÈCES. — La mise au bain des pièces en cuivre, laiton ou autres alliages semblables est précédée de quatre opérations : le *dégraissage* le *dérochage*, le *décapage*, l'*amalgamation*.

1° *Dégraissage.* — Les objets sont plongés pendant quelques minutes dans une solution bouillante de potasse caustique, lavés ensuite à l'eau chaude et finalement à l'eau bouillante.

2° *Dérochage.* — Opéré dans un bain au $\frac{1}{10}$ d'acide sulfurique, suivi d'un rinçage à grande eau.

3° *Décapage.* — On passe les pièces dans un bain préparatoire :

Acide azotique à 36°, 10 kgr. chlorure de sodium, 200 gr. ; noir de fumée, 200 gr.

On les rince à l'eau et on les plonge dans un bain préparé la veille, complètement refroidi, de la composition suivante :

Acide azotique à 36°, 6 kg. ; acide sulfurique à 66°, 8 kg. ; chlorure de sodium, 400 gr.

On rince ensuite dans plusieurs eaux pures.

4° *Amalgamation.* — On prépare ensuite la liqueur amalgamante en versant progressivement de l'acide sulfurique pur dans 10 litres d'eau auxquels

on a ajouté 100 gr. d'oxyde de mercure, jusqu'à dissolution complète de cet oxyde.

Les objets décapés sont plongés dans cette préparation, lavés à l'eau pure, et finalement portés au bain d'argent.

Le métal des cloches, la fonte et le fer, se préparent de la même manière et peuvent être argentés directement.

L'étain et l'acier poli doivent au contraire être préalablement cuivrés; de même le zinc.

On rencontre dans le commerce beaucoup d'objets en argenterie ou britannia-métal, argenté à l'électricité; ce métal formé d'un alliage de cuivre, zinc, nickel prend le nom d'*alfénide*.

En Angleterre, on recouvre quelquefois les objets argentés par une couche de palladium, pour les protéger contre l'attaque des émanations sulfhydriques.

A Vienne, pour argenter les couverts en maillechort, on les nickèle d'abord, on les plonge ensuite dans une solution de cuivre semblable à celle qu'on emploie en galvanoplastie; finalement on les argente.

CONDUITE DE L'OPÉRATION. — Les objets, après leur préparation, sont portés au bain d'argent, et disposés comme l'indique la figure 15, qui représente un appareil monté pour l'argenter des couverts.

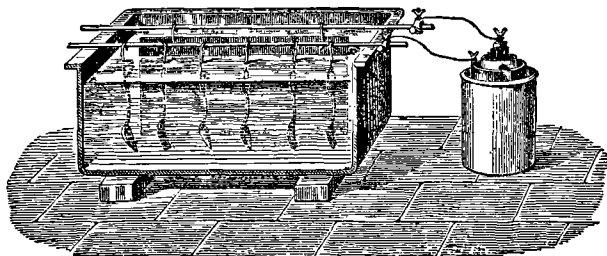


Fig. 15.

Pour l'appareil simple, c'est-à-dire l'appareil renfermant intérieurement la source d'électricité, en un mot formant pile, on dispose au sein de la solution d'argent un vase poreux contenant une dissolution à 18 p. 100 de cyanure de potassium ou de sel marin, dans laquelle plonge un cylindre de zinc que l'on met en communication avec les objets à argenter.

L'argenterie des pièces en acier, fer, zinc, plomb ou étain, s'opère, après cuivrage préalable, dans des solutions galvaniques chaudes.

Pour le cuivre et ses alliages, on argente directement de préférence à froid, on obtient ainsi un dépôt plus adhérent.

Les objets de petites dimensions et de faible importance s'argentent à chaud; on les place dans une chaudière en fonte émaillée, et on agite constamment les pièces dans le bain; l'intensité de courant est portée au maximum, en dessous du point toutefois où il déterminerait un dégagement gazeux.

Lorsqu'on opère à froid, la densité du courant est plus faible et ne dépasse guère 0,50 ampère par décimètre carré.

Après un quart d'heure d'action, on retire les pièces pour s'assurer si le dépôt est réparti uniformément sur toute leur surface, sans tache ni défaut; on les brosse avec du tartre, on rince, et on les plonge ensuite dans une dissolution chaude de cyanure de potassium avant leur remise au bain, où elles restent pendant un temps suffisant pour que l'épaisseur du dépôt ait atteint une valeur déterminée.

Le bain étant en général plus concentré au fond qu'à la surface, l'argent tend à se déposer plus rapidement sur les parties inférieures des objets; pour obvier à cet inconvénient et rendre le dépôt absolument uniforme, les pièces sont fréquemment agitées.

L'opération terminée, on retire les pièces, après avoir interrompu le courant; on lave dans une solution de cyanure de potassium, on rince à l'eau bouillante et l'on sèche dans la sciure de bois (sciure de buis ou d'acajou).

On gratte-bosse à la main, ou au tour, les parties qui doivent avoir du brillant, puis on les polit au tripoli ou au rouge, et on les brunit avec des outils spéciaux en acier trempés dans de l'eau de savon.

CONSTANTES ÉLECTROLYTIQUES. — Les couches d'argent déposées n'excèdent guère $\frac{1}{25}$ de millimètre, ce qui correspond à une quantité de métal déposée $p = \frac{d \times 10}{25} = 4,212$ gr., par décimètre carré, $d = 10,53$ étant la densité de l'argent.

D'autre part, la théorie indiquant qu'une quantité de courant de 1 ampère-heure dépose 4,03 gr., d'argent, la quantité (I θ) de courant nécessaire à l'opération sera (I θ) = $\frac{4,212}{4,03}$ ou 1 ampère-heure environ.

La densité, ou intensité du courant par décimètre carré, étant de 0,5 ampère, la durée θ de l'opération sera de deux heures.

C'est-à-dire qu'il faudra lancer un courant d'une densité de 0,5 ampère, pendant 2 heures, pour couvrir une surface de 1 décimètre carré d'une couche d'argent de $\frac{1}{25}$ de millimètre, pesant 4,212 grammes.

Énergie électrique dépensée. — La surface S couverte correspondant au dépôt de 1 kilogramme d'argent sera $S = \frac{1000}{4,212} = 237$ décimètres carrés, recevant en totalité une quantité de courant (I θ) = $237 \times 1 = 237$ ampères-heure.

Si l'on suppose que la force électromotrice du courant (différence de potentiel aux électrodes E) varie entre 1 volt et 2 volts, l'énergie électrique exprimée en chevaux-heure, correspondant au dépôt de 1 kg d'argent sera dans le premier cas :

$$Tch = \frac{E(I\theta)}{736} = \frac{237 \times 1}{736} = 0,322 \text{ chev.-heure.}$$

et dans le second :

$$Tch = \frac{2 \times 237}{736} = 0,644 \text{ chev.-heure.}$$

DÉSARGENTURE. — Lorsque l'argenture n'a pas réussi complètement, il faut recommencer l'opération et pour cela on opère de la même façon que pour réargenter les objets usés.

On prépare un liquide constitué par 10 litres d'acide sulfurique concentré, 1 litre d'acide azotique à 40°, que l'on désigne sous le nom de *dédrogué*.

Ce liquide a la propriété de dissoudre l'argent sans attaquer sensiblement le cuivre, ni ses alliages; on y plonge les objets à désargenter pendant le temps nécessaire pour que le métal précieux s'y dissolve complètement.

Lorsque l'opération a besoin d'être menée rapidement, on chauffe de l'acide sulfurique concentré dans une capsule de porcelaine, jusqu'à une température voisine de 200°, on projette dans le liquide acide de l'azotate de potasse finement pulvérisé, et on y plonge les objets.

Dans les deux cas, on décape avant de réargenter.

Le fer, la fonte, le zinc, le plomb se désargentent autrement; les objets constitués de ces différents métaux sont établis en anodes dans un bain de cyanure, et l'argent est enlevé par le courant.

Récupération de l'argent. — Le liquide qui a servi à la désargenture renferme l'argent à l'état d'azotate; pour en extraire le métal, on l'étend d'une solution de chlorure de sodium, en quantité suffisante pour que tout l'argent soit précipité à l'état de chlorure.

On agite d'abord et on laisse reposer pendant quelques heures, afin de rassembler le précipité au fond du vase; après avoir décanté le liquide, qui ne contient plus d'argent, on lave à plusieurs reprises le précipité de chlorure d'argent à l'eau, puis on le mélange avec la moitié de son poids de charbon, et quatre fois son poids de carbonate de soude cristallisé.

On fait une pâte homogène, qui après séchage sur une plaque de tôle est introduite par petites portions dans un creuset fortement chauffé.

Après fusion complète de la matière et refroidissement on trouve au fond du creuset un culot d'argent pur.

La récupération de l'argent des bains souillés par diverses impuretés ou devenus impropres à l'argenture s'opère par des procédés différents.

Ici, en effet, l'argent se trouvant à l'état de cyanure double, ne se précipite pas par le chlorure de sodium.

Dans ce cas, on évapore le liquide à siccité et on fond le résidu au creuset avec addition d'un peu de carbonate de soude et de charbon en poudre; comme dans le premier exemple, l'argent se rassemble en culot au fond du creuset.

Sprague a indiqué une méthode de revivification de l'argent dans les liqueurs au cyanure, d'une application plus économique que la méthode précédente, et qui lui est souvent préférée :

Placez la solution dans un grand flacon pourvu d'un tube à entonnoir de sûreté et d'un tube à dégagement relié par un conduit en caoutchouc à un large tube en verre, dont l'extrémité plonge de 15 millimètres dans une solution de nitrate d'argent placé dans un autre récipient.

Ajoutez ensuite graduellement, et jusqu'à ce qu'il se produise un nouveau précipité, de l'acide sulfurique par le tube à entonnoir de sûreté, en laissant l'effervescence se calmer et en secouant le flacon.

Puis, au moyen d'un bain de sable, chauffez le flacon et maintenez la solution bouillante aussi longtemps qu'un précipité se forme dans l'autre récipient.

Ce précipité est du cyanure d'argent pur, et il suffit de le dissoudre dans du cyanure de potassium pour reconstituer une solution nouvelle.

Le précipité dans le flacon est aussi du cyanure d'argent, mais non pur, qu'on peut réduire par le zinc ou l'acide chlorhydrique.

Argenture du fer.

Le procédé généralement employé pour argenter les objets en fer ou en métal Bessemer est dû à G. Sartori.

On commence par enlever toutes les traces de graisse, au moyen d'une lessive chaude, puis on attaque légèrement par l'acide chlorhydrique dilué et on frotte avec du sable fin.

Après lavage à grande eau, les pièces sont disposées comme cathode dans une solution d'azotate de bioxyde de mercure, tandis que l'anode est formée d'une lame de platine ou d'une plaque de charbon.

Les pièces de fer se recouvrent rapidement d'une couche de mercure; on les retire de cette solution, on les lave et on les porte dans un bain d'azotate d'argent.

Pour des objets de faible valeur on remplace l'amalgamation par l'étamage; en même temps que le mercure, on économise ainsi quelques quantités d'argent.

A cet effet, on dissout 1 partie de crème de tartre dans 8 parties d'eau bouillante; dans cette solution prise comme électrolyte, sont disposées plusieurs lames d'étain comme anodes, et la pièce à étamer comme cathode, mais l'opération n'est mise en train que lorsqu'on s'est préalablement assuré que, dans le même bain, l'étain se dépose régulièrement sur des lames de cuivre prises comme cathodes.

DORURE

L'importance industrielle de la dorure est moins grande que celle du cuivrage, du nickelage et de l'argenture, en raison sans doute du prix élevé de l'or.

L'orfèvrerie Christofle, par exemple, qui dépose près de 6.000 kilogrammes d'argent par année, n'emploie pour la dorure guère plus de 25 kilogrammes de métal.

Il faut dire que non seulement les usages de l'or sont restreints, mais encore que l'extrême divisibilité de ce métal permet de l'étendre en couches d'une épaisseur très faible.

La dorure est principalement employée en bijouterie, en orfèvrerie, dans la fabrication des zincs d'art (pendules, candélabres, coupes, lustres) et des fils dorés pour la passementerie.

Pour donner une idée de la divisibilité de l'or, disons que 1 gramme de

ce métal recouvre 1 kilogramme de fil pour passementerie mesurant environ 16 kilomètres de longueur.

On sait d'autre part que l'or est le plus ductile et le plus malléable de tous les métaux ; c'est ainsi qu'on peut le réduire en feuille d'un dix-millième de millimètre d'épaisseur, et que 5 cgr. d'or peuvent être tirés en un fil de 162,42 m.

Cela n'est rien en comparaison des petites couches qu'on peut obtenir au trempé ou par dépôts galvaniques.

Fontaine a indiqué qu'avec un bain d'or, au trempé, composé de :

Or réduit en perchlorure cristallisé, 5 gr. ; pyrophosphate de soude cristallisé, 400 gr. ; acide cyanhydrique, 5 gr. ; eau distillée, 5 litres.

on obtient facilement 10 à 12 kilogrammes de dorure jaune ; dans ce cas la couche ne s'élève guère à plus de 45 mgr. par décimètre carré.

Par le courant électrique on peut obtenir des couches d'une épaisseur quelconque et bien plus faible que par le procédé *au trempé*.

Outerbridge a déterminé l'épaisseur minimum qu'il faut donner à une pellicule d'or, pour produire une belle couleur, voici par quelle expérience :

Une feuille de cuivre laminé ayant 0,125 m² de surface, bien décapée et parfaitement polie était pesée avec une grande précision ; puis par voie galvanique on déposait une couche d'or qu'on lavait et séchait sans froter.

On reconnut que l'augmentation de la plaque qui représentait l'or déposé, n'excédait pas 0,0064 gr. ; ce qui indiquait que 1 gramme d'or aurait suffi pour couvrir une surface de 2 m² ; avec la même quantité d'or battu, on n'eût pu couvrir que les deux tiers d'un mètre carré, soit une surface trois fois moindre.

L'épaisseur de la couche d'or était de 0,000025 mm. ; tandis que celle de l'or battu n'est jamais inférieure à 0,000065 mm.

Outerbridge a réussi à produire, également par voie galvanique, des pellicules d'or 10.584 fois plus minces qu'une feuille de papier d'impression ordinaire ; Fontaine fait ressortir qu'à ce degré infiniment réduit d'épaisseur il ne faut que $\frac{1}{20}$ de gramme d'or (0,05 gr.) pour recouvrir une feuille de cuivre de 1 m² de surface ; ce qui correspond à une superficie totale de 20.000 m² par kilogramme.

Comme l'argenture, la dorure peut s'obtenir de deux manières différentes : par les procédés *non galvaniques* ou *au trempé* ; par *voie galvanique*.

Dorure non galvanique.

On compte quatre procédés principaux de dorure non galvanique.

DORURE AU FEU OU AU MERCURE. — Cette méthode donne des résultats considérés quelquefois comme supérieurs à ceux de la dorure galvanique ; malheureusement elle est trop insalubre pour qu'on n'ait pas songé à en établir d'autres.

On produit d'abord un amalgame d'or, en faisant dissoudre ce métal à chaud dans du mercure et filtrant à travers une peau de chamois ; puis on l'applique, par le gratte-bossage, sur l'objet préalablement décapé.

On chauffe ensuite l'objet sur une sole ou une plaque de fonte, de façon à volatiliser le mercure et à terminer l'application d'une couche d'or, dont la couleur terreuse et jaune verdâtre peut être polie ou nuancée ultérieurement par des traitements convenables.

DORURE PAR IMMERSION. — Ce procédé, appliqué généralement aux menus objets qui composent la bijouterie fausse, est d'un emploi plus facile que la dorure au mercure, mais donne de moins bons résultats.

Nous connaissons déjà une formule de bain par immersion, ou au trempé d'après Fontaine ; en voici une autre d'après Boulant : On emploie 1 partie de chlorure d'or et 7 parties de bicarbonate de potassium, dans 130 parties d'eau, et l'on plonge dans ce mélange bouillant les métaux à dorer, après les avoir dérochés, ravivés, passés au bain d'azotate de mercure et finalement lavés.

La dorure cesse de se produire, au moment où le bain ne renferme plus de bicarbonate de potassium.

L'immersion dure trente minutes ; la couche d'or déposée est mince ; elle est mise en couleur par une nouvelle immersion de l'objet dans une dissolution aqueuse bouillante de :

1 partie de sulfate de zinc ; 2 parties de sulfate ferreux ; 6 parties de nitrate de potassium.

On dessèche l'objet à un feu assez vif jusqu'à ce qu'il brunisse ; on le lave finalement à l'eau pure.

On arrive ainsi à dorer, avec 2 grammes d'or, 1 kilogramme de bijoux ; nous avons vu qu'il suffit, en appliquant la formule de Fontaine, de 0,50 gr. pour dorer la même quantité de matières.

DORURE A L'OR POTABLE. — Les anciens donnaient le nom d'*or potable* à la dissolution de sesquichlorure d'or dans l'éther.

On se sert de cette solution pour dorer le fer et l'acier. La pièce à dorer est légèrement chauffée ; puis on étend sur toute sa surface, avec un pinceau, la solution éthérée.

L'éther s'évapore et laisse une couche d'or qu'on fixe en la polissant au brunissoir, mais qui n'est pas très adhérente.

DORURE AU POUCE OU AU BOUCHON. — Suivant Bouant, on dissout de l'or fin dans l'eau régale ; on trempe dans cette dissolution un chiffon de linge, que l'on dessèche et brûle.

La cendre ainsi obtenue, contient de l'or finement pulvérisé et du charbon ; à l'aide d'un bouchon trempé dans de l'eau salée, on étend cette cendre sur la surface préalablement polie et décapée du cuivre, du laiton ou de l'argent à dorer.

On polit ensuite au rouge d'Angleterre.

Le même auteur indique une autre formule :

Chlorure d'or sec, 12 gr. ; cyanure de potassium, 80 gr. ; blanc d'Espagne pulvérisé, 100 gr. ; crème de tartre pulvérisée, 5 gr.

On forme une bouillie épaisse avec laquelle on recouvre au pinceau l'objet à dorer ; au bout de quelques instants on nettoie avec une brosse grossière pour terminer l'opération.

Dorure galvanique.

COMPOSITION DU BAIN. — Les bains de dorure galvanique sont généralement constitués par du cyanure d'or dissous dans un excès de cyanure de potassium.

Bain Watt. — Première formule : on dissout 2,23 gr. d'or dans de l'eau régale constituée par 2 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide nitrique ; on évapore à siccité, de façon à obtenir une masse rougeâtre de chlorure d'or que l'on étend de 30 cc. d'eau.

On ajoute à cette nouvelle solution du cyanure de potassium en quantité suffisante pour précipiter tout l'or ; on lave le précipité que l'on redissout en y ajoutant du cyanure de potassium.

On évapore à nouveau à siccité, et on redissout le résidu dans 1,10 litre d'eau environ ; on termine par une filtration.

A l'usage, on ajoute un peu de cyanure de potassium pour rendre le bain plus conducteur ; toutefois il ne faut pas mettre un grand excès de ce sel qui attaquerait généralement l'anode, formée d'une plaque d'or, même en dehors de l'action du courant, et donnerait au dépôt une mauvaise couleur.

Deuxième formule : dissoudre 2,33 gr. d'or dans l'eau régale comme précédemment ; évaporer à siccité.

Reprendre par 30 gr. d'eau et précipiter par une quantité suffisante d'ammoniaque ; on dissout le précipité dans du cyanure de potassium et on termine la préparation comme pour la première formule.

Bains Roseleur. — Ce praticien conseille deux sortes de bains : l'un pour dorer à froid les grandes pièces, l'autre pour dorer à chaud les mêmes objets.

1° Dorure à froid : eau distillée, 10 litres ; cyanure de potassium pur, 200 gr. or vierge dissous dans l'eau régale, précipité par le cyanure de potassium, et redissous dans un excès de ce sel, 100 gr.

La richesse du bain est entretenue en y ajoutant des parties égales de cyanure de potassium et de chlorure d'or ; il est à remarquer que si le bain est trop riche en or le dépôt est noirâtre ou rouge foncé ; s'il y a un excès de cyanure la dorure est lente et le dépôt est gris.

2° Dorure à chaud : eau distillée, 10 litres ; phosphate de soude cristallisé, 200 gr. ; bisulfite de soude, 100 gr. ; cyanure de potassium, 10 gr. ; or vierge transformé en cyanure, 10 gr.

Cette formule convient à la dorure des objets en argent et en cuivre ; pour les objets de fer, de fonte ou d'acier on emploie de préférence un bain formé de :

Eau distillée, 10 litres ; phosphate de soude, 500 gr. ; bisulfite de soude, 125 gr. ; cyanure de potassium pur, 5 gr. ; or vierge transformé en chlorure neutre, 10 gr.

PRÉPARATION DES PIÈCES. — Le cuivre, le laiton et en général les alliages cupriques se dorent directement, c'est-à-dire, sans cuivrage préalable et même sans amalgamation.

L'argent massif et les pièces argentées peuvent aussi se dorer directement ; toutefois il est préférable de les cuivrer avant de les dorer, surtout lorsque la couche d'or doit être de faible épaisseur ; on obtient alors un dépôt plus solide ; le cuivrage peut être remplacé par un nickelage.

Même observation pour les objets en fer, fonte et acier.

Les pièces, de quelque nature qu'elles soient, subissent comme pour l'argenteure une première préparation comprenant généralement trois opérations ; le dégraissage, le dérochage, le décapage, et quelquefois une quatrième, l'amalgamation.

CONDUITE DE L'OPÉRATION. — Le dépôt se produit à chaud ou à froid ; la dorure à chaud est plus brillante et, à égale quantité d'or, plus solide que la dorure à froid ; cependant on donne la préférence à cette dernière pour la dorure des gros objets tels que pendules, candélabres, à cause de la difficulté que présente le chauffage d'un bain de dimensions importantes.

Comme cela se produit pour d'autres dépôts, et particulièrement ceux qui sont obtenus dans des bains au cyanure, l'anode, constituée de lames d'or ne se dissout pas assez rapidement pour entretenir constante la concentration du bain ; on doit donc ajouter de temps en temps de l'oxyde d'or ou du chlorure d'or et des quantités équivalentes de cyanure de potassium.

Par contre l'anode continue à se dissoudre alors même que le bain n'est pas en fonctionnement, aussi l'en retire-t-on, entre chaque opération.

CONSTANTES ÉLECTROLYTIQUES. — La densité du courant est très faible, 0,10 ampère par décimètre carré ; la différence de potentiel aux électrodes n'excède pas 0,5 volt.

L'épaisseur de la couche d'or est très faible, elle ne dépasse guère 0,00025 mm. ; ce qui correspond à 0,005 gr. d'or déposé par décimètre carré.

La surface correspondant au dépôt de 1 gr. d'or est par suite de 2 mètres carrés.

SOLUTIONS ALTÉRÉES. — Les solutions d'or altérées par l'usage sont traitées comme les solutions d'argent :

On évapore à siccité, après addition d'acide ; on mêle le résidu avec son poids de litharge et on fond.

Le résidu, après lavage, est attaqué par un excès d'acide azotique qui dissout le plomb et met l'or en liberté.

COLORATION DES OBJETS DORÉS. — On obtient une belle couleur d'or au moyen d'une bouillie appelée or moulu, composée d'après Bouant, de :

Alun, 30 parties ; azotate de potasse, 30 ; ocre rouge, 30 ; sulfate de zinc, 8 ; sel marin, 4 ; sulfate de fer, 1.

Cette pâte est appliquée sur l'objet doré, au moyen d'une brosse ; puis on

chauffe l'objet sur une plaque de fer jusqu'à ce qu'il devienne presque noir et on lave à l'eau froide.

Le brunissage s'effectue, comme pour l'argenture, au moyen de pierres dures, telles qu'agates, hématites enchâssées dans des manches en bois, ou à l'aide de brunissoirs en acier bien poli.

M. Fontaine donne deux formules de pâtes qu'on peut aussi appliquer à la coloration des objets dorés :

Première formule. — Alun, 3 parties ; azotate de potasse, 6 ; sulfate de zinc, 3 ; sel marin, 3 parties.

Cette pâte dont la composition rappelle la précédente s'emploie de la même façon.

Deuxième formule. — Sulfate de cuivre, 3 gr. ; vert de gris, 7 gr. ; chlorhydrate d'ammoniaque, 6 gr. ; azotate de potasse, 6 gr. ; acide acétique, 31 gr.

Pulvériser le sulfate, le chlorhydrate et le nitrate ; ajouter le vert de gris et verser lentement l'acide acétique en remuant ; plonger l'objet dans cette préparation et chauffer ensuite sur une feuille de cuivre jusqu'à coloration noire ; on laisse refroidir, puis on traite par l'acide sulfurique concentré ; l'objet prend alors une belle couleur d'or.

COLORATION ET ORNEMENTATION

Dans le cours des descriptions précédentes, il a été parlé de manipulations qui, dans beaucoup de cas, viennent compléter la métallisation, telles que la coloration des objets en laiton, des objets dorés, ainsi que le bronzage ; ces manipulations auraient pu être réservées pour le présent paragraphe, et si elles ont été décrites en même temps que les procédés de cuivrage, de laitonage, et de dorure, c'est parce que, accompagnant fréquemment ces métallisations, elles peuvent être considérées comme d'un usage courant, en dehors de toute prétention artistique.

Il n'en est pas de même de certains autres procédés d'ornementation et de coloration qui forment une industrie à part et dont la description trouve naturellement sa place après l'argenture et la dorure, car c'est surtout aux objets argentés et dorés qu'ils sont appliqués.

La bijouterie et l'orfèvrerie les utilisent pour obtenir des effets très variés, en faisant intervenir pour cela plusieurs couches métalliques, disposées dans le voisinage les unes des autres, ou en se servant d'alliages diversement colorés ou l'or domine.

Ors de couleur.

Parmi les procédés qui complètent la dorure on a parlé déjà de ceux qu'on applique d'une façon générale à la coloration des objets dorés ; plus particulièrement d'autres méthodes sont employées qui peuvent donner à la dorure les colorations les plus variées, depuis la nuance rouge, analogue

à celle du cuivre, jusqu'à la teinte blanche semblable à de l'argent, que l'on nomme : or jaune, or rouge, or vierge, or rose, or nouveau, or défleuri, or vert, or blanc.

Toutes ces nuances sont obtenues à l'aide de solutions de cuivre et or, ou d'argent et or ; mais il est difficile de fixer rigoureusement la composition d'un bain qui doit donner telle ou telle coloration ; on procède le plus souvent par tâtonnement.

COLORATION VARIANT DU VERT-POIREAU AU JAUNE TRÈS PALE. — Obtenue en ajoutant dans un bain de dorure ordinaire une solution de cyanure double d'argent et de potassium, ou une solution très étendue d'azotate d'argent.

On peut aussi préparer un bain apte à donner un beau dépôt vert, en prenant un bain d'or ordinaire fonctionnant bien et renfermant 5 à 6 grammes d'or par litre ; on le soumet à l'action d'un courant en disposant comme pôle positif une lame d'argent ; lorsque le métal qui se dépose sur la cathode, a pris la coloration verte cherchée, on arrête l'opération et on remplace l'anode d'argent par une anode d'or.

Japing a observé que le rapport entre l'un et l'autre des métaux dans le bain est inverse du rapport de ces deux métaux dans le dépôt ; ainsi l'or vert se compose de $\frac{2}{3}$ or et $\frac{1}{3}$ argent, et le bain pour le produire renferme $\frac{1}{3}$ or et $\frac{2}{3}$ argent.

OR ROUGE. — Obtenu avec une solution contenant, en proportion convenable, un mélange de bain de cuivrage et de bain d'or ordinaire.

On peut aussi préparer le bain d'or rouge électrolytiquement, en introduisant dans un bain d'or ordinaire une anode en cuivre qu'on remplace par une anode en or, dès que le dépôt à la cathode offre la coloration désirée.

OR ROSE. — L'opération pour obtenir cette coloration est assez délicate ; elle nécessite trois dépôts superposés, obtenus avec des bains de composition différente.

Argent oxydé ou vieil argent.

Le vieil argent s'obtient de différentes façons :

Première méthode. — On fait une bouillie claire avec de la plombagine finement pulvérisée, un peu d'ocre rouge et de l'essence de térébenthine ; on en enduit l'objet argenté ; on laisse sécher et on brosse doucement.

L'effet obtenu par cette patine sur les objets imités de l'antique est très beau.

Lorsqu'on veut rendre à un objet vieil argent son éclat primitif, on enlève la patine, par un lavage avec une dissolution chaude de potasse caustique, ou de cyanure de potassium, puis avec de la benzine.

Deuxième méthode. — On brosse la pièce argentée avec un pinceau de poil de chameau trempé dans une dissolution de chlorure de platine, dans l'éther sulfurique, l'alcool ou l'eau froide.

On peut aussi appliquer de la même manière une solution de :

Sulfate de cuivre, 2 parties ; nitrate de potasse, 1 partie ; chlorhydrate d'ammoniaque, 2 parties ; les deux derniers sels étant dissous dans de l'acide acétique avant d'être mélangés à la solution cuprique.

Troisième méthode. — On obtient avec le sulfhydrate d'ammoniaque une teinte plus ou moins foncée ; les vapeurs de soufre donnent une couleur bleue d'acier.

La sulfuration se produit plutôt par le procédé indiqué par Roseleur :

« Dans de l'eau ordinaire, à la température de 70° à 80°, on ajoute 4 à 5 millièmes de son poids de sulfhydrate d'ammoniaque, ou mieux de sulfure de potassium, et dans cette solution on plonge les objets argentés.

A peine au contact, ils se recouvrent d'une pellicule de sulfure d'argent dont les différentes épaisseurs réfléchissent les plus brillantes couleurs de l'arc-en-ciel, mais qu'un séjour de quelques secondes fait passer au noir bleu foncé qui persiste indéfiniment.

On rince à l'eau fraîche et on gratte-bosse pour brunir ensuite, si besoin est. »

Quatrième méthode. — On obtient quelquefois l'oxydé par une véritable oxydation superficielle, due à l'action de l'acide azotique.

Niellure et damasquiure.

La *niellure* est l'art d'incruster des sulfures métalliques dans les traits d'une gravure faite sur un métal et le plus souvent sur argent ; la *damasquiure* est l'art d'incruster dans les traits d'une gravure sur métal, des fils métalliques de nature et de coloration différentes.

C'est au burin que le nielleur et le damasqueur traçaient les dessins sur métaux ; les procédés électrochimiques permettent de substituer au burin du graveur, l'action du courant, et l'œuvre de l'artiste s'en trouve résumée en un simple dessin sur papier.

DAMASQUINURE. — Le dessin, qui sera plus tard en argent ou or, dit H. Fontaine, est fait à la gouache sur la pièce à incruster. La gouache adhère facilement et permet à l'artiste de voir immédiatement l'effet qu'elle peut produire.

Cela fait, on épargne, au moyen d'un vernis, qui ne doit être attaqué ni par les acides, ni par les alcalis, toute la partie de la pièce qui n'est pas recouverte de blanc, et l'on met la pièce en anode dans un bain très faible d'acide sulfurique.

Le sel de plomb dont est composé la gouache se dissout, et le métal s'attaque.

Lorsqu'on juge suffisante la profondeur de l'alvéole ainsi obtenu, on rince la pièce et on la porte immédiatement dans un bain d'argent ou d'or galvanique, à très faible densité et marchant à froid.

Le dépôt du métal précieux se produit et adhère parfaitement dans le creux qui se trouve décapé par l'action de l'eau forte.

Lorsque l'alvéole est plein, on arrête l'opération, on enlève le vernis, et

l'on soumet la pièce au polissage à la main qui fait disparaître l'excès du métal jusqu'à l'affleurement des surfaces.

M. Vidal a indiqué une méthode inverse de damasquinure, en ce sens qu'on épargne le dessin et qu'on creuse tout le reste.

Ce praticien suppose qu'il s'agisse de damasquiner une lame de poignard :

On prend sur une feuille de papier le profil extérieur de cette lame, puis on dessine les ornements ; on peint à l'encre lithographique tous les champs qui circonscrivent le dessin, ou bien on peint le dessin lui-même en respectant les blancs, suivant que l'on désire avoir ce dessin en creux et doré ou en relief sur fond or.

Le dessin achevé, on le laisse un peu sécher, puis on l'applique sur la lame d'acier, où il est décalqué par la pression ; on n'a, pour cela, qu'à frotter légèrement le dos du papier avec un brunissoir pour transférer le dessin sur la lame où il se détache en noir.

A l'encre lithographique on ajoute un corps gras mélangé avec un peu de noir de fumée ; on peut employer avec plus d'avantage encore un vernis composé de gutta-percha ou de caoutchouc dissous dans le chloroforme et additionné d'une matière colorante : ce vernis résistera mieux aux cyanures.

Cela fait, c'est-à-dire la lame étant recouverte du dessin qui constitue l'épargne ou la réserve, on l'introduit dans un vase poreux rempli de cyanure de potassium et plongé dans une cuve à décomposition contenant une dissolution de sulfate de cuivre ; la communication avec la pile est établie, et toutes les parties du métal qui ne sont pas protégées, sont attaquées, creusées régulièrement jusqu'à la profondeur suffisante de $\frac{1}{3}$ de millimètre.

On retire alors la lame du vase poreux, on la lave et on la rince à l'alcool, puis on la porte dans un bain de cyanure double de cuivre et de potassium, dans lequel elle constitue la cathode ; les parties creuses se recouvrent immédiatement du métal en dissolution dont la couche doit être suffisante pour recevoir ensuite l'argent ou l'or.

La lame, en sortant du bain de cuivre, est bien lavée, puis portée de suite dans un bain d'or ou d'argent ; les creux remplis, on effleure le métal, on le polit et l'œuvre est achevé.

NIELLE. — M. Bouant a donné quelques indications intéressantes concernant cette opération.

Pour avoir une nielle, on opère au début comme pour une damasquinure, en ayant soin d'un peu plus creuser au bain sulfurique ; puis on applique le sulfure avec une spatule, dans les tailles ou traits ; on transporte alors la pièce garnie dans un four chauffé suffisamment pour fondre le sulfure ; on laisse refroidir et on polit la plaque jusqu'à ce que la gravure seule reste chargée de sulfure, qui le fait apparaître en noir sur fond blanc, s'il s'agit d'une plaque d'argent.

On peut opérer aussi inversement, c'est-à-dire épargner le dessin et creuser le reste.

Epargnes.

On entend par *épargnes*, l'opération qui consiste à rassembler sur une

même pièce des ors de diverses couleurs, avec des parties argentées, oxydées ou non.

Elles s'obtiennent en étendant sur l'objet un vernis gras partout où le dépôt ne doit pas se produire ; ce vernis est appliqué au pinceau sur la pièce préalablement bien gratte-bossée, puis bien séchée à l'air ou à l'étuve.

Ensuite, on porte au bain ; seules les régions non vernies reçoivent un dépôt métallique ; par des réserves et des bains successifs on obtient cinq ou six couleurs sur le même objet.

La mise au bain terminée, on enlève le vernis par des lavages à l'essence de térébenthine chaude et ensuite à l'alcool ; ces deux liquides peuvent être remplacés par la benzine.

Métallochromie.

La *métallochromie*, qu'on appelle aussi, *chromoplastie*, *anneaux colorés*, *coloration galvanique des métaux*, s'obtient par le dépôt sur les pièces métalliques de certains oxydes.

On sait que l'oxyde de plomb a la propriété de se séparer de sa dissolution dans la potasse, la soude ou une liqueur acide et de se déposer sur l'anode ; Becquerel a imaginé un procédé de coloration des métaux, reposant sur ce fait.

On prend une dissolution potassique de plomb (plombite de potasse) ; on y plonge l'objet métallique à colorer, *en anode*, en prenant comme cathode une lame de platine, qu'on agite fréquemment, tout en la maintenant à une certaine distance de l'objet.

Celui-ci prend rapidement une teinte jaune d'abord, mais à laquelle succèdent des colorations, qui varient à l'infini, dépendant du reste des épaisseurs plus ou moins grandes de l'oxyde de plomb déposé.

Watt remplace le plombite de plomb par l'acétate de plomb.

On peut employer aussi une solution de sulfate de cuivre et de sucre candi mélangée avec une lessive de potase.

Les objets colorés sont retirés du bain, dès que l'effet cherché est obtenu, lavés, séchés et recouverts d'un bon vernis à l'alcool.

La métallochromie est appliquée à l'enjolivure des objets de cuivre, tombac, laiton, qui ont été préalablement dorés par l'électricité.

On arrive à imiter à la perfection, avec procédé, les insectes aux vives couleurs, ou à donner à des fleurs ciselées ou gravées sur une plaque de métal, ainsi qu'au feuillage, les tons mêmes de la nature.

Applications diverses.

Japing a donné quelques indications intéressantes touchant divers procédés de coloration ou d'ornementation.

Suivant cet auteur, J. B. Kayser fils, de Crefeld, exécuterait des décorations d'objets métalliques d'après un procédé inventé par O von Corvin Wierbitzky de Leipzig et donne à son procédé le nom de *dédoration en corviniello*.

DÉCORATION EN CORVINIELLO. — Appliquée aux assiettes et aux plats : On polit le fond du modèle, qui est généralement en métal, et on y trace le dessin qui doit figurer l'assemblage des diverses pièces à mettre en œuvre, métal, jais, ambre et surtout pièces de mosaïque de Florence.

En sciant, en limant, en polissant, en coupant, en estampant, on donne aux diverses pièces la forme qui leur est imposée par la place qu'elles doivent occuper dans le dessin ; le devant doit généralement être plat.

On colle provisoirement ces pièces par cette face sur le fond poli du modèle, aux endroits qu'elles doivent occuper dans le dessin.

Le modèle ainsi chargé, on le prépare de la manière usitée en galvanoplastie; et l'on précipite électriquement sur son fond un métal quelconque.

Ce précipité recouvre tout le fond de l'assiette, et enveloppe avec la plus grande précision les pièces collées et leur fond, à moins qu'on ne les isole à dessein, en les enduisant de vernis ou de cire.

Quand le précipité métallique a atteint l'épaisseur voulue, on le détache du modèle, ce qui n'est pas difficile, car le vernis qui a servi à coller peut s'enlever facilement.

On a par ce procédé une assiette dont le devant est poli et dont les diverses pièces, collées ensemble, sont jointes les unes aux autres avec une précision que n'obtiendrait pas la main la plus habile.

On peut encore par la gravure décorer cette surface ou la noircir, l'argenter ou la dorer.

On fabrique de même, et à très bas prix, des panneaux décoratifs pour meubles, et beaucoup d'autres objets semblables.

GALVANISATION DES CORPS ORGANIQUES. — Ce genre de procédé est plutôt du domaine de la *galvanoplastie*, ou métallisation des corps non conducteurs ; on doit sur cette question à Christiani, D^r Matté, Stockin de très intéressantes recherches.

DÉPOTS MÉTALLIQUES DIVERS

A côté du cuivrage, du nickelage, de l'argenture et de la dorure qui sont les procédés de galvanisation les plus répandus, nous étudions quelques dépôts métalliques de moindre importance tels que ceux de platine, zinc, plomb, fer, étain, antimoine, aluminium, cadmium, cobalt et maillechort pour ne citer que les principaux.

Dépôt de platine.

PROCÉDÉ ROSELEUR. — Le premier mis en pratique, il date de 1847 ; composition du bain :

Platine réduit en chlorure, 10 gr. ; phosphate d'ammoniaque, 100 gr. ; phosphate de soude, 500 gr. ; eau, 10 litres.

L'anode est constituée par une feuille de platine qui reste inattaquée.

Ce bain doit être employé chaud, avec un courant assez énergique, et sa

composition est maintenue constante par l'addition de phosphate ammoniacoplatinique.

Il donne de bons dépôts, particulièrement sur le cuivre et ses alliages.

PROCÉDÉ WAHL DE PHILADELPHIE. — Même avec le procédé précédent on n'obtient pas toujours un bon platinage ; à mesure que le bain s'appauvrit le dépôt devient moins bon, aussi doit-on veiller avec soin à une alimentation normale du bain.

Malgré cette précaution, il est difficile d'obtenir un dépôt fin, dur et brillant, le platine se précipitant le plus souvent à l'état de poudre grise noirâtre, sans cohésion.

Après de nombreuses recherches, Wahl a obtenu de bons résultats avec des bains basés sur la dissolution de l'hydrate de platine, dans la potasse caustique, l'acide oxalique ou l'acide phosphorique.

De simples additions d'hydrate platinique assuraient la constance du bain, condition principale d'un bon dépôt.

Première formule. — Les bains alcalins se composent de :

Hydrate platinique, 12,48 gr. ; potasse caustique, 50 gr. ; eau distillée 1 000 gr.

La température du bain ne doit pas excéder 40° centigrades.

L'anode peut être en charbon ou en platine.

Les objets en acier, nickel, zinc, étain, maillechort doivent être préalablement cuivrés dans un bain au cyanure.

Avec une force électromotrice de 2 volts, le dépôt est brillant, dur et très fin ; au bout de 5 minutes, son épaisseur est suffisamment grande dans la plupart des cas.

Deuxième formule. — On dissout 6,24 gr. d'hydrate de platine dans 25 grammes d'acide oxalique et on étend la solution à 1 litre.

On maintient un léger excès d'acide oxalique ; les dépôts obtenus avec cet électrolyte sont plus durs que ceux provenant des bains à la potasse ; la force électromotrice du courant doit être un peu plus faible.

Troisième formule. — Composition du bain :

Acide phosphorique sirupeux (D = 1,7) 50 gr. ; hydrate platinique, 12 à 15 gr. ; eau distillée, 1 000 gr.

Le bain, est employé indifféremment à froid ou à chaud ; il donne un dépôt très adhérent.

PLATINAGE PAR IMMERSION. — Le journal des Applications industrielles a donné deux formules pour recouvrir de platine, par simple immersion, les objets de laiton, de cuivre, de maillechort et même d'acier, bien décapés.

Première formule. — On fait dissoudre du platine dans l'eau régale ; on neutralise ensuite par du carbonate de soude. On chauffe le bain ainsi formé à 80° environ et on y plonge les objets pendant quelques secondes seulement ; une immersion prolongée rendrait pulvérulente la couche de platine.

Deuxième formule. — On précipite 5 grammes de chlorure de platine par du chlorhydrate d'ammoniaque ; on étend à 5 litres d'eau et on porte à l'ébullition en ajoutant 40 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque.

Le précipité se redissout avec formation d'un chloro-platinate ammoniacal ; les objets sont introduits dans le bain porté à l'ébullition, et il se dépose rapidement sur leur surface, une couche très adhérente de platine.

Dépôt de zinc.

Le nom générique de galvanisation, se donne en particulier au procédé de recouvrement du fer et de l'acier par une couche de zinc pour les préserver de l'oxydation ; le zingage peut s'opérer de deux façons : par immersion du fer bien décapé dans un bain de zinc fondu ; c'est le procédé le plus ancien et l'électricité n'y joue aucun rôle ; par électrolyse, procédé plus économique que le zingage à sec, qui exige pour les grandes pièces des masses considérables de zinc.

Mais, il est juste de dire que le zingage électrolytique n'a pas encore fait ses preuves de durée ni de résistance.

En dehors de la galvanisation en grand des pièces de fer, le zingage est peu employé ; quelques doreurs appliquent à la bijouterie, le zingage galvanique mat, pour imiter l'aluminium ciselé ; mais ce dépôt se ternit trop rapidement pour que les objets zingués se répandent dans le commerce.

GALVANISATION CHIMIQUE DU FER. — Dans un premier procédé on immerge les pièces, préalablement décapées par un bain acide, dans un bain de zinc fondu recouvert de sel ammoniac. Ce procédé, qui exige trois hommes, deux pour manœuvrer les pièces et un troisième pour agiter la surface du bain, a le grand inconvénient de produire beaucoup de mattes et une perte excessive résultant de l'oxydation de la surface du zinc ; de plus les pièces immergées sont généralement trop chargées de zinc.

Une autre méthode consiste à préparer la surface de la pièce en la trempant préalablement dans un bain de plomb fondu. La pièce est ainsi mieux préparée pour se galvaniser, mais les inconvénients du bain unique de zinc restent les mêmes.

Ce dernier procédé a été récemment perfectionné. Le creuset de galvanisation est divisé, dans sa partie supérieure seulement, en deux compartiments par une cloison longitudinale en fer, de telle façon qu'étant entièrement rempli de plomb fondu, on puisse verser dans l'un des deux compartiments formés par la cloison, une couche de zinc fondu qui surnagera par différence de densité.

Voici la manière dont on opère. La plaque de tôle à galvaniser est immergée verticalement dans le compartiment où l'on aperçoit le plomb, et assez profondément pour que, par une manœuvre convenable, on puisse faire passer son arête supérieure de l'autre côté de la cloison. Si alors on abandonne la plaque de tôle, elle se trouvera projetée automatiquement en dehors du bain par différence de densité avec le plomb, et viendra flotter à sa surface en traversant la couche de zinc, et en se galvanisant.

Ce procédé supprime en partie mais non complètement les inconvénients

des méthodes précédentes : il y a toujours formation de mattes et une certaine perte ; enfin l'action destructive du zinc se fait encore sentir sur le creuset, surtout dans la partie supérieure.

GALVANISATION ÉLECTROLYTIQUE DU FER. — Il est indispensable pour bien étudier cette question, de s'entourer de nombreux documents au sujet des caractères des couches de zinc, de leurs propriétés de recouvrement, puis des circonstances qui influent sur le succès de la galvanisation électrique, à savoir, la complexion du métal à la surface, la répartition et la densité du courant électrique et enfin la composition des bains.

Bien que la galvanisation électrique possède encore plus d'un point à perfectionner, elle peut cependant remplacer, comme nous allons le voir, les anciens procédés dans toutes leurs applications.

Suivant les cas, les méthodes sont différentes : si, par exemple, le temps et l'argent sont des facteurs de second ordre, et si l'on a à galvaniser des pièces lourdes et massives, comme cela peut arriver dans l'emploi de certains matériaux de constructions, on utilisera le procédé du docteur S. Wagner.

Procédé S. Wagner. — Le caractère principal de cette méthode est de pouvoir galvaniser les objets sans les plonger dans un bain.

On fixe l'objet, dont la surface a été mouillée convenablement, à l'un des pôles d'une source électrique et on promène l'autre pôle mobile sur sa surface jusqu'à ce que le dépôt ainsi obtenu soit insuffisant : c'est là, du reste, une méthode générale.

Dans le cas de la galvanisation, le pôle mobile doit être en zinc. On reliera, par exemple, une plaque de fer à galvaniser au pôle négatif de la source électrique, le pôle positif étant fixé à une plaque de zinc de forme convenable et de dimensions maniables ; cette plaque de zinc est recouverte, d'un côté, de flanelle et, de l'autre, munie d'un manche auquel est attaché le fil conducteur faisant communiquer le zinc au pôle positif.

On imbibé la flanelle d'une solution de sel de zinc, soit par immersions intermittentes, soit par un courant constant.

Dans ce dernier cas, la plaque de zinc est perforée et le liquide arrive par le manche qui est creux ; on obtient ainsi un dépôt aussi adhérent que par voie sèche. Un récipient contenant la solution d'un sel de zinc communique par un intermédiaire convenable avec le manche.

Il peut arriver que la surface des objets à galvaniser présente une forme irrégulière. Il sera alors préférable de changer la plaque précédente pour une sorte de pinceau souple ; le dépôt ainsi obtenu sera plus régulier et plus solide.

Pour fabriquer ce pinceau, on se sert de bandes de tôle galvanisée, ou mieux de zinc, de 3 à 5 cm. de large sur 80 cm. de long ; on consolide le tout à l'aide d'une sorte de frettage ; puis, après avoir recourbé deux fois toutes ces bandes, de manière à les rapprocher du centre, on les répartit autour d'un cylindre de bois auquel on les fixe solidement par un frettage en matière isolente ; on a formé ainsi le manche de l'appareil. L'extrémité des bandes est pincée par une borne servant de point d'attache du conducteur électrique.

Le manche étant creux, un tube de caoutchouc placé dans son axe et relié à un réservoir servira pour amener le liquide. On obtient avec ce pinceau un dépôt poli et solide.

Procédé Cowper-Coles. — Une deuxième méthode est celle de *Cowper-Coles* mise en pratique par MM. Waston, Laidlaw et C^o de Glasgow, qui exploitent ce procédé en grand ¹.

Les objets en fer, toujours recouverts d'une couche grasseuse provenant soit des machines, soit du transport, doivent être avant tout complètement débarrassés de ces corps gras ; on y parvient en les trempant dans un bain chaud de soude caustique à 10 p. 100.

Après égouttage et rinçage, les objets sont portés dans des cuves de décapage.

Ces cuves remplies d'acide sulfurique à 7°,5 B., se rapprochent le plus possible de la forme des objets traités.

Si, par exemple, on doit galvaniser des tuyaux, on se servira d'une longue et étroite caisse munie d'un tambour aménagé de façon à recevoir par une de ses extrémités les tuyaux en traitement. Ce tambour, dans lequel le liquide décapant doit avoir accès, est animé d'un lent mouvement de rotation d'environ 20 tours à la minute. Il est rempli de tuyaux (environ 30 à 40 pièces), les petits étant mis dans les gros pour gagner de la place.

Pour arriver à un nettoyage complet, en plus du bain de décapage, on ajoute dans le tambour du sable fin de quartz et de longues pailles. De temps en temps, du reste, le bain de décapage doit être renouvelé.

Dans le cas d'objets dont les trois dimensions sont à peu près de même ordre de grandeur, on emploiera un système de cuve inclinée à laquelle on donne un mouvement de rotation.

Par suite de cette position inclinée, les objets se frottent les uns contre les autres, action qui aide celle du bain de décapage.

Enfin, dans le cas d'objets à surface très fouillée ou de formes bizarres, on emploie un jet de sable soufflé, alternant avec le bain de décapage.

Naturellement, les objets creux, dont l'intérieur ne doit pas être galvanisé, doivent être complètement bouchés pendant toutes les opérations. Malgré cette précaution, il peut arriver que le bain de décapage pénètre à l'intérieur, et se former alors une rouille allant jusqu'à la surface interne du zinc.

Dès que les objets sont entièrement polis et décapés, il faut immédiatement enlever tout l'acide qui adhère à la surface ; car, en très peu de temps une couche d'oxyde, d'abord verdâtre, puis jaunâtre, se formerait, couche qu'il faut éviter de toutes façons.

Il ne suffit pas, pour cela, de passer les objets décapés dans de l'eau pure. Si, en effet, on veut opérer méthodiquement, il est préférable de placer d'abord la pièce sous le jet à forte pression d'une pomme d'arrosoir ; puis de la rincer par agitation prolongée dans de l'eau courante.

Comme les objets en fer ont une tendance même dans l'eau pure à s'oxyder, il est préférable d'en faire le rinçage avec de l'eau contenant 0,20 p. 100 d'ammoniaque ; on empêche ainsi toute oxydation dans la suite des opérations.

¹ D'après une brochure de Carl Richter. Quandt et Handel, éditeurs à Leipzig.

Quoi qu'il en soit, les procédés de galvanisations par électrolyse n'ont pas encore complètement leurs preuves et si quelques tentatives, ont été faites à l'étranger, nous ne pouvons affirmer que cette méthode ait été appliquée en France.

Comme dans la plupart des cas, les tuyaux en fer doivent être galvanisés. Intérieurement, il faut les munir d'une anode intérieure formée soit d'un cylindre en bois recouvert d'une feuille de zinc, soit, pour les tubes étroits, d'un fil de zinc supporté à l'intérieur du tube par des triangles de caoutchouc ou de toute autre matière isolante.

Après chaque opération, l'anode intérieure doit être nettoyée avec une brosse.

La liaison avec le pôle négatif se fait à l'aide d'un contact mobile à glissement, en forme de cavalier. La liaison du pôle positif avec les anodes intérieures se fait au moyen d'un câble souple recouvert de gutta-percha et tordu en tire-bouchon ; on évite ainsi la rupture du fil par des torsions alternatives répétées.

Des anodes extérieures sont composées de plaques de zinc de 20 millimètres d'épaisseur ; afin d'éviter les souillures provenant des corps étrangers, plomb, charbon, etc., toujours associés au zinc du commerce, on les entoure d'une enveloppe de toile.

Les objets galvanisés doivent, au sortir du bain, être lavés à l'eau chaude sous une pomme d'arrosoir, puis séchés avec de la sciure de bois réchauffée.

Une fois l'opération terminée, les objets ont une couleur presque blanche qui se conserve longtemps et qui contraste avantageusement avec les produits obtenus par les anciens procédés.

La couche est absolument uniforme, ce qui constitue déjà une économie de zinc en faveur du procédé électrique.

Pour ce qui concerne les constantes du courant, on n'a que des données restreintes ; disons cependant qu'on a employé des courants dont l'intensité s'élevait à 2 000 ampères, la force électromotrice n'excédant pas 2,5 volts.

Constitution de l'électrolyte. — On ne trouve dans les relations des procédés Wagner ou Cowper-Coles, aucune indication sur la nature des électrolytes.

Suivant Bouant, le bain le plus usité se compose d'une solution d'oxyde de zinc dans la potasse caustique, que l'on prépare en mélangeant du sulfate de zinc à un excès de potasse caustique ; on peut aussi dissoudre du zinc dans l'acide chlorhydrique et ajouter de la potasse caustique en excès à la solution étendue d'eau.

Watt se sert, comme électrolyte, d'une solution de cyanure double de zinc et de potassium ammoniacal, renfermant par litre 125 grammes de cyanure double et 25 grammes d'ammoniaque de densité 0,880.

On emploie des anodes en zinc laminé ; en particulier pour étamer les tôles de fer, on dispose alternativement des feuilles de zinc et de fer.

Dépôt d'étain.

On compte de nombreux procédés d'étamage galvanique qui ont été

appliqués jusqu'à ce jour avec plus ou moins de succès, mais dont aucun n'est aussi économique que l'étamage par simple immersion.

Si on les emploie, quelquefois, c'est à cause de la supériorité des résultats qu'ils donnent, tant en ce qui concerne la solidité que la beauté du dépôt, qui, avec son aspect mat et blanc, peut presque se confondre avec un dépôt d'argent.

PROCÉDÉ ROSELEUR — Le bain est formé de :

Eau distillée, 5 litres ; pyrophosphate de soude, 50 gr. ; protochlorure d'étain fondu, 5 gr.

Les anodes sont formées de feuilles d'étain, et comme celles-ci se dissolvent plus lentement que ne se forme le dépôt, pour entretenir constante la concentration du bain, on l'alimente avec du protochlorure d'étain et du pyrophosphate.

L'intensité du courant doit être assez grande.

PROCÉDÉ MAISTRASSE. — On obtient de bons résultats avec :

Solution de soude caustique à 3° Baumé, 10 litres ; protochlorure d'étain, 1 gr. ; Cyanure de potassium, 3 gr.

Les anodes sont en étain, ce procédé est appliqué à l'étamage de la fonte, après l'opération, l'objet étamé est porté à la température de fusion de l'étain.

Suivant Bouant, le zinc étamé et chauffé dans ces conditions devient plus extensible, plus facile à laminier et à souder que le zinc ordinaire.

PROCÉDÉ BIRGHAM. — L'électrolyte est ainsi formé : on dissout de l'étain dans de l'acide chlorhydrique et on précipite par la potasse ; puis on redissout le précipité dans une solution formée d'un mélange de cyanure de potassium et de potasse caustique.

PROCÉDÉ FEARN. — Ce procédé est appliqué par la Compagnie électro-stanneuse de Birmingham pour les dépôts faibles et forts ; nous trouvons dans l'ouvrage de M. H. Fontaine deux formules de bains adoptées pour les dépôts épais.

Première formule. — Une solution de chlorure stanneux contenant 100 gr. d'étain dans 5 litres d'eau, est d'abord préparée ; puis, une solution de 15 kg. de potasse caustique dans 100 litres d'eau ; enfin, une troisième solution de 15 kg. de pyrophosphate de sodium dans 30 litres d'eau.

On verse d'abord la solution de potasse caustique dans celle de chlorure stanneux.

On ajoute ensuite 15 kg. de cyanure de potassium et la solution de pyrophosphate, en ayant soin d'agiter constamment le mélange.

Deuxième formule. — On prépare séparément trois solutions :

12 kg. de tartrate de potassium dans 230 litres d'eau ; 3½ kg. de potasse caustique dans 230 litres d'eau ; 20 kg. de chlorure d'étain, contenant 110 gr. d'étain par litre.

Ces solutions sont mélangées dans le même ordre que précédemment, en les soumettant à une agitation continue.

La force électromotrice du courant est de 3 à 4 volts ; les objets en fer qui doivent être étamés sont cuivrés préalablement.

PROCÉDÉ LOBSTEIN. — Appliqué en Angleterre, l'électrolyte est formé de :

Eau, 2270 litres ; cyanure de potassium, 1 kg. ;
Sel d'étain, 700 gr.

Lobstein a donné aussi la formule :

1 000 parties d'eau ; 22 d'acide stannique ; 12 soude caustique ; 0,5 cyanure de potassium.

PROCÉDÉS DIVERS. — Nous citons parmi les autres procédés d'étamage qui ont donné quelques résultats ceux de : Ruolz Bouchée, Streel, Tosco Peppe, Fequieux, H. Bertrand, Hesse, Weigler, Hern, Cox, etc. Ils ne diffèrent pas sensiblement des méthodes précédentes, sauf le procédé H. Bertrand, qui se distingue par la formation d'une couche de fer intermédiaire.

Smee trouve que généralement les solutions d'étain manquent de conductibilité et condamne celles qui renferment du cyanure de potassium ; suivant *Elsner* les cyanures alcalins n'attaqueraient pas l'étain et seraient employés, avec avantage, comme fondant de ce métal.

Ruolz dissout l'oxyde d'étain dans la soude caustique :

Meritens déclare avantageux l'emploi d'une solution de soude caustique chauffée à 60° C, dans laquelle plonge une anode d'étain ; les pièces à étamer, sont mises en cathode ; la force électromotrice varie entre 3 et 4 volts.

Burghardt emploie une solution de stannate alcalin de densité 1,16, chauffée à 80° C ; la densité du courant indiqué par cet auteur nous paraît excessive : 80 ampères par pied carré, soit 500 ampères par mètre carré.

Streel se servait, en 1850, comme électrolyte d'une solution de :

Eau 350 litres ; soude caustique 30 kilogrammes ; potasse 7,5 kg. ; cyanure de potassium 64 grammes ; acétate de soude 64 grammes ; peroxyde d'étain 8 kilogrammes.

OBSERVATION DE ADOLPHE MINET. — En réalité, on ne peut pas dire qu'il existe un procédé bien établi d'étamage galvanique, et nous croyons qu'il est très difficile d'obtenir sur de grandes surfaces de tôle de fer une couche d'étain, uniformément répartie.

Pour s'approcher d'un bon résultat nous recommandons de n'employer que de faibles densités de courant (30 à 50 ampères, au plus, par mètre carré).

Avec un courant de 50 ampères, et en supposant qu'on dépose 100 grammes d'étain par mètre carré, les pièces à étamer devront rester dans le bain pendant une heure environ.

Comme électrolytes, on peut employer des solutions de protochlorure double d'étain et d'ammonium acidulé par l'acide sulfurique ; des solutions

d'étain dans la soude ou la potasse; ou encore des solutions d'oxalate double d'étain et d'ammonium.

PROCÉDÉ DE P.-H. BERTRAND. — Appliqué aux pièces de fer; celles-ci sont placées dans un bain de chlorure double de fer et d'ammonium, ou de tout autre sel ferreux, et recouvertes d'une couche mince de fer; elles sont ensuite plongées dans un bain d'étamage galvanique contenant des acides sulfophéniques et des chlorures d'étain.

PRODUCTION ÉLECTROLYTIQUE DES CRISTAUX D'ÉTAÏN. — M. H. Fontaine a signalé un fait très intéressant qui se produit lorsqu'on électrolyse une solution de chlorure stanneux avec un courant énergique.

Il se forme à la cathode des cristaux d'étain qui croissent rapidement en longueur et s'étendent à travers la solution, vers l'anode qu'elles atteignent au bout de quelques minutes; lorsqu'on éloigne l'électrode, les cristaux la suivent.

ÉTAMAGE DES FILS DE CUIVRE. — Parmi les procédés d'étamage des fils de cuivre, voilà celui que préconise M. Fontaine: L'électrolyte est ainsi composé: on fait dissoudre de la potasse caustique dans 250 litres d'eau distillée, ou de l'eau de pluie filtrée, jusqu'à une densité correspondant à 3° Baumé; on ajoute à cette solution 100 grammes de cyanure de potassium et 60 grammes de chlorure d'étain.

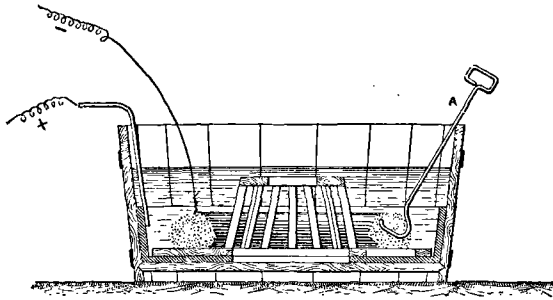


Fig. 16.

Les fils sont découpés, avant leur mise au bain galvanique, dans une solution concentrée de chlorate de potasse; et pour cela placés en botte dans une marmite de cuivre; on rince ensuite à grande eau; le récipient renfermant le fil est porté dans la solution stanneuse pour y constituer la cathode; l'anode, formée d'un disque en étain, est placée au fond de l'appareil électrolytique et recouverte d'un tambour à claire-voie qui l'isole de la botte de fil de cuivre (fig. 16). L'intensité du courant est de 4 à 5 ampères.

Irisation des fils étamés. — Le fil de cuivre est enroulé, après son étamage, autour d'un tambour hexagonal en bois, pouvant tourner autour d'un axe horizontale (fig. 17).

Les extrémités de l'axe du tambour s'appuient sur deux paliers fixés sur les côtés d'une cuve rectangulaire, contenant une solution d'oxyde de plomb dans la potasse dont le niveau est à une hauteur juste suffisante pour immerger les parties du fil recouvrant la face inférieure du tambour.

Le courant pénètre dans la solution plombique par une lame de cuivre ; le fil de cuivre étamé sert de cathode.

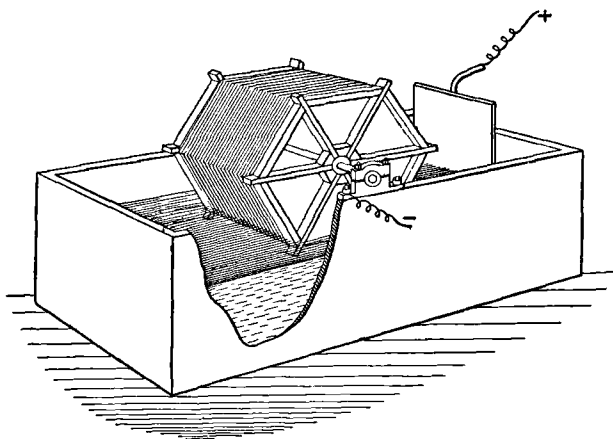


Fig. 17.

On soumet successivement pendant quelques minutes, chacune des faces du tambour, à un courant de 4 à 5 ampères et 4 volts, de façon qu'elles reçoivent un léger dépôt de plomb.

En sortant du bain, les fils sont trempés dans l'eau claire ; puis brossés.

Dépôt de plomb.

Si le plomb, à l'état d'oxyde, joue un rôle assez important dans l'ornementation et la coloration galvaniques (*métallochromie* ou *chromoplastie*), par contre, les dépôts de plomb à l'état métallique ne reçoivent que peu d'application ; on les obtient par deux procédés.

PROCÉDÉ FRANÇAIS. — L'électrolyte est formé d'une solution de 10 grammes de litharge (oxyde de plomb cristallisé PbO) ; 100 grammes de potasse caustique, dans 2 litres d'eau.

On emploie comme anode, une lame de plomb ; et la teneur du bain est maintenue constante par des additions appropriées de litharge.

PROCÉDÉ AMÉRICAIN. — On se sert, comme électrolyte, d'une solution étendue et neutre d'acétate ou de nitrate de plomb, et d'un courant de faible densité.

On peut aussi se servir d'un bain alcalin obtenu en précipitant le plomb par la potasse, la soude et l'ammoniaque, en excès, d'une solution d'acétate ou de nitrate de plomb et en redissolvant par le cyanure de potassium.

Dépôt de fer.

La principale application des dépôts de fer a trait à l'aciérage des clichés ; on s'en sert également dans l'étude des lois du magnétisme ; quant à son usage dans l'industrie, il ne paraît pas d'une utilité bien grande.

On obtient de bons résultats avec les procédés Sprague et Austin.

PROCÉDÉ SPRAGUE. — L'électrolyte est constitué d'une solution de chlorure double de fer et d'ammonium, que l'on forme de façon à éviter qu'il se produise un sel de fer au maximum.

Pour cela on fait dissoudre des fils de fer exempts d'oxyde dans l'acide chlorhydrique, en ayant soin d'avoir toujours du métal en excès ; 60 grammes de fer ainsi dissous, et mélangés avec 55 grammes de chlorure d'ammonium, également dissous, constituent un très bon bain.

Une telle solution tend à se peroxyder ; suivant Sprague on peut en retarder l'altération par addition de petites proportions de glycérine.

On emploie comme anode une lame de fer ; avant de disposer en cathode la pièce qui doit être recouverte de fer, on fait passer le courant pendant quelques minutes afin de faire passer au minimum, les sels de fer au maximum qui auraient pu se former (A. Minet).

PROCÉDÉ AUSTIN. — L'électrolyte est une solution de sulfate double de protoxyde de fer et de magnésie, de densité 1, 555, et rendue neutre par le carbonate de magnésie.

L'anode est en fer ; la densité du courant doit être très faible, et ne pas dépasser 0, 02 ampère par décimètre carré ; c'est dire que le fer se dépose avec une extrême lenteur.

Lorsqu'on cherche à obtenir, par dépôt galvanique, un échantillon de fer à un degré extrême de pureté, on emploie comme pièce cathodique une lame de cuivre nickelé ; Austin a réussi à déposer ainsi du fer, presque chimiquement pur, qui ne contenait que des traces de magnésium et 5 millièmes à peine de soufre.

Dépôt d'aluminium.

Il est très difficile d'obtenir un bon dépôt d'aluminium ; ce métal tendant à s'oxyder au fur et à mesure de sa formation à l'électrode négative, on recueille à cette électrode plutôt de l'alumine que du métal.

Urquhart prétend obtenir des dépôts blancs d'aluminium, avec une solution concentrée de sulfate d'alumine, et de l'acide sulfurique en excès ; la température du bain est de 65° ; la force électromotrice du courant de 3 à 8 volts.

Burghardt et Twining réussiraient également à produire un dépôt d'aluminium avec une solution de cyanure double d'aluminium et de sodium, additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à neutralisation ; en ajoutant à ce bain du cyanure double de cuivre et de potassium, c'est du bronze d'aluminium qui se déposerait suivant ces expérimentateurs ; dans les deux cas, le bain est porté à la température de l'ébullition pendant l'électrolyse.

On n'a pu encore signaler des applications bien probantes de ces procédés.

Dépôt de cadmium.

Les dépôts de cadmium ne présentent aucun intérêt industriel; Smée propose pour les obtenir de se servir d'une solution ammoniacale de sulfate de cadmium; Napier, une solution de cyanure double de cadmium et de potassium, portée à une température de 40° et traversée par un courant de 4 à 5 volts.

Dépôt de cobalt.

Les dépôts de cobalt sont peu employés; on s'en sert pour étudier les propriétés magnétiques de ce métal; les pièces à cobalter sont préparées de la même façon que pour le nickelage, et susceptibles de prendre un très beau poli.

On peut se servir comme électrolyte, d'une solution concentrée de chlorure double de cobalt et de potassium.

Le professeur P.-S. Thompson a donné la composition de plusieurs bains propres au cobaltage.

1° Sulfate ou chlorure double de cobalt et de magnésium;

2° Solution formée de 1 partie de sulfate double de cobalt et d'ammonium, 1 partie de sulfate double de magnésium et d'ammonium, $\frac{1}{16}$ d'acide citrique, $\frac{1}{8}$ de carbonate d'ammonium, 10 parties d'eau; pouvant être employée à froid, mais fournissant de plus beaux dépôts à 35°.

3° Demi-partie de sulfate de cobalt dans 4 parties d'eau, mélangée à demi-partie de sulfate de magnésium dans 4 parties d'eau; le tout additionné de 1 partie d'eau, et d'une demi-partie de sulfate d'ammonium.

La densité maximum du courant est de 0,4 ampère par décimètre carré.

Dépôts d'antimoine.

Les dépôts d'antimoine sont peu employés dans l'industrie; Gore, qui a étudié spécialement leur formation, les obtient à deux états différents suivant la nature de l'électrolyte:

Le dépôt est gris cristallin avec la solution:

Eau distillée, 350 gr.; tartre émétique, 30 gr.; acide tartrique, 30 gr.; acide chlorhydrique, 45 gr.

La force électro-motrice du courant étant de 1 volt, il faut une semaine pour un dépôt de 1 millimètre d'épaisseur.

Il a l'éclat de l'acier et une structure amorphe avec:

Sulfate d'antimoine, 500 gr.; carbonate de potassium, 1 kg.; eau, 8 litres.

Le bain est porté à l'ébullition pendant l'électrolyse. Dans les deux cas on emploie comme anode une plaque d'antimoine.

Gore a remarqué que, si on retire la pièce du bain à un moment quelconque de la formation du dépôt, puis qu'on la frappe doucement en la frottant avec une substance dure, il se produit une explosion accompagnée d'un éclat de lumière et suivie d'un léger nuage de vapeur blanche.

Dépôt de palladium.

Le palladiumage peut remplacer avec avantage le platinage dans la confection des instruments de précision et d'astronomie; si, en effet, le palladium est un métal moins dense et plus fusible que le platine, il est comme ce métal inaltérable à l'air et aux émanations d'acide sulfhydrique; le palladiumage remplace quelquefois le nickelage, en horlogerie.

H. Fontaine recommande le bain :

Eau, 1 000 gr. ; chlorure de palladium, 5 gr. ; phosphate de soude, 500 gr. ; sel ammoniac, 20 gr. ; borax, 40 gr.

PROCÉDÉ BULLE. — On prépare une solution de chlorure de palladium en attaquant 5 grammes de ce métal par 12 grammes d'eau régale formée de 9 grammes d'acide chlorhydrique, et 3 grammes d'acide nitrique concentré; on évapore à consistance sirupeuse et on étend jusqu'à 100 centimètres cubes de liqueur. Voici comment on opère suivant la nature du métal sous-jacent.

Dépôt direct sur le fer et l'acier. — Température du bain 60 à 80°; pour former l'électrolyte on précipite 10 centimètres cubes de la solution précédente par une quantité suffisante d'ammoniaque; le précipité obtenu est lavé à l'alcool, et jeté dans une solution bouillante de 100 à 150 grammes par litre de phosphate d'ammoniaque, dans laquelle il se dissout; on termine cette préparation par une filtration.

Dépôt direct sur le cuivre et ses alliages, l'or, l'argent, et le nickel. — Pour former l'électrolyte, on commence comme précédemment, et on dissout le précipité dans une solution bouillante de tartrate d'ammoniaque, contenant 100 à 150 grammes de ce sel par litre. L'électrolyse s'opère à 70°.

Lorsque les objets renferment de l'étain ou du plomb, on les cuivre préalablement au bain de cyanure.

PROCÉDÉ PILLET. — L'électrolyte est formé de :

Chlorure de palladium, 40 gr. ; phosphate d'ammoniaque, 400 gr. ; phosphate de soude, 500 gr. ; acide benzoïque, 5 gr. ; eau, 2 litres.

Les bains de palladium doivent être presque neutres ou légèrement acides.

Dépôt d'iridium.

Les dépôts d'iridium sont employés fréquemment dans la petite construction, pour les points de contact des conducteurs, les couteaux de balance,

les filières, les tire-lignes, les pointes de chalumeau, les scies à caoutchouc : dans les instruments de précision de chirurgien et dentiste ; en général dans l'outillage et pièces où il importe d'éviter l'oxydation et la corrosion :

Dudley emploie un bain de chlorure double d'iridium et d'ammonium additionné de chlorure double de sodium et d'ammonium, et d'acide sulfurique de façon qu'il renferme ;

Iridium métallique, 12 gr. ; acide sulfurique, 3 gr. ; par litre de liqueur.

Les objets sont décapés avant leur mise au bain ; la densité du courant doit être faible, sinon le dépôt noircit ; l'agitation de l'objet favorise le dépôt qu'on pourra obtenir à grande épaisseur, en prenant soin de retirer de temps en temps l'objet du bain, de l'essuyer rapidement et de le replonger aussitôt dans la liqueur (H. Fontaine).

DÉPÔTS DIVERS

M. H. Fontaine a donné les indications suivantes sur quelques procédés de recouvrements, tels que le dépôt de maillechort ; les dépôts métalliques sur verre et sur porcelaine ; inoxydateur de la fonte et du fer.

DÉPÔT DE MAILLECHORT. — On donne le nom de maillechort, ou *argent allemand*, à un alliage de cuivre, zinc et nickel.

L'électrolyte est une solution de cyanure des différents métaux constituant le maillechort, avec excès de cyanure de potassium.

On le prépare en dissolvant les oxydes de cuivre zinc et nickel, précipités de leurs nitrates par du cyanure de potassium, en les mettant en contact avec une dissolution de ce dernier sel.

Le bain pour dépôt de maillechort peut être aussi préparé électrolytiquement ; pour cela on fait passer un courant d'assez grande intensité dans une solution de cyanure de potassium et de carbonate d'ammonium en prenant comme anode soluble une lame de maillechort.

L'électrolyte une fois préparé, il peut être nécessaire d'en modifier la constitution, suivant l'apparence du dépôt ; si ce dernier est rouge, on ajoute au bain du carbonate d'ammonium, et s'il est trop blanc, du cyanure de potassium.

DÉPÔTS MÉTALLIQUES SUR VERRE ET PORCELAINE. — La première des conditions est de rendre la surface du verre et de la porcelaine bonne conductrice de l'électricité.

Haussen dépose, à cet effet, sur la surface à métalliser, au moyen d'un pinceau, une couche d'une espèce de vernis formé d'un mélange d'une solution d'or ou de platine dans l'éther sulfurique et de soufre dissous dans une huile lourde.

On chauffe l'objet, recouvert de ce vernis, dans un moufle, jusqu'à volatilisation complète du soufre et du chlore ; l'or ou le platine reste adhérent sur la surface ; on procède ensuite à la mise au bain galvanique.

Voici la nature de l'électrolyte suivant le dépôt à obtenir :

Cuivre : 2 parties de sulfate de cuivre pour 3 parties d'eau.

Argent : 17 parties de nitrate d'argent et 13 parties de cyanure de potassium sont dissoutes dans 300 parties d'eau.

Or jaune : une solution renfermant 12 à 15 p. 100 de cyanure double d'or et de potassium, avec léger excès du sel de potassium.

Or vert : Electrolyte formé de 1 partie de bain d'argent, 10 parties de bain d'or jaune.

Or rouge : Electrolyte formé de 1 partie de bain de cuivre, 10 parties de bain d'or jaune.

INOXYDATION DE LA FONTE ET DU FER. — On arrive à rendre la fonte et le fer très résistants à l'action oxydante de l'air, action assez rapide surtout lorsqu'il est humide et que les objets sont portés à température de l'ébullition de l'eau, en provoquant à la surface une oxydation artificielle.

Procédé P.-H. Bertrand. — On recouvre électrolytiquement les pièces de fonte et de fer, d'une couche d'un métal, tel que : cuivre, nickel, argent, etc., assez mince pour que l'oxygène de l'air puisse attaquer le métal sous-jacent lorsque les pièces sont portées à une température de 800° à 1000°.

L'oxygène au contact du fer, forme de l'oxyde magnétique Fe^3O^4 en quantité indéfinie; en pratique on arrête l'opération lorsque la couche d'oxyde atteint 1/4 de millimètre.

C'est par ce procédé que l'on fabrique les casseroles en fonte inoxyidable ou *fonte bleue*.

Procédé de Méritens. — Appliqué surtout aux canons de fusils, et aux fourreaux de baïonnettes.

On plonge les pièces à oxyder dans de l'eau ordinaire, portée à la température de 80°; on fait ensuite passer un faible courant en prenant les pièces comme anodes.

On obtient ainsi à leur surface, au bout d'une heure environ d'électrolyse, une couche d'oxyde capable de résister à la brosse métallique.

REMARQUE. — On trouvera dans le chapitre relatif à l'*analyse électrolytique*, d'autres formules d'électrolytes qui peuvent être aussi appliquées industriellement à la métallisation,

DÉPÔT MÉTALLIQUE SUR LES CORPS MAUVAIS CONDUCTEURS D'ÉLECTRICITÉ

Les cas de recouvrements métalliques sur les corps mauvais conducteurs sont assez rares, si l'on n'envisage que la *métallisation* pure et simple d'une pièce; nous en avons cité un exemple à propos des dépôts métalliques sur le verre ou la porcelaine; ils sont plus fréquents en *galvanoplastie proprement dite* ou reproduction par l'électrolyse d'œuvres faites de matières conductrices, ou non, de l'électricité, et leur étude trouve naturellement sa place dans le paragraphe où l'on traite cette partie de la galvanisation.

Toutefois nous dirons ici quelques mots sur certains procédés se ratta-

chant à la *galvanotypie* et à l'*anthropoplastie galvanique*, procédés qui tiennent le milieu entre la métallisation simple et la galvanoplastie proprement dite.

Galvanotypie.

On donne le nom de galvanotypie, à un ensemble de procédés constituant plutôt une véritable *transformation en métal plein*, d'un objet non métallique qu'en une métallisation superficielle.

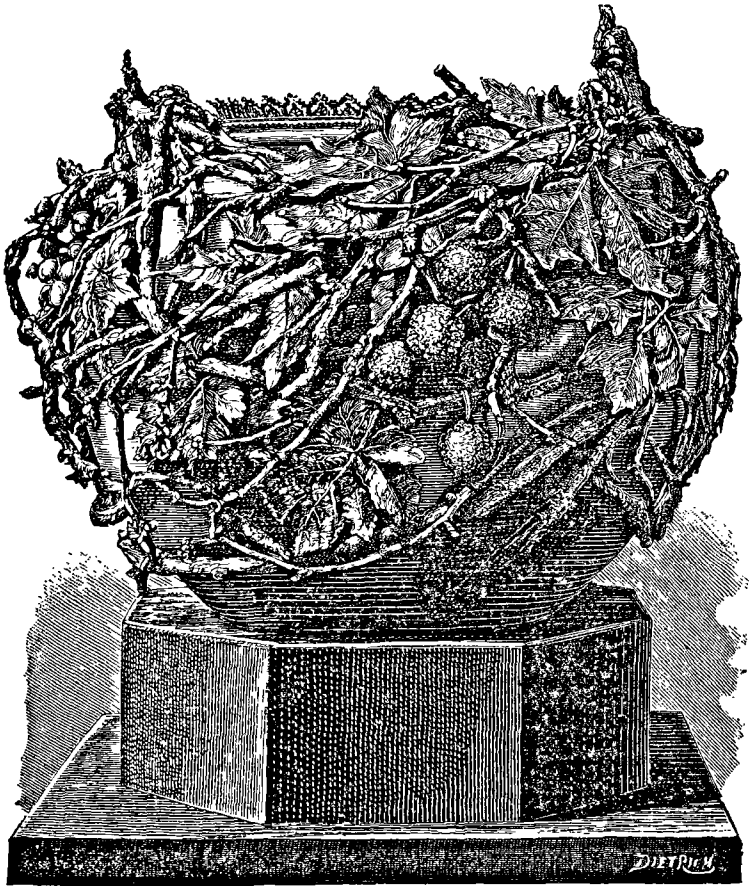


Fig. 18.

Dans cette voie, Juncker a obtenu des résultats très intéressants ; on ne se trouve plus comme dans la métallisation ordinaire en présence d'un type plus ou moins déformé ou fragile, suivant que le dépôt métallique est plus ou moins fort, mais devant une pièce pesante, rigide, sonore comme le

bronze, conservant les puretés et les finesses du modèle métamorphosé, ne réclamant aucune retouche, pouvant se river et se souder comme les métaux et éminemment décorative. Les figures 18 et 19 reproduisent des exemples de *galvanotypie*.

L'inventeur n'a pas indiqué son mode opératoire.

Voici, suivant Bouant, la série des manipulations qui entrent dans ce procédé.

Bouant suppose qu'il s'agit de transformer en métal plein une branche de vigne avec ses ramifications, ses feuilles et ses fruits.

Les parties fines particulièrement sont d'abord détachées, traitées à part, puis soudées à leur place antérieure ou à celle qu'on voudra leur donner.

La branche et ses principales ramifications reçoivent la forme définitive du motif ornemental ou celle que l'on juge la plus favorable pour la réussite de l'opération, puis sont rendues bonnes conductrices de l'électricité, au moyen de la plombagine ou du sulfure d'argent, finalement portées au bain galvanique.

Le dépôt est arrêté, lorsque son épaisseur atteint $1/10^e$ de millimètre; en poussant plus loin l'opération on risquerait d'altérer les reliefs et les finesses du bois.

Il faut ensuite détruire la matière végétale; on y arrive en chauffant la pièce à petit feu; Bouant est porté à croire qu'on injecte en même temps de l'air par les ouvertures laissées à la suite de l'enlèvement des feuilles :

Les cendres seraient ensuite enlevées, au moyen d'une lessive alcaline.

On a donc une reproduction très fidèle de la branche, mais aussi très fragile; on la rendra massive en y coulant intérieurement un métal ou alliage très fusible, dont on facilitera la pénétration au moyen d'une pression.

Les parties les plus fines, qu'on avait détachées de la branche, se traitent à part; et c'est après avoir fini séparément chaque pièce, qu'on reconstitue la pièce en son entier.

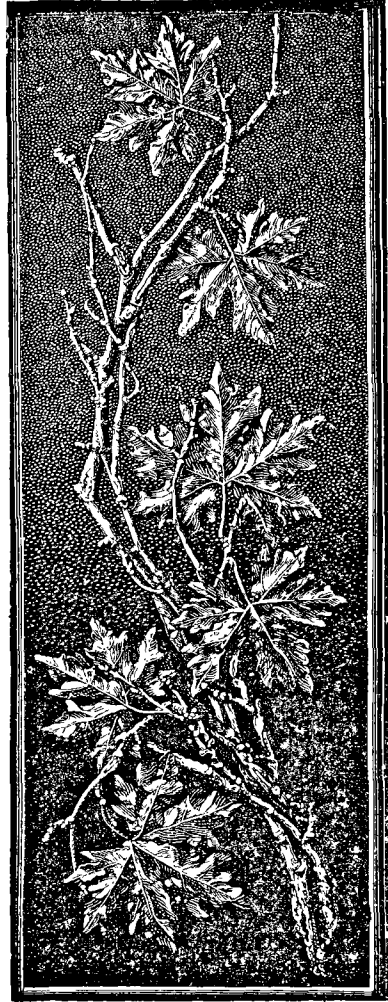


Fig. 19.

Anthropoplastie.

On donne le nom d'*anthropoplastie* à un procédé de momification au moyen de la galvanoplastie ; appliquée pour la première fois, par le docteur Variot, médecin des hôpitaux de Paris ; en voici la description telle que nous la trouvons dans l'ouvrage de M. G. Brunel.

Dans un double cadre à quatre montants, réunis en haut et en bas par des plateaux carrés, on place le corps dans un bain approprié, suivant le métal à déposer.

Le corps est perforé, de part en part, à l'aide d'une tige métallique.

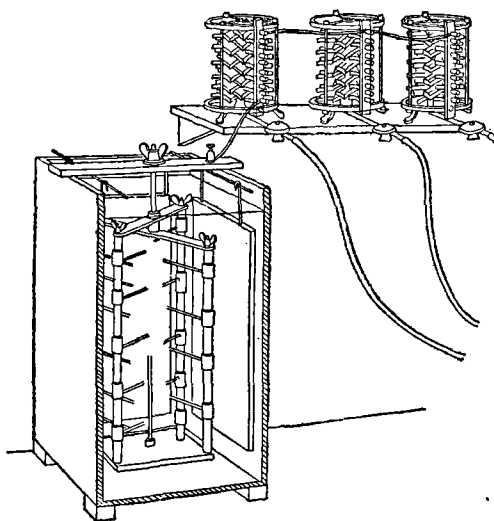


Fig. 20.

Une extrémité de cette tige aboutit à la voûte crânienne ; l'autre est enfoncée dans une douille de métal, située au centre du plateau inférieur du cadre, qui est bon conducteur de l'électricité (fig. 20).

Les montants et les fils conducteurs sont isolés au moyen de la gutta-percha ou de la paraffine.

Un contact métallique dentelé, en couronne, descend du plateau supérieur et vient s'appuyer sur le vertex du cadavre.

La plante des pieds et la paume des mains reposent sur des contacts ; de plus, sur les quatre montants métalliques, on échelonne des contacts qu'on applique à certaines parties du

corps ; ces contacts sont mobiles et se déplacent dans tous les sens.

Le corps ayant été placé, comme il est indiqué ci-dessus, il faut le rendre bon conducteur ; à cet effet, on enduit toute la surface du corps avec une solution de nitrate d'argent, qui lui donne une teinte noire.

Il s'agit ensuite de séparer le sel d'argent de son oxyde ; on place le corps et l'appareil sous une cloche dans laquelle on fait le vide et où l'on fait pénétrer des vapeurs de phosphore blanc, dissous dans le sulfure de carbone.

Quand les vapeurs du phosphore ont réduit la couche de nitrate d'argent, la peau du cadavre devient grise.

On procède alors rapidement à la métallisation.

S'il s'agit d'anthropoplastie au cuivre, on immerge le cadre renfermant le corps dans un bain de sulfate de cuivre.

Sous l'influence du courant, qu'on choisit de préférence de faible intensité, le dépôt s'opère régulièrement.

Pendant cette action, il faut déplacer les contacts, certaines parties réclament une couche plus épaisse que d'autres.

En général, un dépôt de $\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$ de millimètre suffit pour assurer une solidité suffisante, aux mains, à la figure qui seront ainsi exactement moulées ; pour les autres parties, l'épaisseur de la couche varie entre $\frac{1}{2}$ et 1 millimètre.

Cette méthode peut s'appliquer à de petits animaux : reptiles, insectes, etc. ; elle pourrait rendre les plus grands services dans les hôpitaux pour la conservation des pièces anatomiques.

GALVANOPLASTIE, OU REPRODUCTION D'UN OBJET DÉTERMINÉ, AU MOYEN D'UN DÉPÔT MÉTALLIQUE ÉLECTROLYTIQUE.

La galvanoplastie proprement dite a pour but la reproduction d'un objet déterminé, au moyen d'un dépôt métallique obtenu par l'électrolyse, de cuivre généralement.

Si en 1837, Jacobi en Russie et Spencer en Angleterre, trouvèrent le moyen d'obtenir des moules de médailles, puis des copies de médailles par la pile ; c'est à Bocquillon en France et Murray en Angleterre qu'on doit les premières reproductions au moyen de moules non métalliques.

La galvanoplastie comprend deux parties ; dans la première, sont groupés les procédés de reproduction des *bas-reliefs*, des *monnaies*, des *médailles* et en général de tous les *objets à dépouille* ; dans la seconde, les méthodes de reproduction des pièces *hors dépouilles* ; *rondes bosses* ; *galvanoplastie massive*.

Quelque soit le procédé considéré, les opérations galvanoplastiques comprennent deux phases ; les unes ont pour but de prendre l'empreinte fidèle de l'objet à reproduire et se résument en la confection d'un *moule* négatif en métal ou en matière plastique isolante, mais qu'on rend bonne conductrice de l'électricité ; les autres consistent à former sur ce moule un dépôt de cuivre, suffisamment épais, non adhérent, qui constitue l'épreuve positive du modèle et en réalise la reproduction fidèle.

Avant de décrire les méthodes qui se rattachent à chacune des deux parties de la galvanoplastie, on traitera les questions d'ordre général qui touchent tous les procédés, telles que le *moulage*, la *métallisation des moules*, leur *galvanisation*, l'*achèvement des pièces*.

MÉTHODES APPLIQUÉES EN GALVANOPLASTIE

Moulage.

La première des opérations auxquelles on procède en galvanoplastie est la préparation du moule, ou épreuve négative de l'objet.

Un grand nombre de substances peuvent être employées pour confectionner les moules, dont la nature doit être appropriée à l'objet à reproduire.

MOULAGE MÉTALLIQUE. — Ce procédé n'offre qu'un intérêt historique ; ce sont les premiers qui ont été mis en usage.

Moulage galvanique. — On place l'objet à reproduire dans un bain galvanique, et on dépose à sa surface une couche de cuivre de faible épaisseur et peu adhérente : c'est cette pellicule métallique, facile à détacher, qui constituera le moule, dans lequel ou provoquera ensuite une couche de cuivre à épaisseur quelconque.

Pour empêcher l'adhérence du dépôt métallique sur l'objet à reproduire, aussi bien que sur le moule, on a soin de frotter chacune de ces pièces avec un tampon de coton imbibé d'essence de térébenthine.

On ne peut reproduire avec ce procédé que des objets à dépouille facile, et non attaquant par le bain galvanique ; les modèles en fonte en particulier doivent être recouverts d'une légère couche adhérente de cuivre avant leur reproduction.

Moulage non galvanique. — On se sert d'un alliage facilement fusible et pouvant prendre à une certaine température une consistance pâteuse favorable aux empreintes ; il est composé de : bismuth, 250 grammes ; étain, 125 grammes ; plomb, 160 grammes ; antimoine, 30 grammes.

Sur une plaque de cet alliage, portée à une température convenable, on y applique l'objet à reproduire, que l'on frappe d'un coup léger et bien d'aplomb.

Ce procédé s'applique bien à la reproduction des médailles.

MOULAGE EN PLÂTRE. — Le plâtre est une des principales matières plastiques appliquées dans les moulages artistiques ; toutefois, il est peu employé en orfèvrerie ; il sert surtout à la reproduction des médailles, des bas-reliefs et généralement des objets en stuc, marbre, bois et plâtre.

Pour obtenir un bon moulage, on doit choisir d'abord du plâtre de Paris, de bonne qualité et le gâcher avec soin, de façon à obtenir une bouillie ni trop claire, ni trop épaisse, qui puisse se glisser dans tous les détails de la pièce à reproduire.

Celle-ci préalablement enduite d'une couche d'huile d'olive qui en facilitera le démoulage, recevra une première couche de plâtre avec un pinceau, que l'on passera dans toutes les parties du modèle, en tamponnant assez fortement pour chasser toutes les bulles d'air et rendre cette première couche parfaitement homogène.

On ajoute ensuite la bouillie de plâtre jusqu'à épaisseur voulue.

Lorsque l'épreuve est complètement prise, on la fait sécher, à l'air, ou à un feu léger.

MOULAGE A LA CIRE ET A LA STÉARINE. — On emploie des moulages à la cire et à la stéarine pour la reproduction des médailles et des clichés.

La stéarine, en particulier rend très bien les surfaces polies, et convient pour prendre les empreintes de modèles finement ciselés ; comme en se refroidissant elle se contracte d'une façon très sensible, on se sert de cette propriété pour la reproduction avec réduction, en opérant plusieurs moulages et épreuves métalliques successifs.

Voici comment on forme l'épreuve négative, moule à la cire ou à la stéarine : l'une ou l'autre de ces substances, est fondue à un feu très doux, et versée très chaude sur l'objet à reproduire ; pour éviter que la cire ou la stéarine ne s'y attache, l'objet est préalablement exposé à la vapeur d'eau qui l'humecte, puis on l'enduit d'huile.

L'opération est facilitée et les épreuves plus nettes, si l'on prend la précaution de chauffer l'objet avant de le recouvrir.

MOULAGE A LA GÉLATINE. — Employé de préférence à la reproduction des pièces fragiles ou de dépouille difficile, à cause de l'élasticité de la gélatine. Toutes les qualités de gélatine ne sont pas également propres à un bon moulage ; on choisit de préférence celles qui se gonflent le plus dans l'eau froide sans se dissoudre.

La gélatine est mise en contact avec une quantité déterminée d'eau froide, pendant quelque temps, puis dissoute au bain-marie, à 100° ; on ajoute ensuite à cette dissolution, 1 de mélasse pour 10 de gélatine ; on mélange le tout et on coule sur le modèle, huilé ou graissé et légèrement chauffé ; quand le moule est complètement refroidi, on le détache du modèle.

La proportion d'eau à introduire dans la gélatine varie, de 30 à 80 grammes pour 30 grammes de matière ; la mélasse peut être remplacée par la glycérine dont on ajoute 6 à 12 grammes pour 30 grammes de gélatine.

Certains praticiens remplacent l'huile ou la graisse dont on enduit le modèle pour empêcher l'adhérence du moule, par du fiel de bœuf.

M. Brandely aîné prépare la dissolution de gélatine de la façon suivante : dans un vase chauffé au bain-marie, on verse 400 grammes d'eau ordinaire à laquelle on ajoute 50 grammes de sucre candi ; lorsque le sucre est dissous on ajoute 200 grammes de gélatine de peau, connu dans le commerce sous le nom de blanc de Givet.

Dès qu'elle est dissoute on ajoute petit à petit 5 grammes d'acide tannique, en agitant vivement de façon à répartir cette substance uniformément dans toutes les parties du mélange.

MOULAGE A LA GUTTA-PERCHA. — La gutta-percha est, de toutes les substances plastiques, celle qui est la plus employée dans les reproductions artistiques ; il faut dire qu'elle se prête très bien à toutes les exigences du modelage.

Elle doit être parfaitement épurée, et avant de s'en servir, on doit s'assurer qu'elle est exempte de toutes substances étrangères telles que sciure de bois, ardoise en poudre, oxyde de plomb, etc. La gutta pure ne doit laisser aucun résidu.

M. Ernest Murlot fils, prépare à Paris, depuis quelques années un succédané de la gutta-percha, propre au moulage, qu'il retire de l'écorce de bouleau ; lorsqu'on utilise ce corps il est préférable de l'associer à 55 p. 100 de caoutchouc que de l'employer seul.

Voici quelques détails donnés par Brandely aîné sur l'usage de la gutta-percha :

Pour la rendre propre au moulage on la ramollit dans l'eau bouillante, et on la malaxe jusqu'à ce qu'elle ne présente dans sa masse aucune partie dure, en lui donnant la forme d'une boule.

Celle-ci est appliquée sur l'objet à mouler préalablement frotté de savon, et pressée fortement jusqu'à ce que la température se soit notablement abaissée.

Ce moulage par pression ne convient pas aux objets qui ont un puissant relief ou qui sont fragiles comme les modèles en terre, en plâtre, etc. ; dans ce cas, on peut employer un procédé par fusion.

Procédé Pellecat. — La gutta-percha est portée à une température où elle est tout à fait liquide et coulée, à cet état, sur l'objet à reproduire, sans aucune pression.

Lorsque le modèle est *en terre*, on l'additionne, pour la faire fondre, d'huile de lin, en proportions dépendant de la qualité de la gutta employée.

On verse la gutta sur une sorte de palette, ou *ardoise*, pour qu'elle descende sur le sujet au même endroit et y avance lentement en chassant l'air devant elle.

Le procédé du démoulage est assez simple et l'on opère ordinairement à terre perdue.

On couvre le modèle de plusieurs grosses toiles trempées dans l'eau, dont on entretient l'humidité en l'arrosant souvent; on enlève ensuite la terre avec la main ou un ébauchoir au fur et à mesure qu'elle se détrempe; on arrive ainsi à avoir un moule très bien fait.

M. Pellecat est parvenu à reproduire, avec ce procédé, un bouquet de fleurs de forme ovale de 1,10 m. de hauteur et 0,80 m. de largeur, qui avait été modelé en terre par un artiste de talent M. Guillout de Rouen; cette reproduction en cuivre galvanoplastique est très remarquable et pèse 70 kilogrammes.

Les modèles *en plâtre* sont d'abord imprégnés d'eau par une immersion dans l'eau froide, puis savonnés; on enlève ensuite le savon et on dépose sur le modèle, au pinceau, une légère couche d'huile.

En suivant à la lettre ces prescriptions le démoulage est facile, si le modèle n'a pas de reliefs trop prononcés ou de contre-dépouille; dans le cas contraire, il faut le briser pour le retirer du moule, la gutta-percha n'ayant aucune élasticité lorsqu'elle est refroidie.

De toutes façons, après le démoulage, on lave le moule à grande eau pour retirer le savon et l'huile, et on le laisse sécher.

Le procédé Pellecat est applicable également aux modèles *métalliques*.

Pour empêcher la gutta d'y adhérer, on étend à plusieurs reprises sur leur surface du savon mou, sans aucune addition d'eau, puis on retire le savon jusqu'à ce qu'il n'en reste plus sur le modèle qu'une très faible épaisseur, toutes ces opérations s'effectuant avec un pinceau.

Un des grands avantages de la gutta-percha, c'est de pouvoir servir presque indéfiniment; lorsque, à la suite d'un long usage, elle devient dure et cassante, on la régénère en y incorporant de la gutta neuve.

Métallisation des moules.

La plupart des substances employées dans le moulage étant isolantes, il est indispensable de déposer à leur surface une couche de matière conductrice sur laquelle pourra se produire ultérieurement le dépôt galvanique; cette couche doit être répartie très uniformément et sous une épaisseur très faible, de façon que ni la forme, ni les détails de l'objet soient altérés.

On donne le nom de métallisation des moules à cette opération.

Nous connaissons déjà le procédé employé à cet effet par Hockin (voy. *Cuivrage des corps non métalliques*, p. 24); parmi les autres méthodes nous en citerons trois principales.

MÉTALLISATION AU SULFURE D'ARGENT. — Le modèle est enduit au pinceau d'une dissolution formée de 9 parties d'azotate d'argent et 100 parties d'alcool; on l'introduit ensuite dans un vase plein d'hydrogène sulfuré; le modèle se couvre de sulfure d'argent, bon conducteur de l'électricité, et on le porte, après séchage, au bain galvanique.

MÉTALLISATION A L'ARGENT. — L'objet est enduit d'une dissolution de nitrate d'argent qu'on applique au pinceau, et exposé ensuite dans une atmosphère d'hydrogène phosphoré où le sel d'argent se trouve réduit.

MÉTALLISATION A LA PLOMBAGINE. — La plus souvent employée.

La plombagine est suffisamment bonne conductrice de l'électricité; de plus, elle s'applique en couches assez ténues, pour ne pas laisser d'épaisseur sensible, ni altérer par conséquent la finesse du moule.

Elle doit être très pure et bien broyée; pour l'appliquer, on humecte d'abord le moule avec un peu d'eau; puis on en frotte la surface avec un pinceau très souple, trempé préalablement dans la plombagine jusqu'à ce qu'elle présente un aspect brillant et uniforme.

La plombagine s'attache facilement à la cire, à la stéarine, à la gélatine, à la gutta-percha; lorsque le moule est en métal, il n'y a pas lieu de le métalliser, mais il est utile de recouvrir sa surface d'une couche de matière qui prévienne l'adhérence du dépôt galvanique; la plombagine s'applique aussi très bien à ce cas.

Lorsque le moule est en plâtre ou terre plus ou moins spongieuse, il subit avant la métallisation une préparation préalable qui diminue sa porosité et empêche le bain de le pénétrer et de le détériorer.

Le plâtre est rendu imperméable par une immersion dans de la stéarine fondue, portée à une température de 100°.

Mélange de plombagine et de zinc. — Pour rendre la plombagine plus conductrice, on la mélange avec certaines poudres métalliques finement pulvérisées; lorsque le métal incorporé est le zinc, on fond celui-ci dans une cuillère en fer jusqu'à ce qu'il soit sur le point d'entrer en combustion et on y projette à ce moment quelques fragments de fer; le métal obtenu ainsi est très friable; on le pulvérise très finement et on le mélange ensuite avec la plombagine.

Mélange de plombagine et de cuivre. — On se sert d'un cuivre précipité d'un sel cuivrique par du zinc chimiquement pur.

Mélange de plombagine et d'argent. — On délaie la plombagine dans une dissolution formée de 5 grammes d'azotate d'argent pour 100 grammes d'alcool à 90°.

Le produit obtenu, dénommé *plombagine argentée* s'applique, après séchage à l'étuve comme la plombagine ordinaire.

Mélange de plombagine et d'or. — On opère comme pour l'argent, avec une dissolution constituée de 1 gramme de chlorure d'or et 100 grammes d'éther sulfurique.

Galvanisation proprement dite.

Nous avons ici à nous occuper de la disposition des bains galvaniques, de leur composition, des constantes du courant et de la conduite de l'opération.

DISPOSITION DES BAINS. — Les bains peuvent être disposés de deux façons : en *bains simples* comme le représentent les figures 2 et 3 ; le premier exemple se rapporte à la reproduction des médailles, le second à celle d'objets à ronde-bosse ; dans ce cas le bain galvanique et le moule à recouvrir sont parties constituantes d'une vaste pile ; en *bains composés*, ou indépendants de la source d'électricité, ainsi qu'il est indiqué à la figure 4.

COMPOSITION DES BAINS. — Le métal déposé généralement en galvanoplastie est le cuivre ; et la composition de l'électrolyte est sensiblement la même que l'on opère aux bains simples ou indépendants ; c'est une solution acidulée de sulfate de cuivre, contenant 250 grammes de sulfate et 40 grammes d'acide sulfurique par litre de liquide ; on doit employer de préférence du sulfate pur, surtout exempt de fer et de zinc.

Avec les bains indépendants de la source, on emploie quelquefois, comme électrolyte, une solution 8 à 10 p. 100 en poids d'acide sulfurique, et 8 à 10 p. 100 de sulfate de cuivre ; cette solution marque 25° à l'aréomètre Baumé et s'emploie à froid.

M. Bouilhet donne la préférence à une solution de sulfate de cuivre, légèrement acidulée par l'acide sulfurique ; le cuivre le plus doux est obtenu avec de faible densité de courant et lorsque l'électrolyte est additionné d'une solution de gélatine en faible proportion.

Une trop grande proportion de gélatine rendrait toutefois le cuivre cassant.

Dans tous les cas, l'anode est constituée d'une lame de cuivre rouge, la cathode du modèle à galvaniser.

CONSTANTES DU COURANT. — La densité du courant, surtout au début de la galvanisation doit être faible ; elle ne dépasse guère 1 ampère par décimètre carré ; lorsque le dépôt a acquis une certaine épaisseur, elle peut être portée à 3 ampères et même à 5 ampères pour les moules plats et sans saillies.

On compte généralement vingt-quatre heures, pour obtenir un dépôt de 1 millimètre d'épaisseur.

La force électromotrice du courant correspondant à une densité égale à l'unité, varie suivant la disposition des pièces et la conductibilité de l'électrolyte entre 0,3 et 0,6 volt; pour un bain de composition et de disposition données, elle varie proportionnellement à la densité du courant.

Achèvement des pièces.

Le métal galvanique, qu'on appelle communément *galvano*, séparé de son moule, est ordinairement taché de plombagine, de matières grasses, ou de petites portions des matériaux du moule.

Très souvent, on brûle ces impuretés, en recuisant la pièce, qu'on achève de nettoyer, en la plongeant dans de l'acide azotique additionné d'acide sulfurique.

Pour les clichés de grande finesse, Roseleur, se contente d'un nettoyage à l'alcool, à l'essence de térébenthine ou à la benzine, qu'il termine au blanc d'Espagne.

Applications.

REPRODUCTION DES BAS-RELIEFS, DES MONNAIES, DES MÉDAILLES ET, EN GÉNÉRAL, DE TOUTS LES OBJETS À DÉPOUILLE. — Les prescriptions précédentes s'appliquent toutes, sans changement, aux reproductions des objets à dépouille, ou des objets dont on veut reproduire une seule face et dont le moulage, par conséquent, se fait en une seule opération.

REPRODUCTION DES PIÈCES HORS DÉPOUILLE; RONDÉS BOSSES. — La reproduction des objets hors dépouille, tels que les statuettes ou les statues de grandes dimensions offrent plus de difficultés, et aux prescriptions d'ordre général s'ajoutent des opérations dont l'importance varie avec le but à atteindre.

Anciennement, on exécutait le moulage, et ensuite le dépôt, en plusieurs parties à dépouille, qu'on réunissait ensuite entre elles par des soudures.

Aujourd'hui on suit plutôt la méthode préconisée par Lenoir.

On fait d'abord, avec la gutta-percha, un moule en plusieurs pièces à dépouille; chacune des parties du moule est plombaginée avec soin, puis on réunit entre eux tous les fragments de façon à obtenir un creux parfait du modèle.

On fabrique, d'autre part, à l'aide de fils de platine une carcasse reproduisant grossièrement l'objet à reproduire, avec des dimensions un peu plus petites.

Cette carcasse est emprisonnée dans le creux en gutta, à mesure qu'on la forme, et est isolée du moule.

Le moule ainsi préparé, est suspendu dans le bain (fig. 21), à une tringle qui communique par *c d*, avec le pôle négatif de la source d'électricité; le fil qui part de la carcasse intérieure est mis en communication avec le pôle positif, par *k b*.

Le courant passe alors et décompose le sulfate de cuivre qui a pénétré dans le creux du moule, et détermine un dépôt de cuivre qui va sans cesse en grossissant.

Pendant toute la durée de la galvanisation l'anode étant insoluble, il importe de maintenir constante la composition du bain en y ajoutant des cristaux de sulfate de cuivre, ou mieux en y laissant trempé en permanence un sac de mousseline rempli de ces cristaux.

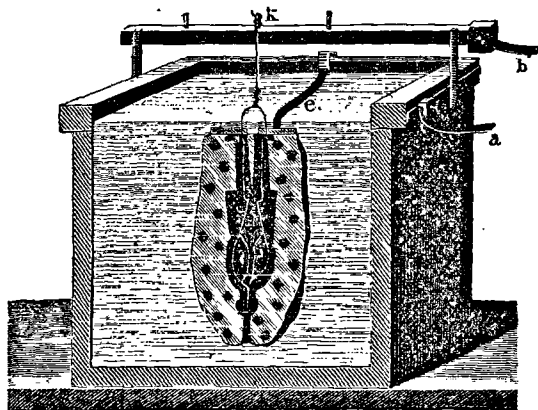


Fig. 21.

Un des inconvénients du procédé Lenoir est le prix élevé du platine qui constitue l'anode insoluble ; Gaston Planté le remplace par du plomb.

Au début de l'opération, le plomb se recouvre d'une légère couche d'oxyde qui le rend inattaquable, et il devient le siège d'un dégagement d'oxygène, comme le platine.

Reproduction à modèle perdu. — Lorsque la pièce à reproduire représente des saillies profondes et nombreuses, le procédé Lenoir serait difficilement applicable en raison du nombre considérable de pièces qu'on ne pourrait assembler rigoureusement pour obtenir un creux sans déformation.

On a recours alors à un moyen, plus coûteux mais conduisant à des résultats irréprochables ; il est basé sur un principe analogue à celui du moulage en terre perdue.

Bouant en fait ainsi la description :

Supposons qu'il s'agisse d'une ronde bosse en plâtre. On la métallise sur toute sa surface, puis on la plonge dans le bain, et on la recouvre d'une légère couche de cuivre.

Ceci fait on la retire, et par une ouverture assez grande par le bas de la pièce par exemple, on pulvérise et on fait sortir entièrement le plâtre.

On graisse alors légèrement l'intérieur de ce moule et on le remplit d'un bain préparé à l'avance.

Dans le bain on ajoute un sac renfermant des cristaux pour parer à l'affaiblissement.

On y plonge une carcasse en communication avec le pôle positif d'une

source d'électricité, tandis qu'on fait communiquer l'enveloppe de cuivre avec le pôle négatif de la même source.

L'intérieur de l'enveloppe se recouvre d'une couche métallique qui atteindra progressivement l'épaisseur désirable, et qui ne sera pas adhérente, à cause du graissage indiqué plus haut.

Lorsque le dépôt est terminé, on enlève l'enveloppe par déchirement.

Afin d'assurer à la pièce obtenue une grande solidité, on la porte à une température qui ne puisse l'altérer, on y coule intérieurement de l'étain, de la soudure de plombier ou de bronzier de façon à la transformer en un objet massif et indéformable.

On a pu ainsi reproduire des pièces dont l'exécution ordinaire par la fonte et la ciselure auraient nécessité des dépenses considérables.

ÉLECTROTYPIE OU REPRODUCTION DES COMPOSITIONS TYPOGRAPHIQUES ET DES GRAVURES

On donne le nom d'électrotypie à l'ensemble des procédés galvaniques qui ont pour but de reproduire les compositions typographiques et les gravures.

Dans l'impression des journaux, revues, livres, on se sert rarement des planches originelles ; les travaux types, qui peuvent avoir une grande valeur artistique ou qui ont demandé pour être mis à point un travail long et pénible sont conservés précieusement ; on en tire seulement des reproductions galvanoplastiques, ou *clichés*, destinés à être mis sous presse, et dont il est facile du reste d'établir un nombre quelconque de types.

Supposons, par exemple, qu'il s'agisse de reproduire galvaniquement une planche *gravée sur bois*, c'est-à-dire en tirer un cliché en cuivre qui servira pour le tirage.

Ce cas se présente fréquemment, car la gravure sur bois a pris de nos jours un grand développement ; mais si l'on effectuait directement le tirage avec le bois, la planche sous l'action répétée de la presse serait bien vite hors d'usage.

On serait forcé de s'adresser plusieurs fois à l'artiste pour en graver une seconde et dans le cas de nombreuses éditions, plusieurs autres ; ce qui finalement entraînerait une dépense considérable.

Avec le procédé du clichage galvanique, le bois originel est conservé intact, et on peut en faire, sans grande dépense, un nombre considérable de reproductions, sous forme de clichés qui ont le double avantage de résister plus longtemps à l'action de la presse et de donner des images plus nettes et plus régulières.

Ce que nous venons de dire touchant la gravure sur bois s'étend aux gravures sur cuivre ou acier.

Il peut y avoir également intérêt à reproduire des *planches typographiques*, composées de caractères mobiles ; dans le cas, par exemple où l'on prévoit pour un ouvrage, dont une première composition a été établie, plusieurs tirages successifs, mais à des intervalles de temps dont il est difficile

de fixer la durée ; la reproduction galvanique des planches primitives présente un double avantage ; car en même temps qu'on fixe le texte et qu'on se met à l'abri des fautes résultant de la chute possible de lettres, on rend disponibles pour d'autres compositions, les caractères mobiles qui autrement se trouveraient immobilisés.

Une autre application de l'électrotypie est la reproduction directe de la gravure, dans le genre par exemple de la *taille-douce* et de l'*eau-forte* ; dans ce dernier cas, on applique le principe de l'anode soluble.

REPRODUCTION DES PLANCHES GRAVÉES

Les reproductions des planches gravées sur bois, cuivre ou acier, ou *clichés*, sont obtenues par des procédés du même genre que ceux de la galvanoplastie des objets à dépouilles : on moule d'abord l'originel ; on provoque ensuite sur le moule un dépôt métallique qu'on garnit d'un métal fusible pour lui assurer de la solidité et permettre de monter le cliché, ainsi obtenu, sur une pièce de bois d'épaisseur déterminée.

MOULAGE DE LA PLANCHE. — Cette opération qui consiste à prendre l'empreinte de la gravure à cliché, peut se faire de bien des manières ; les substances les plus employées sont le plâtre imperméabilisé et surtout la gutta-percha qu'on applique sur la planche gravée en feuille ramollie par la chaleur et fortement comprimée à la presse.

Bouant donne deux mélanges qu'on substitue quelquefois à la gutta-percha :

1° Spermaceti (blanc de baleine), 435 parties ; acide stéarique, 200 ; cire vierge, 170 ; bitume de Judée, 70 ; graphite en poudre, 70 parties.

On a ainsi un liquide qu'on coule en une plaque ; appliquée à la presse sur la planche, elle donne une empreinte très fine, qu'il faut employer sans trop tarder, car elle se pique avec le temps.

En Angleterre, on emploie plutôt le mélange.

2° Cire d'abeille, 900 parties ; térébenthine de Venise, 135 parties ; graphite en poudre, 22 parties.

Voici quelques autres compositions recueillies par Fontaine :

3° Cire blanche, 200 gr. ; spermaceti, 30 gr. ; stéarine, 250 ; carbonate de plomb, 30 gr.

4° Colle forte, 400 gr. ; mélasse, 100 gr.

Ou encore :

5° Gélatine 500 grammes ; eau 700 ; cire 15.

Pour donner de l'élasticité au moule on emploie l'alliage :

Bismuth, 250 gr. ; plomb, 160 gr. ; étain, 125 gr. ; antimoine, 30 gr.

Ou Bismuth, 280 gr. ; plomb, 190 gr. ; étain, 100.

Pour procéder au moulage, on nettoie d'abord la planche gravée, au moyen d'essence et d'une brosse dure, on la sèche à la sciure et on la saupoudre avec de la plombagine extrêmement fine; on y applique ensuite, sous forme de plaque une des compositions données plus haut, en exerçant une pression au moyen d'une presse hydraulique ou d'une presse à vis.

On enlève ensuite le moule qui doit représenter une copie parfaite en creux de la gravure; on saupoudre cette empreinte avec de la plombagine fine et on polit avec une brosse bien douce; finalement on porte le moule au bain galvanique, où il constitue la cathode.

GALVANISATION DU MOULE. — Deux cas se présentent comme en galvanoplastie et la composition de l'électrolyte varie avec chacun d'eux.

Dans les *bains simples*, c'est-à-dire formant piles, le liquide employé est une solution saturée de sulfate de cuivre, contenant 120 grammes d'acide sulfurique par 10 litres de liquide et 4 grammes d'acide arsénieux, dont la présence garantit un meilleur dépôt.

Certains opérateurs emploient du chlorure d'étain au lieu d'acide arsénieux.

Dans le cas de source électrique indépendante du bain, l'électrolyte est constitué de :

Sulfate de cuivre, 825 grammes; acide sulfurique, 825 gr.; eau distillée, 10 litres.

Le liquide doit marquer 25° Baumé; il s'emploie à froid; et il est maintenu à saturation par addition de cristaux.

Les anodes sont solubles et composées de plaques de cuivres rouges établies parallèlement au moule.

Constantes du courant. — La densité du courant varie entre 1 et 2 ampères par décimètre carré et la force électromotrice correspondante entre 0,5 et 1 volt.

La couche finale du cuivre présente généralement une épaisseur de 3 dixièmes de millimètre et un poids de 25 grammes par décimètre carré recouvert; pour l'obtenir il faut une marche régulière de douze à vingt-quatre heures suivant la densité du courant.

ACHÈVEMENT DES CLICHÉS. — Après avoir détaché le moule du dépôt galvanique, on place ce dernier sur un plateau en fer, et on le brosse extérieurement avec de l'acide chlorhydrique saturé de zinc (esprit de sel pour soude) et saupoudré avec des parcelles de soudure.

Le plateau est ensuite déposé dans un vase rempli de métal à stéréotyper fondu, jusqu'à ce que la soudure fonde et qu'on puisse l'étendre avec un chiffon ou de l'étaupe; cette opération prend le nom de *étamage de l'électro*.

On enlève ensuite le plateau, on l'entoure d'un cadre en fer, puis on verse un alliage fondu composé de 91 parties de plomb, 5 d'antimoine et 4 d'étain, de façon que l'épaisseur finale du cliché soit de 4 à 10 millimètres suivant ses dimensions.

On monte ensuite le cliché sur des planchettes en bois.

Acierage de clichés. — Lorsque le cliché doit servir un grand nombre de fois, on le recouvre électrolytiquement d'une pellicule de fer, qui, tout en

augmentant la durée, assure une impression plus artistique que lorsque le cliché est formé de cuivre seul.

Pour procéder à l'aciérage, le cliché est parfaitement nettoyé par immersion dans une solution au $\frac{1}{5}$ de carbonate de soude, puis lavage à grande eau.

On le porte ensuite dans un bain galvanique ferreux où il constitue la cathode, l'anode étant formée de plaques de fer, le plus pur possible (fer au bois).

Dès que les plaques sont aciérées, on les lave avec soin à l'eau bouillante; on les lave et on les brosse ensuite dans l'eau froide; puis elles sont frottées et séchées avec la benzine, et finalement frottées avec un chiffon imbibé d'huile.

Platinage des clichés. — C'est une opération qui plus encore que le revêtement de fer assure de la durée aux clichés; aussi l'effectue-t-on lorsque ceux-ci doivent fournir un tirage considérable et supporter des pressions énergiques.

Le bain de platine communément employé est de composition suivante :

Eau distillée, 2 litres; potasse caustique, 130 gr.; bichlorure de platine, 25 gr.

Clichés en nickel. — La maison Christofle remplace quelquefois l'aciérage, par le nickelage, avec cette condition que le revêtement de nickel ne s'opère pas sur un cliché de cuivre, mais qu'il est provoqué en premier lieu sur le moule, ce qui constitue une véritable galvanoplastie de nickel, et doublé ensuite par un dépôt galvanique de cuivre.

Nous ne nous étendrons pas davantage sur les diverses opérations de cette partie de l'électrotypie, en renvoyant le lecteur que cette question intéresse plus particulièrement à l'ouvrage de M. Fontaine¹.

REPRODUCTION DES PLANCHES TYPOGRAPHIQUES

L'éditeur d'un ouvrage peut avoir intérêt à relever chacune des pages qui le composent en clichant la composition de ces pages.

L'épreuve négative, c'est-à-dire l'empreinte des caractères s'obtient ordinairement en coulant du plâtre sur les caractères réunis dans un châssis.

Lorsque ce moulage est complètement sec, on en prend un relief ou épreuve positive, en y coulant un métal.

Ce procédé ne donne pas de bons résultats, surtout sous le rapport de la netteté; les procédés électro-chimiques présentent plus de perfection, sans être beaucoup plus coûteux.

On prend un moulage de la composition primitive en y appliquant avec pression une feuille de gutta-percha ramollie par la chaleur.

Dans le moulage on produit ensuite un dépôt galvanique qu'on renforce comme il a été dit plus haut.

¹ L'Électrolyse, par M. H. Fontaine, M. Béranger, éditeur.

Les clichés ainsi obtenus peuvent facilement se conserver et donnent au tirage d'excellents résultats.

REPRODUCTION OU CLICHAGE DES GRAVURES

Il arrive souvent qu'on doive reproduire des figures ou gravures dont on n'a pas la composition primitive et que, pressé par le temps, on ne puisse songer à s'adresser au graveur.

On a alors recours au dessin, au calque ou à la photographie.

REPRODUCTION PAR LE DESSIN. — On procède comme pour les gravures à eau forte; sur une plaque de cuivre, recouverte d'une couche de vernis de graveur, composé de 4 parties de cire, 4 parties d'asphalte et 3 parties de poix noire, on trace un dessin de la gravure à reproduire, en pénétrant jusqu'à la surface du métal; on suspend ensuite la plaque dans un bain de cuivre, au pôle positif, vis-à-vis d'une autre plaque servant d'électrode négative.

Au passage du courant, tandis que cette dernière se recouvre de cuivre, il se forme, dans les parties de l'autre plaque où le métal est à nu, des creux analogues à ceux que produirait le burin.

La planche ainsi obtenue servira telle quelle pour les *gravures en taille douce*, ou bien pourra être appliquée à la *gravure en relief*, mais dans ce cas elle ne donnera qu'une *épreuve négative* du modèle, c'est-à-dire que les traits de la figure seront reproduits en blanc, et les clairs en ombres.

REPRODUCTION PAR LE CALQUE. — On peut, au moyen d'un simple calque d'une figure, obtenir une planche semblable à celle que donne la reproduction par le dessin, par une méthode basée sur une importante découverte de Nicéphore Niepce, celle des propriétés que présentent certaines substances telles que le bitume de Judée, sorte de matière noire que l'on trouve notamment sur les bords de la mer Morte et de la mer Caspienne, et la gélatine chromée, lorsqu'elles sont soumises aux rayons du soleil; d'une part, ces substances sont très sensibles à la lumière, et de l'autre, elles cessent d'être solubles dans les huiles essentielles, ou l'eau, dès qu'elles ont été impressionnées par elle.

Si donc, on prend une plaque de métal, de cuivre généralement, si on y étend dans l'obscurité, une couche de bitume de Judée, par exemple, dissous dans de l'essence de térébenthine ou de la lavande et si on chauffe légèrement cette plaque ainsi préparée, l'essence en s'évaporant laisse à la surface une mince couche de bitume.

Appliquons maintenant sur le bitume une feuille de papier calque sur lequel le dessin de la figure à reproduire a été tracé.

La lumière passant à travers les parties blanches de cette feuille, vient frapper le bitume et le rend insoluble aux points correspondants; tous les autres points, c'est-à-dire le tracé du dessin, disparaissent ensuite lorsqu'on immerge la plaque dans un bain d'huile de lavande, laissant le cuivre à nu.

Il suffit alors de tremper la plaque dans de l'eau forte, ou de la disposer

comme anode dans un bain de sulfate de cuivre pour que tous les points où le bitume est enlevé apparaissent en creux, les autres en reliefs.

La planche ainsi obtenue donne une *épreuve positive* du modèle, lorsqu'on l'applique à la gravure en taille douce, ou une *épreuve négative* dans son application à la gravure en relief.

REPRODUCTION PAR LA PHOTOGRAPHIE. — On arrive par la photographie à donner des épreuves positives du modèle, soit pour la gravure en taille douce, comme dans les deux exemples précédents, soit pour la gravure en relief.

Épreuve positive pour gravure en taille douce. — Une plaque en cuivre bitumée transportée au foyer de la chambre noire, où elle reçoit l'impression de la lumière que lui renvoient les objets extérieurs dont l'image se forme au foyer : le bitume est désormais imprégné pour ainsi dire de l'image, mais à l'état latent, car sa coloration n'a nullement changé.

Que l'on vienne maintenant à tremper la plaque dans de l'huile de lavande, toutes les parties du bitume qui n'ont pas été impressionnées s'y dissolvent et il ne reste que les parties où la lumière a exercé son action, c'est-à-dire la place des clairs ; la plaque est donc mise à nu en certaines parties de sa surface qui représentent les ombres de l'image.

Après le traitement à l'eau-forte ou au bain de cuivre, les clairs de l'image seront reproduits sur la planche en reliefs et les ombres en creux.

On aura ainsi une planche qui appliquée à la gravure en taille douce donnera une épreuve positive du modèle.

Épreuve positive pour gravure en relief. — Pour obtenir directement par la photographie une planche qui, appliquée à la gravure en relief, ou au *tirage typographique*, donne une épreuve positive du modèle, on opérera comme pour la reproduction par le calque, avec cette condition que le calque est remplacé par une épreuve photographique négative du modèle, c'est-à-dire une épreuve où les blancs du modèle sont reproduits en ombres, et les traits en clairs.

Il en résulte que, par l'action de la lumière, les points du bitume correspondant aux clairs de l'épreuve photographique (traits du modèle) étant influencés, deviendront insolubles ; au contraire les points correspondant aux ombres de l'épreuve (clairs du modèle) resteront solubles et le métal sera mis à nu, à leur place, par leur dissolution.

Finalement, après la mise au bain galvanique, les clairs de l'image seront reproduits en creux et les ombres en bosses, sur la planche qui servira directement au tirage des gravures en relief.

Généralement dans cette application c'est le zinc qui constitue le métal de la plaque.

ÉLECTRO-GRAVURE EN RELIEF

M. Rieder a imaginé un procédé qui fait intervenir le courant électrique, dans l'exécution du travail de gravure. Voici dans quels termes, l'auteur en a fait la description dans le journal *l'Industrie Électrique* :

Ce procédé est basé sur l'*érosion électrochimique*. Portons deux plaques

d'acier dans une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, et relient l'une des deux plaques avec le pôle positif, l'autre avec le pôle négatif d'une source électrique : il est enlevé du fer à la plaque positive.

Ce fer se dissout à l'état de chlorure pour se déposer de nouveau sur la plaque négative.

Couvrons la plaque positive à certains endroits d'une matière convenable, de laque par exemple ; en ces points, le métal n'est pas enlevé et nous obtenons un dessin sur la plaque.

Cette manière de corroder les plaques était depuis longtemps utilisée, mais on ne pouvait obtenir ainsi que des dessins plats, et non des figures plastiques, telles que des reliefs. Dans le procédé d'électro-gravure au contraire, la plaque n'est pas couverte, et on s'arrange de façon qu'à chaque instant ne viennent au contact du liquide que les points qui doivent être corrodés. J'ai rendu cela possible en opposant à la plaque à graver une surface en relief baignée de liquide corrosif. La figure 22 éclaircira ce principe.

Prenons un récipient de forme arbitraire rempli de chlorure d'ammonium faisant fonction d'électrolyte, dans lequel plonge un bloc de plâtre portant l'empreinte du relief à graver. Sous ce bloc de plâtre, imaginons une spirale de fil de fer plongeant dans le liquide et faisant fonction de cathode. Sur le côté en relief du bloc de plâtre vient s'appliquer la plaque d'acier à graver qu'on relie avec le pôle positif. Elle forme ainsi l'anode. Si nous examinons attentivement cette disposition, nous voyons qu'après que le plâtre a aspiré l'électrolyte par ses pores, la face de la plaque d'acier se trouve en présence d'une surface en relief imprégnée de liquide. Mais la surface du plâtre, en tant qu'appartenant à un corps solide, empêche que la pression de la plaque de métal ne produise une modification de la surface liquide ; par suite, la surface liquide et la surface de la plaque d'acier n'auront de contact qu'aux points les plus saillants du relief.

Faisons maintenant circuler le courant dans l'appareil ainsi formé, il se produit un phénomène connu : le chlore est mis en liberté sur la plaque d'acier qui sert d'anode. Ce chlore se combine avec le fer, et entre en dissolution dans cet état de combinaison. Du fer se détache des points de la plaque d'acier qui sont attaqués, et la plaque est privée de ses points d'appui. Elle est ainsi forcée de tomber au fur et à mesure du progrès de la dissolution et par suite il vient peu à peu en contact avec la surface en relief un plus grand nombre de points de la surface primitivement plane. L'opération est terminée sitôt que tous les points de la surface de la plaque viennent au contact du modèle.

La chose paraît simple en principe, et le lecteur trouvera à peine croyable que trois années de travail ininterrompu aient été nécessaires pour rendre le procédé pratique.

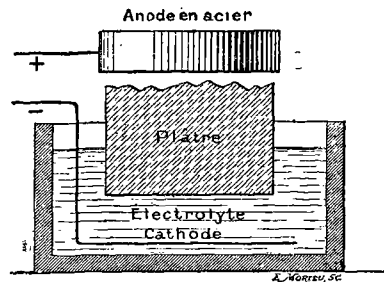


Fig. 22.

En commençant mes essais, je ne m'étais non plus imaginé, pas même d'une manière approchante, devoir me heurter à des difficultés aussi grandes qu'elles l'étaient effectivement.

Une foule d'obstacles se mettaient en travers de l'exécution du procédé. D'abord il m'était vite apparu que la plaque de métal et le modèle poreux ne pourraient rester longtemps en contact si l'on ne faisait en sorte que l'attaque du métal répondit à la forme du modèle. L'opération marche dans ce procédé d'une toute autre façon que si la plaque plongeait simplement dans l'électrolyte, car la diffusion dans les pores du modèle est bien moindre que dans le liquide libre. Par suite, il n'y aurait bientôt plus à la surface du modèle en plâtre de chlore mis en liberté, qui seul est intéressant dans l'attaque du métal. L'acier en outre contient en mélange des substances étrangères, du charbon notamment, qui ne sont pas dissoutes et, par conséquent, qui doivent être enlevées de temps en temps par un moyen mécanique ; il est enfin indispensable que cette séparation ait lieu durant l'attaque pour qu'on puisse ainsi surveiller les progrès et la fin de l'opération.

Mais comme le modèle et la plaque d'acier doivent, la séparation opérée, reprendre exactement la même place l'un par rapport à l'autre, il fallait créer un dispositif qui permit de réaliser cette condition. A cette difficulté s'en joignait une autre d'une exécution non moins difficile. Dans les commencements, la matière dont je me servais pour mes modèles poreux était exclusivement en plâtre, dit *gypse d'albâtre*, et comme ces modèles s'écorchaient prématurément, il fallait plusieurs modèles identiques pour une seule attaque, et qui devaient être disposés de la même manière dans l'appareil, afin que l'attaque de chacun d'eux concordât avec celle du précédent.

Cette préoccupation a donné naissance à une foule de petits appareils, jusqu'au moment où on est arrivé enfin à un plein succès. Dans tous ces dispositifs, l'enlèvement, le nettoyage et la remise en place de la plaque d'acier se faisaient à la main. Mais il me paraissait évident qu'on devait confier ce travail à une machine d'un fonctionnement complètement automatique, pour que le procédé devint pratique.

Dès la fin de l'année 1897, j'entrepris la construction de la première machine qui fut mise en œuvre au début de l'année 1898 et fonctionna trois mois environ avec un succès relatif, pour être ensuite complètement abandonnée. On ne put atteindre ici un résultat définitif.

Un deuxième appareil construit d'après les indications fournies par le premier put être mis en fonctionnement au commencement de 1899. Il dut subir encore plusieurs changements, jusqu'à ce qu'enfin au mois de mai de la même année arriva le succès espéré.

Pendant que se poursuivaient les essais sur cette machine, pour compléter les expériences, fut mis en construction un nouveau type qui fonctionne maintenant à notre pleine satisfaction ; et dont en quelques traits, je donne la description dans ce qui va suivre fig. (23).

Les modèles de plâtre fixés dans un châssis en fonte au moyen de deux vis coniques reposent sur une table mobile dans le sens vertical, mue par un excentrique. Sur cette table mécanique se trouve la plaque servant de châssis à la pièce de métal à graver. Cette plaque est mobile dans toute sa hauteur. En outre, au moyen d'un dispositif spécial, on peut la disposer dans un plan exactement parallèle à celui du modèle. Derrière la table un

chriot portant une brosse à mouvement circulaire également actionnée par l'excentrique passe entre le modèle et la plaque d'acier et brosse ainsi cette dernière. Pendant ce temps, la brosse reçoit un filet d'eau coulant d'un tube percé, et en outre on fait courir sur le modèle un rouleau imbibé qui l'acidule c'est-à-dire lui apporte du liquide électrolytique frais et rend uniforme la distribution de ce liquide que le soulèvement à fait un peu suinter.

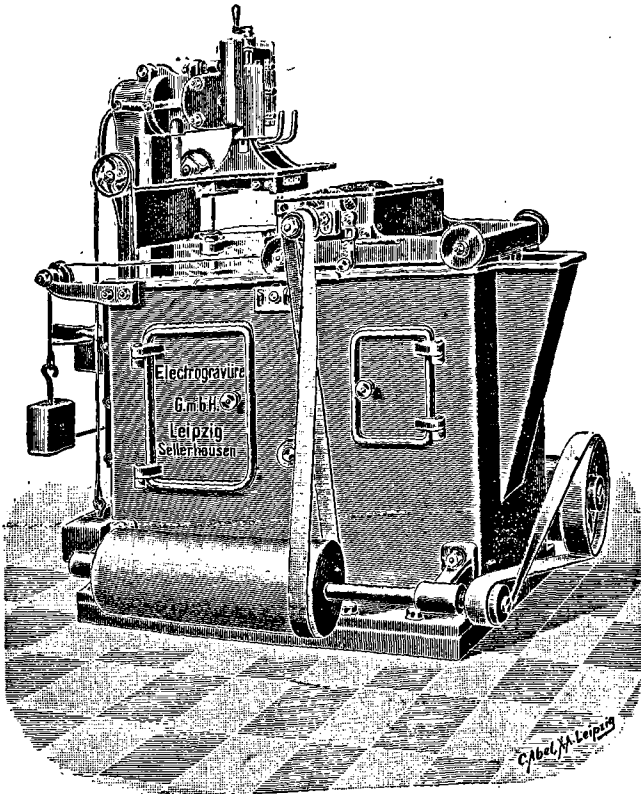


Fig. 23.

Comme je l'ai déjà marqué plus haut, cette précaution est nécessaire parce que l'opération de l'électrolyse ne s'accomplit pas au moyen du modèle poreux, comme dans l'électrolyte libre. Pendant que dans ce dernier cas le chlorure de fer formé se dissout et se dépose sur le fer cathodique en sorte que continuellement le chlore est remis en liberté et l'électrolyte se renouvelle, la brosse enlève tout le chlorure de fer dans le procédé par l'électro-gravure. Par suite le liquide électrolytique deviendrait alcalin. Par l'addition continue d'acide chlorhydrique, on doit provoquer la régénération continue du chlorhydrate d'ammoniaque à la surface du modèle.

Maintenant voici comment fonctionne la machine. La table mobile place

le modèle sur la plaque d'acier, et des dispositions sont prises pour que la superposition ait lieu sans choc, c'est-à-dire par un intermédiaire élastique. Le modèle reste quinze secondes environ en contact avec la plaque et s'écarte ensuite de nouveau. C'est à ce moment qu'à lieu l'opération du nettoyage que nous avons déjà décrite. Le chariot à brosse s'étant retiré, le modèle vient s'appliquer de nouveau et l'opération est répétée. Il faut porter tout particulièrement son attention sur le moyen d'appliquer doucement le modèle. Cependant la chose n'était pas possible de manière à ménager le modèle même si par exemple le contact se faisait par un seul point. Aussi ménage-t-on dans ce cas, en un point qui sans cela ne viendrait pas en contact ou n'y viendrait que plus tard, un appendice préservateur qui commence l'attaque en même temps que le point unique, et la protège contre la pression.

A cette machine est adjoint un dispositif pour mouler le modèle, sur lequel est vissé le châssis comme sur la table d'opération, pour qu'il soit possible d'en avoir d'absolument pareils entre eux et par rapport à la plaque à graver, car, quoique le plâtre soit fait d'un mélange qui permet de prolonger notablement la résistance des modèles, il n'en peut donner d'une résistance telle qu'ils suffisent à l'érosion de grandes profondeurs.

Il faut employer une tension de 12 à 15 volts. L'intensité du courant se règle d'elle-même par l'étendue du contact momentané, et dans des plaques de la dimensions de 20 sur 30 centimètres comme la machine ci-dessus en produit, elle peut s'élever jusqu'à 50 ampères si l'attaque embrasse toute la surface. On a vu fonctionner à l'Exposition universelle de 1900 une machine pareille à celle qui est décrite ici. Les machines construites par la Société d'électro-gravure de Leipzig seront faites complètement d'après ce modèle. La machine d'essai que nous avons mentionnée était de beaucoup plus compliquée, parce qu'on devait pouvoir y changer arbitrairement le temps employé au nettoyage et à l'attaque, car il était impossible de savoir d'avance quelles seraient les périodes les plus favorables pour un fonctionnement durable.

Il nous reste encore à pénétrer un peu plus avant dans certains détails relatifs à la connexion du procédé de l'électro-gravure et de la technique actuelle de l'art de graver.

L'électro-gravure est un procédé de reproduction et exige l'existence d'un modèle en matière plastique. Il suppose, pour être d'une application avantageuse, ou bien qu'il existe un modèle de la forme à graver, ou bien que le modèle peut être exécuté à la main avec moins de frais que n'en demande la gravure sur acier. Dans un grand nombre de cas, le graveur a un modèle plastique à sa disposition, car on s'est parfaitement convaincu de la valeur du projet avant d'entreprendre le travail coûteux de la gravure sur acier, et on ne laisse pas volontiers au graveur la liberté d'établir son modèle plastique.

Dans d'autres cas, le graveur travaille d'après un dessin, et on ne lui confie que la reproduction de ce dessin par la gravure.

Dans tous les cas où le modèle existe déjà, ou bien dans lesquels on a fait plusieurs clichés d'un original, la supériorité du procédé par l'électro-gravure n'est pas contestable. Mais même quand on veut créer un modèle de cire, de plâtre, de bois, ou un modèle de bois obtenu par repoussage, par

la taille du cuir, ou par un moyen analogue, on trouve dans la plupart des cas de notables avantages à employer l'électro-gravure, sans compter que la création préalable d'un modèle offre elle-même d'autres avantages.

Souvent on n'a besoin de modeler que des parties prises séparément, car le modèle complet est obtenu par la réunion de ces parties, ou bien utilise des dessins en relief existant déjà. On peut aussi prendre une empreinte de coins ayant du prix, qu'ils soient gravés à la main ou par l'électro-gravure, avant de les employer à la frappe, afin d'être en mesure, avec des frais absolument insignifiants, de créer un nouveau coin en cas de détérioration du premier. Mais au point de vue du développement du goût artistique, l'électro-gravure, pourrait ouvrir de nouveaux horizons. L'abaissement du prix des coins ou poinçons permettra d'accorder davantage à leur exécution artistique. Le graveur, en règle générale est plus ouvrier qu'artiste, et même quand il a devant les yeux un modèle artistique, il ne peut guère suivre l'artiste. Mais s'il doit créer d'après un dessin une gravure artistique son métier lui interdit de rendre des formes aussi délicates que le permet par exemple l'art de modeler la cire. Par l'électro-gravure, au contraire, il est possible de transporter sur la plaque d'acier l'œuvre avec tout son caractère artistique.

CHAPITRE II

ANALYSES ÉLECTROLYTIQUES

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

HISTORIQUE

Les méthodes d'analyses basées sur les phénomènes électrolytiques, plus particulièrement sur la décomposition par le courant électrique des sels métalliques en dissolution et sur la formation de dépôts aux électrodes, bien que de date relativement récente, se sont rapidement développées.

Cela tient, tout à la fois, à la simplicité de leur outillage, à la facilité avec laquelle s'opèrent les dépôts, et à la certitude des résultats.

Si l'on ajoute que ces méthodes, pour être appliquées suivant les règles, n'exigent de la part de l'expérimentateur, ni études spéciales, ni un long apprentissage, pas plus qu'une surveillance excessive pendant l'opération, on conçoit qu'elles puissent être de plus en plus en faveur.

On doit à Edgard-F. Smith, *professeur de chimie à l'université de Pensylvanie*¹, de précieux documents touchant les premières applications de l'électricité à l'analyse chimique.

C'est à Gaultier de Claubry qu'appartiendrait, suivant ce physicien l'honneur d'avoir le premier (1850) employé le courant pour la recherche des métaux dans des dissolutions ; ses efforts étaient entièrement dirigés, vers la séparation des métaux dans les poisons ; le courant devait être très faible car le temps nécessaire au dépôt variait de dix à douze heures.

Gaultier considérait cette méthode comme universelle mais il la recommandait spécialement pour la séparation du cuivre dans le pain.

Dans son *Traité de chimie*, Graham-Otto (1857) dit que l'oxygène qui se dégage à l'anode, donne facilement lieu à la formation de peroxydes tels que les peroxydes de plomb et de manganèse.

La même année C. Despretz, en mentionnant la décomposition de certains sels par le courant électrique, indique qu'on peut arriver à séparer électrolytiquement le cuivre et le plomb.

On opérant sur des solutions d'acétates de cuivre et de plomb qui devaient, selon lui, déposer les deux métaux au pôle négatif, il fut très surpris de constater que le plomb se séparait à l'état d'oxyde à l'anode, en même temps que le cuivre se déposait sur la cathode.

¹ *Analyse électrochimique*, par Edgard SMITH, traduit de l'anglais par Joseph ROSSER, ingénieur civil des mines. Gauthier-Villars, éditeur.

Même observation sur les solutions d'azotates de ces métaux. Avec le manganèse, il n'y avait aucun dépôt sur l'électrode négative, mais un oxyde noir apparaissait à l'anode.

Le tartrate double de potassium et d'antimoine donnait un dépôt métallique cristallin d'antimoine à la cathode, et sur l'anode un enduit rouge jaunâtre, qui rappelait l'anhydride antimonique.

L'azotate de bismuth donnait un dépôt brun rougeâtre à l'anode.

Trois ans plus tard (1860), Charles-L. Bloxam recommande le procédé Gaultier pour la recherche des métaux dans les substances organiques ; mais il faut dire que Smée (1851) dans son ouvrage sur l'électro-métallurgie soutient que Morton fut le premier à employer le courant électrique pour la séparation des métaux des substances toxiques.

J. Nicklès (1872) précipitait l'argent avec le courant d'un couple zinc-cuivre ; il séparait également par électrolyse le cuivre, le plomb, le bismuth l'antimoine des matières textiles.

La même année, A.C. et E. Becquerel résumèrent leurs recherches sur l'électro-chimie, commencées une trentaine d'années auparavant ; leurs expériences avaient porté sur un grand nombre de dissolutions métalliques. Mais, ils cherchèrent plutôt un procédé industriel de séparation rapide de métaux que leur dosage proprement dit.

Wöhler (1868) trouva qu'en employant du palladium comme pôle positif de deux éléments Bunsen, et en les plaçant dans de l'eau acidulée d'acide sulfurique, il se colorait aussitôt de nuances diverses et brillantes avec des reflets d'acier. Il considérait cet enduit comme du bioxyde de palladium.

Le ruthénium en poudre se comporte de la même façon.

Le composé osmium-iridium, qui se décompose difficilement dans les circonstances ordinaires, se dissout immédiatement quand on le met au contact avec une électrode positive dans une solution de soude, et communique à la liqueur alcaline une coloration jaune ; un faible dépôt métallique se produit sur l'électrode négative.

En fait, jusqu'ici, les expériences décrites n'ont donné que des résultats qualitatifs ; la première mention d'un dosage quantitatif de métaux par l'électrolyse est fournie par Gibbs (1864), qui publia les résultats qu'il avait obtenus avec le cuivre et le nickel.

Luckow (1865) applique la méthode de Gibbs en la perfectionnant, au dosage d'autres métaux et alliages, et propose d'appeler *analyse électro-métallique* cette nouvelle méthode d'analyse quantitative.

Herpin applique en 1869 dans les usines Christoffe, les procédés électrolytiques à l'analyse du cuivre.

Wrightson (1876) fait ressortir l'influence que peut avoir la présence dans la solution électrolytique de certains métaux sur le métal précipité.

Par exemple avec du cuivre et de l'antimoine, le dépôt du cuivre est toujours incomplet si l'antimoine est en quantité égale à un quart au moins de celle du cuivre.

Les dépôts du cadmium, du zinc, du cobalt, du nickel, n'étaient pas satisfaisants.

Lecoq de Boisbaudran (1877) électrolyse la solution potassique du métal gallium en employant six éléments Bunsen avec 20 à 30 centimètres cubes de liqueur.

Parodi et Mascazzini (1877) surmontent les difficultés qu'avait rencontrées Wrightson dans l'électrolyse des solutions de zinc, en se servant d'une solution de sulfate, additionnée d'un excès d'acétate d'ammonium.

Ils déposent ainsi le plomb, sous forme compacte, d'une solution alcaline de tartrate de plomb, en présence d'un acétate alcalin.

Riche (1878) fait paraître un mémoire dans les *Annales de chimie et de physique*, où il décrit plusieurs méthodes électrolytiques appliquées au dosage et à la séparation du plomb, du cuivre, du zinc, du nickel, du manganèse, et à l'analyse des alliages de ces métaux.

Il confirme pour ce qui concerne le manganèse, la formation à l'anode du bioxyde de ce métal, et découvre que le manganèse se précipite complètement non seulement d'une dissolution de son sulfate, mais aussi d'une solution d'azotate, ce qui permet de le séparer par électrolyse du cuivre, du nickel, du cobalt, du zinc, du magnésium, des métaux alcalins et alcalino-terreux.

Pour les dépôts de zinc, Riche employait de préférence une dissolution d'acétate de zinc et d'ammonium contenant de l'acide acétique libre.

Luckow, indique le premier que le courant sépare le mercure sous forme métallique de ses solutions acides sur l'électrode négative.

F.-W. Clarke (1878) emploie à cet effet une dissolution de chlorure mercurique, faiblement acidulée par l'acide sulfurique.

J.-B. Hannay (1873) avait recommandé ce mode de précipitation mais sans indiquer de résultats.

Clarke obtint aussi quelques résultats sur le cadmium, qu'il déposait, sous forme compacte, de ses solutions d'acétate.

Yver (1880) base sur cette propriété la méthode de séparation du cadmium et du zinc, et trouve que le dépôt de cadmium se fait également bien dans ses solutions de sulfate contrairement à une observation antérieure de Wrightson.

A la même époque le cuivre était séparé du cadmium par électrolyse de leur solution additionnée d'acide azotique libre.

Beilstein et Jawein (1879) donnent une très bonne méthode de dosage du zinc et du cadmium en électrolysant des dissolutions de cyanure double.

Heinrich Fresenius et Bergmann (1880) indiquent que l'électrolyse des dissolutions de nickel réussissent mieux en présence d'un excès d'ammoniaque libre et de sulfate d'ammonium.

Ils démontrent également qu'on obtient de bons résultats sur l'argent, en employant des dissolutions contenant de l'acide azotique libre, et en se servant de courants faibles.

Smith (1880) montre que si l'on électrolyse des solutions d'acétate d'uranium, l'uranium se précipite complètement à l'état de sesquioxyde hydraté; que le molybdène se dépose à l'état de sesquioxyde hydraté des solutions chaudes de molybdate d'ammonium, en présence d'ammoniaque libre.

Il obtient des indications précieuses avec les sels de tungstène, de vanadium, et de cérium.

Luckow (1880) fait une nouvelle communication concernant toutes ses observations en analyse électrolytique, observations qui se rapportent davantage à l'analyse qualitative qu'à l'analyse quantitative.

Classen et von Reiss (1881) commencent dans le *Bulletin de la Société*

allemande de Chimie (t. XIV, 1622) une série de communications sur l'électrolyse, qui se poursuit dans les numéros suivants de cette publication.

Leurs premiers travaux sont consacrés à la précipitation des métaux de la solution de leurs oxalates doubles.

Plus récemment, les études de Classen sont développées dans deux traités : *Quantitative Analyse auf elektrolytischen Wege* (1882); *Quantitative Analyse durch Electrolyse* (1885).

En 1881, et sans connaître les travaux de Classen, Reinhardt et Ihle proposent l'emploi des oxalates doubles pour le dosage électrolytique du zinc ; il faut dire aussi qu'en 1879, Parodi et Mascazzini (*Gazzetta chimica italiana*, t. VIII) avaient annoncé que l'antimoine et le fer pouvaient se déposer complètement et sous forme compacte dans l'électrolyse des solutions de sulfosels d'antimoine et de chlorure de fer, en présence d'oxalate acide d'ammonium.

Gibbs (1880) recommande de placer les dissolutions métalliques dans un verre dont le fond contient une couche de mercure servant d'électrode négative ; cette méthode toutefois ne serait pas applicable dans le cas de l'antimoine et de l'arsenic.

Luckow (1886) prescrit une méthode analogue pour le dosage du zinc.

Moore (1886) publie de nouvelles indications sur le dosage du fer, du cobalt, du nickel, du manganèse, etc.

Brand (1889) réussit à effectuer des séparations de métaux par l'emploi de solutions de pyrophosphates de ces métaux.

Smith et Frankel (1889) font une étude étendue des cyanures doubles, et trouvent un certain nombre de méthodes de séparation jusqu'ici mal connues.

Les plus récentes publications sur l'analyse électrolytique sont celles de Warwick sur les formiates métalliques (*Z. f. anorg. ch.*, 1, 285) ; de Franckel sur l'oxydation des arséniures métalliques (*Ch. News.* 65-54.) ; de Vortmann (*Ber.* 24. 2, 749) sur le dépôt électrolytique des métaux sous forme d'amalgames, et une série d'articles de critique sur les méthodes électrolytiques par Rüdorff dans le *Zeitschrift für angewandte chemie*, 1892 ; de Hollard sur l'analyse électrolytique des cuivres et plombs industriels.

A cette énumération et avec les ouvrages spéciaux de Classen et de Smith (1900) le plus récent de tous, il convient de citer quelques traités et mémoires qui se sont occupés aussi de ces questions :

Dans son traité sur l'*Electrolyse*, la *Galvanoplastie* et l'*Electro-métallurgie* (1885), Edouard Japing consacre un chapitre à l'analyse électrolytique qu'on peut lire avec fruit et intérêt ; C. Blas, professeur à l'Université de Louvain (1886), expose les méthodes spéciales de A. Classen, dans son traité d'*Analyse électrolytique quantitative*.

Nous rappellerons pour mémoire, les recherches sur ces questions de A. Reiss, Ferdinand Fischer (Hanovre), Beilstein, Clarke, Cheny, Bertrand, etc.

Indiquons aussi le récent et très intéressant ouvrage qu'a fait paraître M. J. Riban sous le titre de *Traité d'analyse chimique quantitative par électrolyse*, qui est comme le développement d'une portion du cours d'analyse quantitative professée par ce physicien à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris, et qui renferme un grand nombre de renseignements sur la composition des électrolytes et les constantes du courant ; ainsi que

le livre sur les *Analyses électrolytiques*, que nous avons fait paraître dans l'Encyclopédie des aide-mémoires de Léauté.

APPLICATIONS

Jusqu'à ce jour, l'électrolyse a été peu employée dans l'analyse qualitative, pas plus que dans l'analyse quantitative des *métalloïdes* et des *radicaux acides* ; elle est plutôt appliquée à l'analyse quantitative des métaux pris individuellement ou à l'état de mélange, et c'est surtout dans cette partie de l'analyse qu'elle apporte quelques avantages sur les anciennes méthodes purement chimiques.

Les procédés d'analyses électrolytiques nécessitent dans leurs applications, un outillage spécial qu'il importe de décrire avant d'entrer dans les détails mêmes de ces sortes d'analyses. Il y aura lieu également de fixer quelques données générales relativement à la constitution des électrolytes et aux constantes du courant, données qui varient avec chaque métal et, pour un métal déterminé, avec l'électrolyte employé, mais qui n'en constituent pas moins un guide pour l'opérateur.

Voici les points qui seront plus spécialement passés en revue dans le présent paragraphe :

1° Mode électrolytique, produits de l'électrolyse ; 2° système électrolytique comprenant : a) *sources d'électricité*, b) *rhéostats ou appareils régulateurs du courant*, c) *instruments de mesure de la force électromotrice et de l'intensité du courant*, d) *voltamètres et électrodes* ; 3° constitution des électrolytes et réactifs ; 4° constantes électrolytiques.

1° Mode électrolytique, produits de l'électrolyse.

Le métal dont on veut obtenir la précipitation électrolytique est toujours amené à l'état de sel dissous ; il se dépose dans la majorité des cas sur la cathode à l'état métallique, et quelquefois sur l'anode à l'état d'oxyde.

Il arrive que la précipitation du métal est accompagnée de dégagement gazeux, mais il n'y a pas d'exemple d'un dosage basé sur la détermination d'un volume de gaz.

Aussi le voltamètre à volume n'est-il utilisé que pour la mesure de l'intensité du courant qui traverse le voltamètre à précipitation métallique ; pour cela, il est établi en tension avec ce dernier.

2° Système électrolytique.

Les systèmes électrolytiques appliqués à l'analyse comprennent quatre parties distinctes : la *source d'électricité S* ; les *appareils de réglage du courant ou rhéostats r, r_2, r_3* ; les *instruments de mesure, g* de la force électromotrice et *G* de l'intensité du courant ; le *voltamètre ou appareil électrolytique proprement dit VV* (fig. 24).

SOURCES D'ÉLECTRICITÉ. — On distingue trois sources principales du courant électrique, pouvant s'appliquer à l'analyse électrolytique : α) les piles hydro-électriques et les accumulateurs ; β) les piles thermo-électriques ; γ) les machines électriques.

α) *Les piles hydro-électriques et les accumulateurs.* — Les quantités d'électricité qu'on demande aux générateurs de courant sont fonctions de la quantité de métal à déposer ; mais, en général, elles sont peu considérables, de telle sorte que la plupart des piles hydro-électriques peuvent être employées dans l'analyse électrolytique.

Le choix de la pile dépend de la manière dont est débitée la quantité d'électricité nécessaire à la précipitation totale du métal.

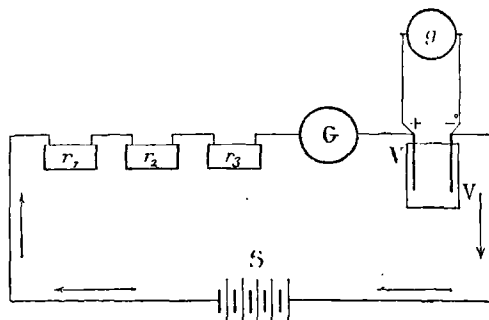


Fig. 24.

Dans certains cas, l'opération électrolytique est longue, et l'intensité du courant employé, très faible, n'excédant pas $\frac{5}{100}$ à $\frac{1}{10}$ d'ampère ; dans d'autres cas, l'intensité du courant est beaucoup plus grande, sans dépasser cependant 2 ampères, et la durée de l'opération est beaucoup plus faible.

Pour les courants faibles et de longue durée, on choisit de préférence les piles hydro-électriques Leclanché, avec ou sans vase poreux, les piles Daniell, Meidinger ; on se sert de la pile Lalande petit modèle, pour des courants d'intensité et de durée moyennes ; enfin les piles Lalande, grand modèle, Bunsen, Grove, et les *accumulateurs* sont réservés pour les opérations qui nécessitent un fort courant pendant un temps plus ou moins long.

La force électromotrice de ces diverses piles oscillant entre 0,8 volt et 2 volts, on devra, dans les cas très nombreux où la force électromotrice du courant employé dans l'analyse excédera celle de la pile adoptée, établir plusieurs de celles-ci en tension :

Il y a même toujours avantage, à grouper en tension un plus grand nombre de piles qu'il est nécessaire, de façon à disposer d'une force électromotrice supérieure à celle réclamée par l'analyse, sauf à réduire le courant à l'intensité voulue, au moyen des appareils de réglage ; de telle sorte que, si, au cours de l'opération, le courant tendait à baisser, il soit facile de le ramener à l'intensité normale avec ces mêmes appareils.

β) *Les piles thermo-électriques.* — Les piles thermo-électriques les plus connues sont les piles Clamond, Noé et Gùlcher. Elles fournissent des courants d'une très grande régularité, mais nécessitant des soins particuliers qui en restreignent considérablement l'usage.

γ) *Les machines électriques.* — Ce mode de génération n'offre des avantages que dans le cas où l'on procède journellement, et même simultanément

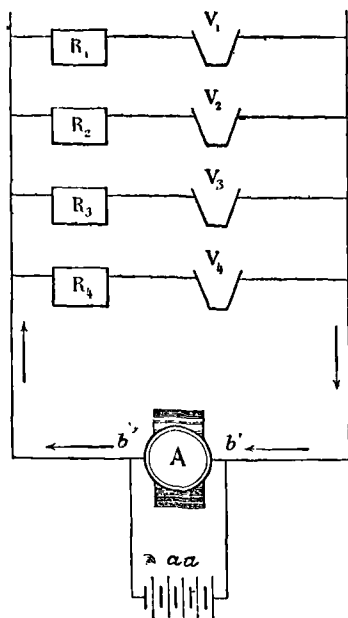


Fig. 25.

à de nombreuses analyses électrolytiques, comme cela se présente dans certaines industries.

Une seule machine sert alors à l'alimentation de tous les appareils électrolytiques, d'un et même de plusieurs laboratoires; et encore est-il prudent de conjuguer avec cette machine des accumulateurs afin de parer à un arrêt possible du générateur d'électricité; on disposera ainsi d'une provision d'électricité pour les cas où les opérations se prolongeraient la nuit ou pendant l'absence du personnel.

Les systèmes électrolytiques, destinés à être mis en marche en même temps, sont établis en dérivation aux bornes de la machine, comme l'indique la figure 25.

Soient V_1, V_2, V_3, V_4 , les appareils électrolytiques recevant respectivement un courant d'intensité i_1, i_2, i_3, i_4 ; la différence de potentiel correspondant à chacun des voltamètres, étant aux électrodes $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$.

Admettons que la machine A qui alimente ces quatre systèmes électrolytiques puisse fournir un courant d'une intensité $I = i_1,$

$+ i_2, + i_3, + i_4$; la différence de potentiel \mathcal{E} , aux bornes de la machine, c'est-à-dire en bb' , étant supérieure à la plus forte des différences de potentiel $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4$ aux voltamètres.

C'est au moyen des résistances R_1, R_2, R_3, R_4 que l'on opérera le réglage, de façon que chaque voltamètre reçoive un courant d'intensité normale et chacun des systèmes satisfasse à l'équation de régime $\mathcal{E} = \varepsilon + Ri$, où \mathcal{E} représente la différence de potentiel aux bornes de la machine; ε , la différence de potentiel aux électrodes du voltamètre; R , la résistance additionnelle dans le système électrolytique considéré, i , l'intensité du circuit dérivé qui traverse ce système.

La quantité \mathcal{E} peut également s'exprimer par la relation $\mathcal{E} = E - rI$, où E n'est autre chose que la force électromotrice produite par l'induit, r , la résistance de l'induit, I , la somme des intensités des courants dérivés, y compris les courants qui circulent dans les inducteurs et les accumulateurs aa qui, comme les systèmes électrolytiques, sont établis en dérivation sur l'induit.

De même, on aura, pour la valeur de ε , l'égalité $\varepsilon = e + \rho i$; e étant la force électromotrice de décomposition de l'électrolyte, ρ , la résistance de

l'électrolyte, i , l'intensité du courant traversant le système électrique considéré.

Nous n'avons pas tenu compte dans les formules précédentes de la perte d'électricité due à la résistance des conducteurs qui lient la source d'électricité aux systèmes électrolytiques, cette perte pouvant être considérée comme négligeable.

Les machines qu'on applique à l'analyse électrolytique, se divisent en deux classes : les machines *magnéto-électriques*, les machines *dynamo-électriques*.

On n'emploie plus guère les premières qui présentent moins de souplesse que les secondes, lorsqu'on veut faire varier la force électromotrice du courant.

On sait en effet, que les inducteurs des machines magnéto-électriques sont constitués d'un aimant permanent qui forme un champ magnétique constant et que, par suite, tout changement dans la force électromotrice du courant ne peut être obtenu que par un changement de vitesse.

Au contraire, avec les machines dynamo-électriques dont les inducteurs sont constitués par des électro-aimants, on peut faire varier la force électromotrice du courant sans changer la vitesse du générateur, en agissant simplement sur le courant qui traverse les inducteurs.

Lorsqu'une machine dynamo-électrique doit être appliquée à l'électrolyse, il est important que les inducteurs soient établis en dérivation sur l'induit, afin d'éviter tout changement de polarité; avec cette disposition, en effet, le sens du courant dans les inducteurs ne peut être changé dans aucun cas, alors même que la vitesse de la machine viendrait à se ralentir et que le courant qui pénètre dans les inducteurs ne serait plus fourni par l'induit, mais par les accumulateurs de réserve, ou les voltamètres polarisés.

Quoi qu'il en soit, il ne faut pas négliger d'intercaler entre le circuit de dérivation, comprenant les accumulateurs et les voltamètres, et la machine, un disjoncteur automatique qui viendra interrompre toute communication entre la machine et le circuit de dérivation, lorsque par suite d'un trop grand ralentissement de vitesse et, à plus forte raison, d'un arrêt du générateur, le courant se trouvera renversé dans l'induit.

En somme, l'application directe des machines électriques à l'analyse électrolytique demande un certain soin et présente quelques inconvénients; nous considérons plus pratique, lorsqu'un laboratoire dispose d'une machine électrique, d'*employer purement et simplement cette dernière à la charge d'accumulateurs* et d'appliquer ceux-ci, une fois chargés, à l'analyse électrolytique, d'une façon toute indépendante des machines.

RHÉOSTATS. — On donne le nom générique de rhéostats aux résistances que l'on emploie pour régler l'intensité du courant.

Ces appareils affectent des formes différentes; en général, on emploie pour les constituer, des fils de maillechort qui ont le double avantage sur les fils de cuivre de présenter une résistance assez grande pour une section moyenne, et de ne varier que très peu avec la température. Exposés à l'air, ils ne s'oxydent pas comme les fils de fer.

Dans l'établissement d'une résistance, il faut tenir compte de l'intensité

qui doit la traverser, pour fixer le diamètre du fil, de façon que l'échauffement de celui-ci ne soit pas trop grand.

En général, on tolère dans les fils à l'air libre une élévation de température de 30° au-dessus de celle de l'atmosphère.

Voici quelles sont les intensités de courant que l'on peut lancer dans les

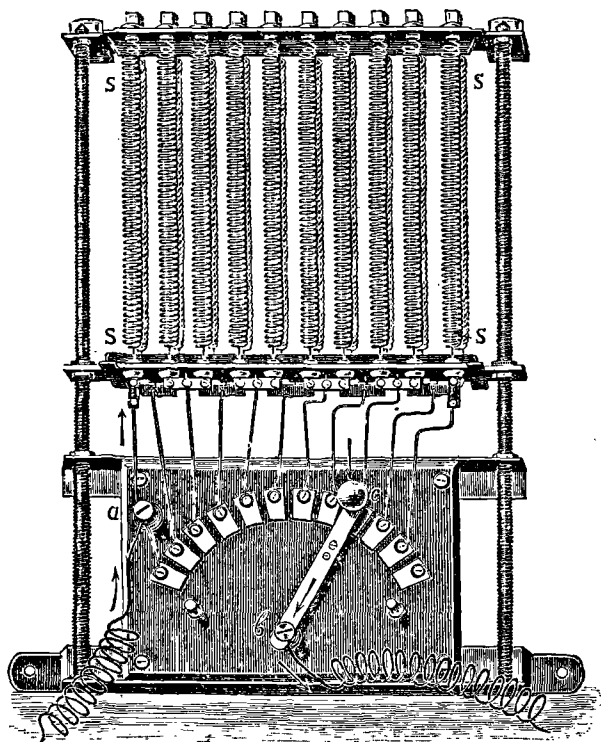


Fig. 26.

fils de maillechort, exposés à l'air, pour que leur température ne dépasse pas 50°, la température de l'atmosphère étant supposée égale à 20°; les intensités seront d'autant plus grandes par unité de section que le diamètre du fil sera plus petit; la pratique indique 4 à 5 ampères par millimètre carré de section pour les fils de maillechort d'un diamètre inférieur à 1 millimètre; 2 à 3 ampères pour des diamètres variant entre 1 et 2 millimètres.

Afin de satisfaire à toutes les conditions possibles de l'expérience, chaque système électrolytique devra être muni de trois boîtes ou appareils de résistances r_1, r_2, r_3 , ainsi que l'indique la figure 24; l'appareil r_1 , comprendra neuf résistances de 10 ohms, l'appareil r_2 , neuf résistances de 1 ohm; l'appareil r_3 , dix résistances de 0,1 ohm; de façon que l'ensemble de ces appareils constitue une résistance totale de 100 ohms.

Chacun des rhéostats sera muni d'un commutateur (fig. 26) permettant

d'intercaler ou de supprimer dans le circuit d'un système électrolytique le nombre voulu de résistances, de façon qu'on puisse donner à la résistance additionnelle de chaque système toutes les valeurs intermédiaires entre 0,1 ohm et 100 ohms, et cela par variation de 1 dixième d'ohm.

Étant donné que le système électrolytique est branché sur un circuit dont la différence de potentiel n'excède jamais 10 volts, et que, d'autre part, l'intensité du courant qui traverse le système ne dépasse jamais 4 ampères, la boîte de résistance r_3 (fig. 24) et les deux premières unités de résistance de la boîte r_2 doivent pouvoir supporter un courant de 4 ampères sans que leur température dépasse 50°; les fils qui constituent ces unités ne devront pas avoir une section inférieure à 1,5 millimètre carré.

A partir de la troisième unité de résistance de la boîte r_2 , le diamètre des fils de maillechort ira en diminuant suivant les intensités du courant maxima qui pourra les traverser; c'est ainsi que, pour la première unité de résistance de la boîte r_1 , qui ne supportera jamais un courant d'une intensité supérieure à 1 ampère, la section du fil pourra être réduite à 0,25 mm²; les autres unités de la boîte r_1 pourront être constituées, *a fortiori*, d'un fil de cette même section, qu'il n'est pas prudent de réduire davantage.

INSTRUMENTS DE MESURE POUR LA FORCE ÉLECTROMOTRICE ET L'INTENSITÉ DU COURANT. — Les mesures des constantes du courant peuvent être effectuées à deux points de vue bien distincts et, pour chacun de ces points de vue, il existe des types spéciaux d'appareils de mesure.

On peut se contenter de simples mesures de contrôles, afin d'assurer une marche normale et constante de l'électrolyse et, pour cela, mesurer approximativement, à des intervalles de temps déterminés, l'intensité du courant i , et la différence de potentiel ε aux électrodes qui plongent dans le voltamètre; ou bien il peut être intéressant de déterminer rigoureusement la valeur de ces deux quantités.

Mesure de contrôle. — Dans le premier cas, on se servira d'ampéremètres G et de volamètres g , qu'on trouve dans le commerce et dont la graduation devra être en rapport avec les mesures à effectuer.

Les ampéremètres devront pouvoir mesurer à une assez grande approximation des intensités de courant depuis quelques centièmes d'ampères jusqu'à 5 ampères et les voltmètres des forces électromotrices depuis 1 dixième de volt jusqu'à 10 volts.

On peut toujours arriver à ces conditions en prenant des appareils sensibles qu'on munit de shunts et de résistances additionnelles dont on approprie la valeur à la mesure à effectuer.

Mesures de précision. — Pour des mesures rigoureuses d'intensité et de force électromotrice nous conseillons l'usage du galvanomètre Deprez-d'Arsonval, dont il est facile de vérifier les constantes; opération qu'on doit effectuer immédiatement avant et après chaque série d'expériences importantes.

VOLTAMÈTRES ET ÉLECTRODES. — Le voltamètre ou appareil électrolytique proprement dit, est constitué, en général, d'un vase en verre de Bohême, qui contient l'électrolyte et dans lequel plongent les électrodes.

Les électrodes sont en platine laminé ou tréfilé; elles doivent être cons-

tamment maintenues en un état parfait de propreté, si l'on veut obtenir des dépôts adhérents.

Après chaque électrolyse, on les nettoie avec un acide approprié à la nature du métal déposé; on les lave ensuite à grande eau et on les porte au rouge sur un bec Bunsen après les avoir trempées dans l'alcool.

Cette sorte d'opération doit précéder immédiatement l'électrolyse.

Les cathodes ou électrodes négatives affectent plusieurs formes; Classen emploie fréquemment comme cathode une



Fig. 27.

capsule en platine (fig. 27); dans ce cas, le verre de Bohême est supprimé et c'est la capsule elle-même qui contient l'électrolyte.

D'autres fois, la cathode présente une forme cylindrique (fig. 28) ou conique (fig. 29).

La figure 30 représente les différentes dispositions que l'on a adoptées pour les anodes ou électrodes positives: *a* est celle qu'emploie Classen avec la capsule de platine comme cathode, c'est une feuille de platine de faible épaisseur et de 45 millimètres de diamètre environ, qui est fixée par une petite vis à un fil de platine assez épais; *b* et *c* sont les modèles employés par la direction des mines de Mansfeld.

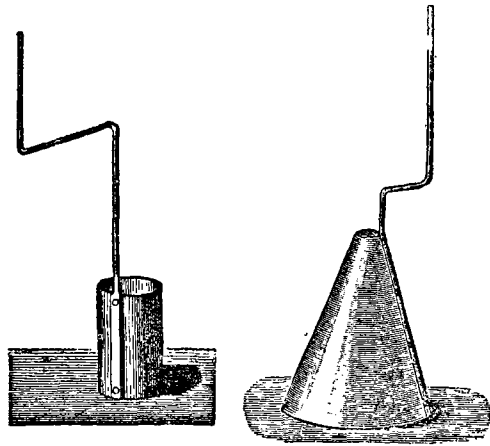


Fig. 28 et 29.

Les figures 31 et 32 donnent l'aspect général de l'appareil électrolytique,

comprenant le vase, les électrodes et leur support; dans la première de ces deux figures, la cathode a la forme conique et l'anode est du modèle *b*, dans la seconde, la cathode est constituée par un cylindre et l'anode est du type *c*.

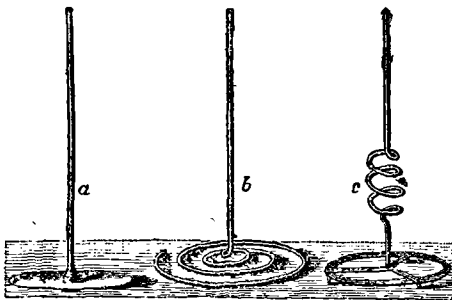


Fig. 30.

Pour compléter ces indications, nous donnerons deux dispositions particulières adoptées dans leurs recherches par Herpin et par Riche.

Herpin emploie l'appareil de la figure 33, où la cathode est constituée par une capsule de platine qui repose sur un trépied, et c'est par l'intermédiaire de ce support qu'elle est mise en communication avec la source d'électri-

cité; l'anode est formée d'une spirale de forme particulière (fig. 34); pour éviter les pertes, Herpin couvre la capsule d'un entonnoir en verre.

Nous verrons que pour certaines analyses électrolytiques, on prescrit de porter, pendant la précipitation du métal, l'électrolyte à une certaine température qui peut varier entre 50 et 70° centigrades.

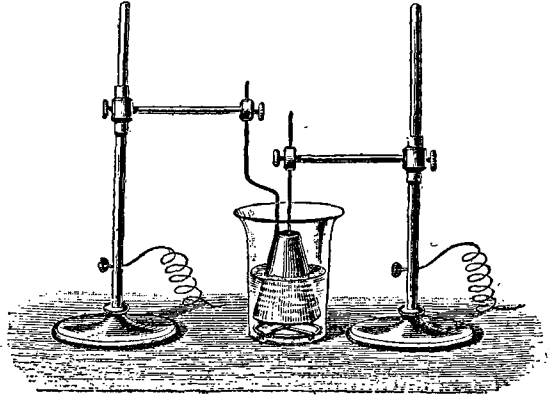


Fig. 31.

On y arrive en disposant le vase qui renferme l'électrolyte dans un bain-marie.

Riche a imaginé un appareil spécial pour les cas où l'électrolyse doit s'opérer à une température supérieure à celle de l'atmosphère, et la

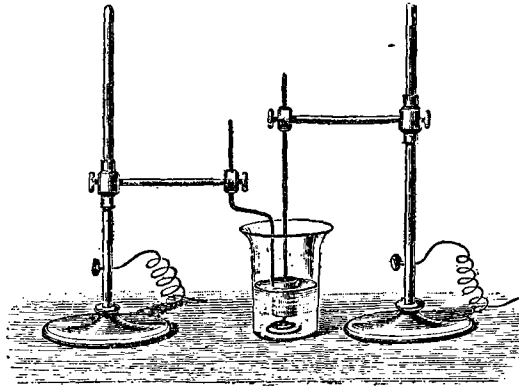


Fig. 32.

figure 33 donne une vue d'ensemble de cet appareil qui consiste en deux creusets de platine concentriques laissant, entre eux, un intervalle de 4 à 5 millimètres.

L'un de ces creusets sert de cathode et, en même temps, de vase électrolytique; il a une capacité de 90 centimètres cubes environ et plonge dans un

bain-marie dont on peut élever la température au moyen d'un bec Bunsen.

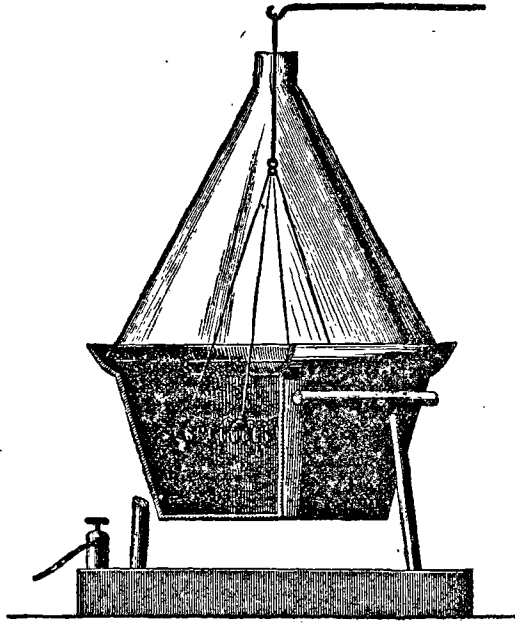


Fig. 33.

L'autre creuset, qui constitue l'anode, est muni sur ses parois verticales de deux fenêtres qui permettent à l'électrolyte de circuler dans l'intérieur de cette électrode.

Cathode de mercure. — Certains métaux, tels que les métaux alcalins et alcalino-terreux au moment de leur mise en liberté, attaquent l'eau et se transforment en oxydes; cette réaction secondaire peut être évitée, en grande partie, par l'emploi d'une cathode en mer-

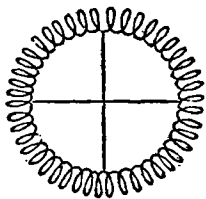


Fig. 34.

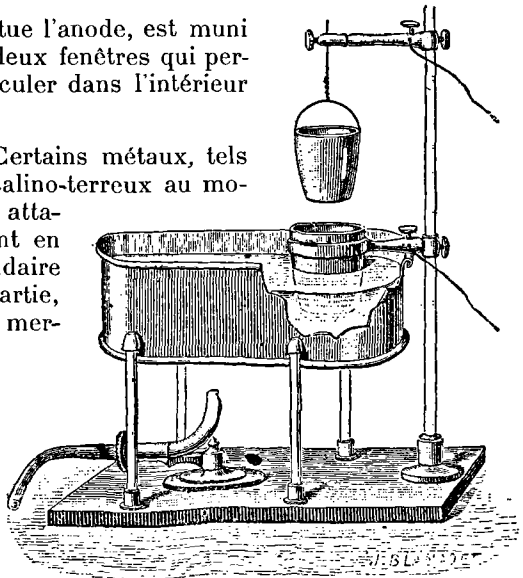


Fig. 35.

cure et la figure 36 indique une des dispositions qu'on peut donner, dans ce cas, à l'appareil électrolytique; les métaux susceptibles en se formant

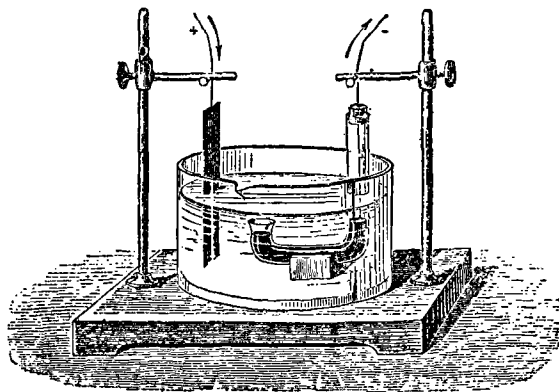


Fig. 36

de décomposer l'eau, sont absorbés par le mercure et forment avec lui un amalgame.

3° Constitution des électrolytes.

ÉLECTROLYTES. — Les solutions électrolytiques les plus fréquemment employées sont :

1° Les chlorures, les sulfates, les nitrates à l'état de sels simples, neutres ou plus ou moins acidulés, ou à l'état de sels doubles du métal à déposer et de potassium, sodium ou ammonium ;

2° Les cyanures et sulfures doubles, le sodium ou l'ammonium constituant l'un des deux métaux ;

3° Les oxalates et tartrates potassiques, sodiques ou ammoniques.

La quantité de l'électrolyte sur lequel s'opère la précipitation, son degré de dilution et sa température sont essentiellement variables; pour chaque métal, en particulier, nous rappellerons les dispositions qui donnent les meilleurs résultats dans la pratique.

RÉACTIFS. — Les principaux réactifs employés dans l'analyse électrolytique sont, outre les acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, et les dissolutions de potasse, de soude et d'ammoniaque, que l'on peut toujours avoir à un degré suffisant de pureté, l'acide oxalique, les oxalates de potasse et d'ammoniaque, les sulfures d'ammonium et de sodium, enfin l'alcool, destiné au lavage des métaux précités.

Pour quelques-uns d'entre ces réactifs, il convient de rappeler ici certaines prescriptions qui assurent leur pureté.

Oxalates potassique et ammonique. — Les oxalates du commerce, même à l'état cristallisé, renferment toujours un peu de fer et de plomb.

Pour les purifier, on ajoute goutte à goutte, dans une solution renfermant 35 p. 100 environ d'oxalates, une solution de sulfhydrate d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité.

On chauffe, pour bien rassembler le précipité, et l'on filtre : l'excès de sulfhydrate d'ammoniaque, employé comme réactif, qui est resté dans la liqueur filtrée, est ensuite éliminé par décomposition, au moyen d'un courant d'air que l'on fait passer à travers la solution jusqu'à complète décoloration; l'opération est terminée lorsque le nitroprussiate sodique ne donne plus aucune réaction.

On laisse déposer le soufre résultant de la décomposition du sulfhydrate d'ammoniaque et l'on décante le liquide clair surnageant, renfermant les oxalates que l'on fait recristalliser et qui se trouvent déjà à un état suffisant de pureté.

Acide oxalique. — Cet acide renferme les mêmes impuretés que les oxalates; c'est par une série de cristallisation qu'on l'en débarrasse.

Sulfates. — Se purifient de la même manière que les oxalates.

Sulfure sodique. — Le sulfure du commerce renferme de nombreuses impuretés et se trouve mélangé à certaines proportions de polysulfure et d'hydrate sodique.

Or, il y a nombre de réactions pour lesquelles le sulfure de sodium peut être employé avec avantage, à condition d'être exempt de polysulfure; il importe donc de préparer soi-même le sulfure de sodium dont on a besoin, afin d'être certain de l'avoir dans les meilleures conditions possibles.

On prépare une dissolution de soude caustique purifiée à l'alcool, à une densité de 1,35; on la divise ensuite en deux parties.

L'une d'elle est saturée d'hydrogène sulfuré aussi pur que possible, en ayant soin d'opérer à l'abri de l'air.

On filtre afin de séparer la solution du sulfure sodique du précipité qui s'est formé pendant cette première opération; on réunit le liquide filtré avec l'autre partie de la solution sodique et l'on fait passer dans le mélange ainsi formé un courant d'hydrogène sulfuré en opérant toujours à l'abri de l'air et jusqu'à complète saturation.

On opère une nouvelle filtration pour séparer le précipité de la liqueur et on chauffe le liquide jusqu'à formation, à la surface, d'une couche cristallisée; on transvase la solution encore chaude dans des flacons à fermeture hermétique afin de mettre la solution de sulfure sodique complètement à l'abri de l'air.

Alcool. — L'alcool qu'on emploie pour le lavage des métaux précipités, doit être exempt d'acide et le plus concentré possible; pour l'obtenir ainsi, on le met en contact pendant un jour avec de la chaux vive et on le distille au bain-marie.

Constantes électrolytiques.

On donne le nom de *constantes électrolytiques*, aux quantités physiques des divers éléments qui forment le voltamètre ou appareil électrolytique pro-

prement dit, ainsi qu'à celles du courant électrique qui le traverse et des métaux précipités.

Voici les points principaux qu'il est intéressant de connaître : 1° équivalents électro-chimiques de métaux ; 2° résistance de l'électrolyte ; 3° intensité du courant et surface des électrodes, d'où se déduit la densité du courant ; 4° force électromotrice de décomposition de l'électrolyte.

L'étude de ces différentes quantités a été faite d'une façon assez complète dans notre *Traité théorique et pratique d'électro-chimie* pour que nous n'ayons pas à y revenir ici ; disons seulement qu'il est intéressant de les connaître, car de leurs valeurs on peut déduire à priori celle de la différence de potentiel aux électrodes et s'assurer par la mesure directe si le système électrolytique se trouve dans de bonnes conditions de fonctionnement.

ANALYSE QUALITATIVE DES MÉTAUX

L'électrolyte est rarement appliqué à l'analyse qualitative ; toutefois, lorsqu'on fait passer un courant pendant quelques minutes à travers une liqueur dont on recherche les corps dissous, il apparaît certains phénomènes d'où l'on peut retirer quelques indications intéressantes, et qui mettent sur la voie d'un résultat définitif fourni ensuite par les méthodes chimiques connues.

La manière dont se produit le phénomène électrolytique, la force électromotrice de composition, la nature du précipité, la nature du gaz et l'abondance de son dégagement sont autant d'indications précieuses qui facilitent les recherches ultérieures.

Le cuivre se reconnaît à la teinte rouge très caractéristique de son dépôt ; le mercure aux petits globules qui se forment sur la surface de la cathode ; le nickel et le cobalt à leur vif éclat et à la difficulté qu'on éprouve à les dissoudre dans les acides ; les dépôts de zinc et de cadmium ont aussi un aspect particulier et, de plus, ils sont solubles dans une lessive de soude caustique.

Le plomb, l'argent et le bismuth se déposent en liqueur acide, au pôle positif, à l'état d'oxyde.

Les oxydes de plomb et d'argent prennent naissance dès le début de l'électrolyse, l'oxyde bismuthique ne se forme que très lentement et un peu plus tard que les précédents : le peroxyde se dissout facilement dans l'ammoniaque avec dégagement d'azote.

RECHERCHES DE LUCKOW (1880). — Ce savant a décrit toutes ses observations dans cette branche de l'analyse, en voici, d'après Smith, le résumé :

Si le courant passe à travers une solution acide de chromate de potasse, l'acide chromique est réduit à l'état d'oxyde ; si au contraire la solution d'oxyde dans la potasse caustique est soumise à la même action, il se produit du chromate de potassium.

L'acide arsénique et l'acide arsénieux se comportent de même. Un phénomène identique a lieu avec les ferrocyanures et les ferricyanures solubles et l'acide azotique. En présence d'acide sulfurique, les oxydes de fer et d'uranium sont réduits à un moindre degré d'oxydation. Il se forme des sulfates

dans l'électrolyse des sulfites et des hyposulfites des sulfures alcalins, et les sels organiques alcalins donnent des carbonates.

En résumé ; le courant a une action réductrice en liqueur acide, et une action oxydante en liqueur alcaline.

Dans l'électrolyse des solutions des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique, ferrocyanhydrique, ferricyanhydrique et sulfhydrique, l'hydrogène se sépare à l'électrode négative, et les éléments électro-négatifs à l'électrode positive.

Le cyanogène subit une décomposition plus complète en donnant finalement de l'acide carbonique et de l'ammoniaque.

Dans l'électrolyse des ferrocyanures et des ferricyanures, il se sépare du bleu de Prusse à l'électrode positive.

Dans les solutions étendues de chlorures il se produit seulement de l'acide hypochloreux, tandis qu'il se dégage aussi du chlore quand les solutions sont concentrées.

Dans les solutions de chlorures alcalins il se produit des chlorates aussitôt que la liqueur devient alcaline.

Les iodures et les bromures donnent lieu à la séparation d'iode et de brome à l'électrode positive, tandis qu'il se forme des bromates et des iodates en présence des métaux des deux premiers groupes.

La cyanure de potassium est transformé en carbonates de potassium et d'ammonium.

L'acide azotique concentré est réduit à l'état d'acide azoteux ; pourtant, si sa densité est de 1,2, cette réduction n'a pas lieu, du moins si l'on se sert d'un courant faible.

L'acide azotique étendu seul, ou même en présence d'acide sulfurique, n'est pas réduit à l'état d'ammoniaque.

Si pourtant, en présence d'acide azotique étendu, l'on soumet à l'électrolyse une dissolution de sulfate de cuivre, le cuivre se sépare sur l'électrode négative et il se forme du sulfate d'ammonium.

Les solutions d'azotates contenant de l'acide sulfurique présentent un phénomène analogue.

L'acide phosphorique ne subit aucune transformation.

L'acide silicique se sépare sous forme d'une masse blanche, l'acide borique sous forme de cristaux formant des arborescences, à l'électrode positive.

ANALYSE QUANTITATIVE DES MÉTALLOÏDES

L'électrolyse peut s'appliquer à l'analyse de trois métalloïdes, ou groupes métalloïdiques : les halogènes, les azotates, le soufre.

HALOGÈNES. — Le procédé électrolytique appliqué au dosage des halogènes est assez compliqué et n'a été appliqué jusqu'ici qu'à l'iode ; il est dû à Vortmann.

Si on électrolyse un iodure métallique en prenant, pour cathode, une capsule en cuivre et, pour anode, un disque en argent que l'on dispose à peu de distance du fond de la capsule, l'iodure est décomposé ; le métal se porte sur

la cathode, l'iode est mis en liberté à l'anode avec laquelle il se combine pour former un iodure d'argent.

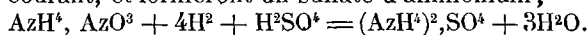
Voici les détails de l'opération : on ajoute à 150 centimètres cubes de la solution à analyser 10 centimètres cubes d'une lessive de soude à 10 p. 100; température, 17°; densité de courant, 0,03 à 0,07 ampère par décimètre carré; différence de potentiel, 2 volts.

Au bout de deux à trois heures, la majeure partie de l'iode est recueillie; pour en compléter la précipitation, on procède à une seconde opération avec une nouvelle anode en argent, mais on a soin, avant le passage du courant d'ajouter à la solution électrolytique quelques grammes de tartrate de soude; on opère pour finir à la température de 60° à 70°, avec une densité de courant de 0,01 à 0,02 ampère; différence du potentiel : 1,3 à 1,5 volt.

Lorsque la précipitation de l'iode est considérée comme complète, on porte au rouge sombre les anodes en argent, avant de les peser, afin de réduire les petites quantités de peroxyde d'argent qui ont pu se produire pendant l'électrolyse.

ACIDE AZOTIQUE ET AZOTATES. — L'acide azotique électrolysé dans certaines conditions, se transforme en ammoniacque; et, de même, les azotates, mélangés avec un excès d'acide sulfurique sont décomposés par l'électrolyse et transformés en sulfate d'ammoniacque; toutefois, pour que cette transformation soit complète, il faut que l'azotate électrolysé ait pour base un oxyde dont le métal soit précipitable, ou tout au moins qu'il soit mélangé à un sel susceptible de précipiter un métal, le sulfate de cuivre, par exemple, dans l'analyse électrolytique des nitrates alcalins.

Ceux-ci réagiront sur l'acide sulfurique de la solution, sous l'influence du courant, et formeront un sulfate d'ammonium;



Ces faits ont été observés et signalés par Luckow : ils ont servi de base à la méthode analytique qui a été imaginée par Vortmann.

L'électrolyte est formée de 2 parties du nitrate à analyser et 1 partie de sulfate de cuivre, avec une quantité suffisante d'acide sulfurique libre pour que la solution ne puisse jamais être alcaline à la suite de l'électrolyse; densité de courant : 0,1 à 0,2 ampère.

Lorsque la transformation est considérée comme complète, on neutralise l'acide sulfurique libre par la soude caustique, et l'on ajoute un excès de ce réactif; on distille, pour recueillir l'ammoniacque dans une liqueur titrée d'acide sulfurique d'un volume déterminé; après complète distillation, on mesure, par une liqueur alcaline titrée, la quantité d'acide sulfurique libre de la liqueur normale; on en déduit la quantité d'ammoniacque distillée; le calcul donnera le poids cherché d'acide nitrique.

SOUFRE. — La méthode du dosage électrolytique du soufre a été imaginée par E. Smith; elle est basée sur l'électrolyse par voie sèche, à haute température, d'un mélange de potasse en fusion avec le sulfure à analyser.

On se sert, pour cette opération, de creusets en nickel dans lesquels on introduit d'abord de la potasse hydratée, qu'on amène à l'état anhydre et qu'on fond par la chaleur avant d'y introduire le sulfure; immédiatement

après l'addition du sulfure, on fait passer le courant dans la masse en fusion le creuset en nickel constituant l'électrode négative, l'électrode positive étant formée d'une tige de platine.

Sous l'influence de l'électrolyse, le soufre se transforme en sulfate de potasse; on dosera, après refroidissement, l'acide sulfurique ainsi formé, par la méthode chimique ordinaire, et on en déduira le soufre.

On sait que la méthode chimique adoptée pour le dosage de l'acide sulfurique est basée sur la précipitation de cet acide par le chlorure de bayrum, après acidification par un excès d'acide chlorhydrique; il se précipite du sulfate de baryte que l'on sépare par filtration et que l'on pèse après lavage et calcination.

Pour que l'analyse réussisse bien, il faut employer 20 à 25 grammes de potasse pour 0,1 gr. à 0,2 de sulfure; en général, la densité de courant est de 1 à 1,5 ampère; on la porte, dans certains cas, à 4 ampères.

E. Smith a appliqué avec avantage cette méthode à l'analyse d'un grand nombre de sulfures et d'arsénio-sulfures naturels.

Certains sulfures s'attaquent difficilement; on favorise l'attaque de la potasse, soit en inversant pendant quelques minutes le sens du courant, soit en ajoutant au mélange potassique quelques proportions d'oxyde de cuivre; ce dernier mode d'opération est surtout employé dans l'attaque de la pyrite de fer qui, sans cette précaution, ne serait qu'incomplètement attaquée.

ANALYSE QUANTITATIVE DES MÉTAUX INDIVIDUELS

Nous considérerons d'abord le cas où les métaux à doser se trouvent isolés à l'état de dissolution; c'est-à-dire ne sont mélangés avec aucuns autres métaux soit de leur classe, soit d'une classe différente.

CLASSEMENT DES MÉTAUX. — On divise les métaux, au point de vue analytique, en cinq classes.

Première classe. — Métaux précipités d'une solution acide par l'hydrogène sulfuré, et dont les sulfures sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque : *platine, iridium, molybdène, or, antimoine, étain, arsenic.*

Deuxième classe. — Métaux précipités d'une liqueur acide par l'hydrogène sulfuré, et dont les sulfures ne sont pas solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque : *argent, palladium, ruthenium, rhodium, plomb, cuivre, bismuth, cadmium, thallium.*

Troisième classe. — Métaux non précipités d'une solution acide par l'hydrogène sulfuré, mais précipité par l'hydrogène sulfuré d'une liqueur neutre, et par le sulfhydrate d'ammoniaque d'une liqueur acide : *fer, cobalt, nickel, zinc, manganèse, chrome, aluminium, uranium, glucinium.*

Quatrième classe. — Métaux alcalino-terreux : non précipités par l'hydrogène sulfuré ni le sulfhydrate d'ammoniaque, mais précipités par le carbonate de soude : *baryum, strontium, calcium, magnésium.*

Cinquième classe. — Métaux alcalins, non précipités par les réactifs précédents : *sodium, potassium, ammonium.*

Métaux, non classés. — Indium, vanadium, gallium, sélénium (semi-métalloïde).

SYMBOLS ET SIGNES ABRÉVIATIFS. — Les principales caractéristiques de toute méthode d'analyse électrolytique se rapportent à la *constitution de l'électrolyte, aux constantes du courant, à l'état et aux qualités du dépôt* ; afin de ne pas avoir à répéter sans cesse les mêmes expressions, nous représenterons les symboles et signes abrégés suivants :

Formules chimiques. — Exprimée en poids atomiques : $M^{m_1}A^{n_1}$; $M^{m_1}A^{n_2}$; $M^{m_2}A^{n_1}$; $M^{m_2}A^{n_2}$; ou M figure les métaux ou éléments électro-positifs et A les radicaux acides ou éléments électro-négatifs ; les lettres m et n établies en exposants sont les coefficients respectifs de ces éléments ; le signe 1 s'applique aux éléments d'atomicité impaire, le signe 2 aux éléments d'atomicité paire.

Formules électrolytiques. — Rappelons que les *formules électrolytiques*, c'est-à-dire les formules représentant en valeur absolue les masses moléculaires affectées par une quantité d'électricité égale à l'équivalent chimique de l'électricité $E_q = 96435$ coulombs (ampères-secondes) sont ainsi exprimées en milligrammes :

$$M_1 \frac{m}{n} A_1 ; M_1 \frac{m}{2n} A_2 \frac{1}{2} ; M_2 \frac{m}{n} A_1 ; M_2 \frac{m}{2n} A_2 \frac{1}{2},$$

c'est-à-dire que c'est l'élément électro-négatif qui fait la loi, tandis qu'au pôle positif E_q met en liberté un poids atomique, A_1 , ou $\frac{1}{2}$ poids atomique, $A_2 \frac{1}{2}$, exprimés en grammes, il apparaît au pôle négatif un poids proportionnel des éléments électro-positifs.

Electrolytes, bains électrolytiques. — Densité d ; force électromotrice de décomposition e , en volts ; résistance spécifique R ; résistance actuelle r .

Constantes électriques. — Force électromotrice de la source E, en volts ; différence de potentiel aux électrodes, ϵ en volts ; intensité du courant I en ampères ; surface des électrodes, S en décimètres carrés ; densité du courant ou intensité par décimètre carré $D = \frac{I}{S}$; quantité de courant : $Q = I\theta$ ampères-seconde ; $Q = IH$ ampères-heure (θ secondes, H heures).

Dépôt : éléments électro-positifs, métaux, M ; éléments électro-négatifs A ou oxydes MO ; poids déposé par 1 coulomb p en milligrammes ; poids déposé par 1 ampère-heure (3600 coulombs), P en grammes, p_M P_M poids provenant des *sels au minimum* ; p_M P_M poids provenant des *sels au maximum*.

Première classe.

PLATINE. — Poids déposés par 1 coulomb : des *sels au minimum* $p_m = \frac{Pt}{2 \times 96435} = 1,01$ mgr. ; des *sels au maximum* $p_M = \frac{Pt}{4 \times 96435} = 0,505$ mgr. Poids correspondants déposés par 1 ampère-heure $P_m = 3,636$ gr. ; $P_M = 1,818$ gr.

Ce métal se précipite facilement d'une liqueur acide par l'électrolyse ; mais, pour obtenir un bon dépôt, il importe de modérer l'intensité du courant ; aussi n'emploie-t-on qu'une densité de courant de 0,01 à 0^{amp}02 ; avec de plus fortes densités, le platine se déposerait à l'état spongieux.

Le sel platinique traité électrolytiquement est le chlorure faiblement acidulé par l'acide chlorhydrique (Fischer) ou sulfurique ; le chlorure de platine est quelquefois additionné d'oxalate double d'ammoniaque et de potasse.

Lorsqu'on opère sur 200 centimètres cubes d'une solution renfermant 0,6 gr. environ de platine, avec un courant de 2 volts, on arrive à déposer pendant les 5 premières heures 0,5 gr. de métal (Classen) ; et le dépôt est tellement adhérent qu'on renonce à le détacher de l'électrode où il est formé. Pour le retirer on l'attaque par l'eau régale et afin de ne pas dissoudre la capsule même on revêt intérieurement celle-ci d'une couche de cuivre, et et c'est sur le cuivre que se dépose le platine. Après complète précipitation, le dépôt est lavé à l'eau et à l'alcool, puis séché avant la pesée.

E.-F. Smith ajoute aux solutions platiniques du phosphate de soude et de l'acide phosphorique libre ; il emploie un courant de très faible densité, car il n'arrive à précipiter 0,1 gr. de platine qu'au bout de dix heures.

IRIDIUM. — *Sels au minimum* : $p = 1.001$ mgr., $P = 3,6$ gr. *Sels au maximum* $p_M = 0,5$ gr, $P = 1,8$ gr. Précipité des solutions de ses sels acidifiés par l'acide sulfurique ; en opérant avec un courant très faible on arrive aisément à séparer l'iridium du platine et du palladium.

MOLYBDÈNE. — Précipité d'une solution de molybdate d'ammoniaque, légèrement acide ; le dépôt, qui se forme sur la cathode, d'abord irisé, devient ensuite dense et noir ; c'est du sesquioxyde de molybdène ; on le lave, on le sèche avec soin et on le transforme par le grillage en anhydride molybdique MoO_3 que l'on pèse.

La température de l'électrolyte est de 70° environ ; on emploie une densité de courant telle qu'il se dépose 0,1 gr. seulement d'oxyde en trois heures.

D'après Heidenreich, ce procédé offre deux inconvénients ; d'abord l'opération est très longue, si l'on veut être assuré du dépôt complet du molybdène, ensuite il y a toujours une perte par volatilisation, au moment de la transformation du sesquioxyde de molybdène en anhydride molybdique.

OR. — Poids déposé par 1 coulomb $p_M = \frac{Au^2}{6 \times 96435} = 0,678$ mgr. ; par Ampère-heure $P_M = 2,441$ gr. ; *bains* : Cyanure double d'or et de potassium (Fischer) ; solution d'oxalate d'or dans un excès de cyanure potassique ; $D = 0,3$ à 0,8 amp. ; $t = 50^\circ$. $\#$

On peut aussi précipiter l'or d'une solution de sulfure double d'or et de sodium avec $D = 0,15$ à 0,30 amp.

Lorsque la précipitation est complète, on décante rapidement le liquide électrolytique, on lave le dépôt d'abord avec de l'eau, puis avec de l'alcool pour enlever les dernières traces d'humidité et on porte à l'étuve ; on pèse ensuite le résidu ainsi desséché.

Ce système de lavage et de séchage est appliqué, du reste, à la plupart des dosages électrolytiques dans lesquels le dépôt métallique est adhérent.

Comme après la pesée, l'or doit être retiré de l'électrode, au moyen de

l'eau régale, pour ne pas détériorer la capsule de platine qui constitue l'électrode négative, on en recouvre la paroi intérieure d'une couche suffisamment épaisse de cuivre ou argent.

ÉTAIN. — Sels au minimum : $p_m = \frac{Sn}{2 \times 96435} = 0,611 \text{ mgr.}$; $P_m = 2,2 \text{ gr.}$
 sels au maximum : $p_M = \frac{Sn}{4 \times 96435} = 0,306 \text{ mgr.}$; $P_M = 1,1 \text{ gr.}$

Bains : Solutions acidulées par HCl (Fischer); ou solution d'oxalate double d'étain et d'ammonium (Classen); ou encore solution de sulfure double d'étain et d'ammonium.

Il ne faut pas être tenté, dans ces derniers cas, de remplacer l'oxalate ou le sulfure ammonique par les sels correspondants de sodium ou de potassium, on n'obtiendrait qu'un dépôt partiel dans les solutions diluées, et aucun dépôt dans les solutions concentrées; de même, l'électrolyse se complique de la formation, au pôle positif, d'un sel basique, lorsqu'on remplace l'oxalate ammonique par l'oxalate potassique.

Lorsqu'on opère sur une liqueur acide, il ne faut pas interrompre le courant pendant le lavage du dépôt; cette précaution n'est pas indispensable lorsque l'électrolyte est formé d'un oxalate.

La solution oxalique est ainsi formée : on ajoute à la solution oxalique d'étain, autant que possible exempte d'acide, une solution d'oxalate d'ammonium; on chauffe pendant quelques minutes et on additionne le tout de quelques grammes d'oxalate d'ammonium.

La liqueur électrolytique est maintenue chaude pendant toute la durée du passage du courant.

Pour former la solution de sulfure double d'étain et d'ammonium, on additionne la solution stanneuse, après l'avoir neutralisée par l'ammoniaque d'une quantité suffisante de sulfhydrate d'ammoniaque pour former un sulfosel double.

Parfois, en même temps que le dépôt d'étain, il se forme lorsqu'on opère sur un sulfosel, une petite quantité de soufre, assez adhérent, mais qu'il est facile d'enlever cependant par le frottement, après l'avoir humecté avec un peu d'alcool.

En général, la densité du courant qui traverse la liqueur oxalique lorsque cette dernière est neutre est de 0,2 à 0,6 ampère, différence de potentiel $E = 2,7$ à $3,8$ volts (Heidenreich); elle peut atteindre 1 et même 1,5 ampère.

Classen substitue l'acide acétique à l'acide oxalique et obtient de très bons résultats.

Dans la solution de sulfure double d'étain et d'ammonium, la densité de courant peut être portée à 2 ampères.

C. Engels a obtenu de bons résultats en opérant sur un électrolyte ainsi formé : solution de 0,5 à 1,2 gr. de chlorure double et d'étain et d'ammonium, à laquelle on ajoute quelques centimètres cubes d'acide oxalique 0,3 à 0,5 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine, 2 gr. d'acétate de sodium et d'acide tartrique, le tout faisant 150 cm³; $D = 1$ ampère; $E = 4$ à 5 volts; $t = 60^\circ$ à 70° .

ANTIMOINE. — Poids déposés : $p = \frac{Sb}{3 \times 96435} = 0,415 \text{ mgr.}$; $P = 1,494 \text{ gr.}$

Ce métal peut être précipité de son trichlorure ; suivant la concentration de l'électrolyte, le dépôt présente une couleur variant entre le brun foncé et le gris clair, mais il n'est pas adhérent.

La précipitation de l'antimoine est facilitée par l'addition d'oxalate potassique à la solution de trichlorure, le dépôt toutefois manque encore d'adhérence ; il se dissout difficilement dans l'acide nitrique surtout lorsque ce dernier est additionné d'un peu d'acide chlorhydrique.

On n'obtient un résultat réellement bon qu'avec des solutions de sulfosels, sulfure double d'antimoine et d'ammonium, la densité du courant n'excédant pas $\frac{1}{5}$ d'ampère.

Comme pour l'étain, avec un électrolyte à base de sulfosels, il se dépose du soufre, en même temps que l'antimoine, qu'on élimine à la manière indiquée par le paragraphe précédent.

A cause de l'odeur désagréable du sulfhydrate d'ammoniaque, on remplace quelquefois ce sel par un monosulfure de sodium ou de potassium, pour former un sulfure double d'antimoine et de sodium ou de potassium ; la précipitation se fait aussi bien avec un monosulfure alcalin qu'avec le sulfhydrate d'ammoniaque, à la condition qu'on évite la présence, dans la liqueur de polysulfures, sans cela la précipitation de l'antimoine ne serait pas complète.

Afin d'éviter toute cause d'erreur, on se sert, pour faire disparaître toute traces de polysulfures dans l'électrolyte, d'une réaction indiquée par Classen, et qui consiste à verser dans la liqueur du bioxyde d'hydrogène (eau oxygénée).

Le bioxyde d'hydrogène, oxydant très énergique a pour effet de transformer en sulfate les polysulfures et même les monosulfures sans formation de soufre. Au fur et à mesure que l'on verse du bioxyde d'hydrogène dans une liqueur contenant des polysulfures mélangés à des monosulfures la solution, de foncée qu'elle était, devient absolument incolore, sans dépôt de soufre.

Mais, comme pour être certain de la complète élimination des polysulfures, on ajoute un excès de réactif, une partie des monosulfures est transformée en sulfate, de telle sorte qu'il peut se produire en même temps que la clarification de la liqueur un dépôt de sulfure d'antimoine ; ce précipité est facilement redissous par l'adjonction de quelques gouttes de monosulfure sodique de préférence.

On emploie pour les électrolytes formés de sulfure double d'antimoine et de sodium un courant de $D = 0,2$ à $0,5$ ampère ; l'opération pour être complète dure de dix à douze heures ; en général on opère sur 200 centilitres de liquide et à une dilution correspondant à 1 gramme au maximum, d'antimoine par litre.

Les dépôts d'antimoine sont lavés à l'eau sans interruption du courant, puis à l'alcool après interruption, enfin portés à l'étude à 80° - 90° et pesés.

On les détache des électrodes, en immergeant celles-ci dans de l'acide azotique, étendu et chaud, additionné d'acide tartrique.

Vortmann a proposé de doser l'antimoine à l'état d'amalgame ; c'est sur un sulfosel qu'on opère dans ce cas. Cette méthode présente l'avantage de précipiter l'antimoine absolument exempt d'étain et se prête très bien par conséquent à la séparation de ces deux métaux.

ARSENIC. — Poids précipités : $p = \frac{\text{As}}{3 \times 96435} = 0,259$ mgr. ; $P = 0,932$ gr. Selon Fischer, on ne peut doser par l'électrolyse, l'arsenic, qu'il soit en solution neutre ou oxalique, aussi bien qu'en solution acidulée par l'acide chlorhydrique.

En solution neutre ou oxalique une partie du métal se précipite de la solution à l'état métallique par réduction locale, c'est-à-dire sans se déposer sur la cathode ; en présence de l'acide chlorhydrique, il se passe un autre phénomène qui rend impossible l'emploi de cet acide ; la majeure partie de l'arsenic se dégageant à l'état d'hydrogène arsenié.

Classen a opéré le dosage de l'arsenic après l'avoir transformé en trisulfure, ou en arsenite double de magnésium ou d'ammonium.

Deuxième classe.

CUIVRE. — Poids déposés : Sels au minimum :

$$p_m = \frac{\text{Cu}^2}{2 \times 96435} = 0,655 \text{ mgr. } P_m = 2,36 \text{ gr.}$$

Sels au maximum :

$$p_m = \frac{\text{Cu}}{2 \times 96435} = 0,328 \text{ mgr. } P_m = 1,18 \text{ gr.}$$

Les principaux électrolytes généralement employés pour la précipitation du cuivre sont des solutions de nitrate, sulfate ou de chlorure cuivriques additionnées d'un excès d'oxalate ammonique ; ou les mêmes solutions renfermant des quantités d'acides libres, sulfurique, nitrique, acétique, chlorhydrique.

Lorsqu'on emploie la solution d'un sel cuivrique, mélangé avec de l'oxalate d'ammoniaque, la densité du courant doit être très faible ; elle ne doit pas dépasser $\frac{2}{100}$ d'ampère, si l'on ne veut éviter un dépôt spongieux qui enlèverait toute certitude au dosage ; on dépose environ 0,2 gr. de cuivre et l'opération dure douze heures, lorsqu'on opère à froid ; quatre à cinq heures, lorsque la température de l'électrolyte est portée à 70°.

Pour s'assurer de la précipitation complète du cuivre on emploie, comme réactif, du ferrocyanure de potassium récemment préparé.

L'analyse électrolytique du cuivre s'opère aisément avec une solution de sulfate de cuivre mélangé à de l'acide libre, sulfurique ou azotique.

La densité du courant peut être portée, avec l'un ou l'autre de ces deux acides, à 1 ampère.

Avec l'acide sulfurique libre, l'opération offre plus de garantie qu'avec l'acide azotique ; dans le cas de ce dernier acide, il faut éviter, dans la solution électrolytique la présence de chlorure,

Lorsque l'électrolyte est une solution de chlorure de cuivre, on peut opérer avec une petite quantité d'acide chlorhydrique libre, en ayant soin d'additionner la solution d'un peu de chlorure d'ammonium, de chlorure de sodium ou d'acétate de sodium.

Le principal inconvénient, lorsqu'on opère avec des acides libres, c'est que le lavage du cuivre déposé doit se faire sans interrompre le courant ; cette observation a son importance lorsque la solution renferme plusieurs métaux dont on doit obtenir successivement la précipitation, en commençant par celle du cuivre.

La dilution de l'électrolyte, augmentant à la suite de plusieurs lavages, pourra devenir trop grande pour la suite des opérations.

PLOMB. — Poids déposés :

$$p = \frac{Pb}{2 \times 96435} = 1,07 \text{ mgr. ; } P = 3,85 \text{ gr.}$$

Le dosage électrolytique du plomb est assez délicat et les causes d'erreur sont nombreuses, aussi Classen ne le recommande-t-il pas.

Voici comment le plomb se comporte à la précipitation suivant l'électrolyte employé.

Dans une solution neutre, le plomb se dépose partie au pôle négatif à l'état métallique, partie au pôle positif, à l'état de bioxyde ; si cependant la solution neutre renferme, outre un sel de plomb, un composé facilement oxydable, le plomb pourra complètement se précipiter à l'état métallique.

Dans une solution alcaline, le plomb se précipite au pôle négatif sous la forme de métal ; pendant la précipitation, il se dépose bien du peroxyde au pôle positif, mais qui ne tarde pas à se redissoudre.

Lorsque l'électrolyte est acide, solution de nitrate de plomb par exemple avec excès d'acide nitrique, le plomb se dépose à l'état de peroxyde, au pôle positif ; mais, pour que la précipitation sous cette forme soit complète, il faut que la proportion d'acide nitrique libre dans la liqueur soit d'au moins 10 p. 100 (Luckow). On peut alors déduire du poids du peroxyde obtenu celui du plomb cherché.

Lorsque le dépôt du peroxyde n'est pas considérable, son adhérence au pôle positif est assez grande pour pouvoir résister à un lavage à l'eau et à une dessiccation à 100° avant la pesée finale, quelle que soit du reste la forme de l'électrode ; lorsqu'au contraire la quantité de peroxyde déposé dépasse une certaine limite, l'adhérence diminuant, il est préférable de se servir comme anode d'une capsule de platine ; dans ce cas, pendant le lavage on doit maintenir le passage du courant à travers la solution.

La densité du courant à l'anode en opérant à chaud peut varier considérablement ; 0,05 à 0,5 ampère suivant la quantité d'acide azotique libre.

May, sans donner la préférence à une forme d'électrode plutôt qu'à une autre, transforme le bioxyde de plomb PbO_2 , en protoxyde PbO et c'est sous cette forme qu'il opère la pesée : il transvase la partie du bioxyde détachée de l'électrode dans un vase renfermant une petite quantité d'eau il filtre ensuite et calcine le précipité, filtre à part, afin de transformer PbO_2 en PbO et il détermine le poids de ce dernier ; quant à la partie de PbO_2 qui reste adhérente à l'électrode négative, elle est également transformée en PbO , en chauffant au rouge l'électrode.

Selon Parodi, le plomb peut se doser électrolytiquement lorsqu'il se trouve en solution alcaline à l'état de tartrate, en présence d'acétate de potasse.

Nous croyons que le meilleur électrolyte pour ce dosage serait une solution plombique, contenant un excès d'oxalate d'ammoniaque ; la solution doit être chauffée pendant la précipitation ; la densité du courant ne doit pas excéder 2 centièmes d'ampère.

Le dépôt de plomb, au pôle négatif, est très adhérent ; il a l'aspect caractéristique de ce métal ; mais il s'oxyde très aisément pendant les lavages à l'eau et à l'alcool ; aussi les résultats obtenus sont toujours un peu forts.

ARGENT. — Poids déposés :

$$p = \frac{\text{Ag}}{96\,435} = 1,419 \text{ mgr. ; } P = 4,03 \text{ gr.}$$

Le dosage électrolytique de l'argent s'effectue souvent en solutions cyaniques ; chlorure d'argent et de potassium, et plus rarement oxalate d'argent dissous dans le cyanure potassique.

On obtient avec ces électrolytes un dépôt compact très adhérent ; la densité du courant ne doit pas dépasser 3 à 4 centièmes d'ampère, suivant certains auteurs ; on peut aller jusqu'à $\frac{1}{10}$ d'ampère suivant d'autres.

Lorsque la précipitation est terminée, on lave rapidement le dépôt à l'eau, à l'alcool concentré, puis à l'éther absolu et l'on dessèche à 100° avant de peser.

Luckow précipite l'argent d'une solution de nitrate ; l'argent se précipite sur la cathode à l'état métallique, tandis qu'il se forme à l'anode des aiguilles noires de peroxyde d'argent qui ne tarde pas à disparaître sous l'action du courant ; finalement tout l'argent se retrouve sur la cathode sous la forme de métal qu'on lave, sèche et pèse, comme nous l'avons indiqué plus haut.

Luckow opère aussi sur une solution de nitrate d'argent renfermant 8 à 10 p. 100 d'acide nitrique libre et il prévient la formation du peroxyde d'argent au pôle positif en additionnant la liqueur d'un peu de glycérine, de sucre, de lait ou d'acide tartrique.

Fresenius et Bergmann se sont servis également comme électrolyte, d'une solution de nitrate d'argent renfermant 10 p. 100 d'acide nitrique libre ; la densité du courant qu'ils employaient variait entre $\frac{2}{10}$ et $\frac{3}{10}$ d'ampère.

PALLADIUM. — Poids déposés : Sels au minimum.

$$p_m = \frac{\text{Pd}}{2 \times 96\,435} = 0,552 \text{ mgr. ; } P_m = 1,99 \text{ gr.}$$

Sels au maximum :

$$p_M = 0,276 \text{ mgr ; } P_M = 0,995 \text{ gr.}$$

Le dépôt électrolytique du palladium s'opère dans les mêmes conditions que celui du platine.

Suivant Smith et Keller, le dépôt de palladium serait très adhérent avec un faible courant ; Classen indique une densité de courant de 0,05 amp. comme maximum.

L'électrolyte employé de préférence pour le palladium est un chlorure double de palladium et d'ammonium $\text{PdCl}_2 \cdot 2 (\text{AzH}_4\text{Cl})$.

Joly et Leidié ont adopté une densité du courant supérieure à celle qu'indique Classen, et égale à 0,1 amp. ; ils opéraient à une température de 50° environ.

RUTHÉNIUM. — Poids déposés : $p = 0,524$ mgr. ; $P = 1,89$ gr. Précipité par E.-F. Smith et B. Harris d'une solution de chlorure double de potassium et de ruthénium additionnée d'une petite quantité d'acétate ou de biphosphate de sodium.

L'électrolyte doit renfermer de 1 gramme à 1,5 gr. de ruthénium par litre ; on opère sur 50 centimètres cubes environ de la solution avec une densité de courant pouvant varier entre 0,01 et 0,05 amp. ; le dépôt est noir, assez adhérent pour assurer un bon dosage.

Dans une liqueur phosphorique et en opérant avec les mêmes densités de courant le dépôt présente l'aspect métallique et les résultats qu'on obtient sont plus rigoureux.

RHODIUM. — Poids déposés : $p = 0,534$ mgr. ; $P = 1,93$ gr. Suivant Smith, le rhodium se précipiterait bien des solutions phosphoriques. Joly et Leidié donnent la préférence aux chlorures doublés de rhodium et de potassium acidifiés par l'acide chlorhydrique ; la quantité de métal par litre d'électrolyte ne doit pas dépasser 4 grammes ; la densité du courant est de 0,05 amp., au début de l'opération, alors que la température est portée à 50°, pour atteindre 0,1 amp., vers la fin de l'expérience et à la température ordinaire.

On peut aussi opérer en liqueur acidulée par l'acide sulfurique ; mais ; avec un tel électrolyte, il faut effectuer le dépôt très lentement pour lui assurer une adhérence suffisante.

MERCURE. — Poids déposés : Sels au minimum.

$$p_m = \frac{\text{Hg}}{2 \times 96\,435} = 2,074 \text{ mgr. ; } P_m = 7,466 \text{ gr.}$$

Sels au maximum :

$$p_M = \frac{\text{Hg}^2}{2 \times 96\,435} = 1,037 \text{ mgr. ; } P_M = 3,733 \text{ gr.}$$

Ce métal se précipite sans difficulté des solutions mercuriques faiblement acidulées (Classen) ; il se forme sur l'électrode négative, constituée pour ce dosage d'une capsule de platine, à l'état de gouttes qui adhèrent suffisamment à la cathode pour pouvoir subir un lavage et un séchage avant la pesée ; le lavage s'opère sans interrompre le courant d'abord à l'eau, ensuite à l'alcool, finalement à l'éther absolu.

La densité du courant varie entre $\frac{2}{10}$ et $\frac{5}{10}$ d'ampère.

On peut aussi retirer le mercure par l'électrolyse de ses combinaisons insolubles ; on met pour cela les composés mercuriques en suspension dans une solution d'eau acidulée ou de chlorure de sodium au dixième.

Il se dépose de la même manière que des solutions mercuriques solubles.

CADMIUM. — Poids déposés :

$$p = \frac{\text{Cd}}{2 \times 96\,435} = 0,58 \text{ mgr. ; } P = 2,09 \text{ gr.}$$

On précipite facilement le cadmium de ses solutions neutres de chlorure, sulfate ou nitrate (Fischer) ou mieux des mêmes solutions additionnées d'un excès d'acétate de soude (Smith et Luckow).

Eliesberg ajoute en même temps que l'acétate de soude, quelques gouttes d'acide acétique et emploie un courant d'une densité de $\frac{6}{100}$ d'ampère.

Lorsqu'on traite le sulfate neutre de cadmium, il faut veiller à ce que la proportion d'acide sulfurique devenu libre par l'électrolyse n'excède pas 1,5 à 2 p. 100.

Beilstein et Jawein neutralisent par la potasse la solution neutre de nitrate de cadmium et ajoute ensuite à la liqueur du cyanure de potassium jusqu'à ce que le précipité soit complètement redissous.

La solution de cadmium finalement obtenue doit contenir 0,25 gr. environ de métal par 100 centimètres cubes.

Les solutions d'oxalate double de cadmium et d'ammoniaque, ou de préférence d'oxalate double de cadmium et de sodium se prêtent bien au dosage électrolytique de ce métal ; on opère en général à chaud sur 200 centimètres cubes de solution et avec un courant d'une densité égale à 2 centièmes d'ampère.

BISMUTH. — Poids déposés :

$$p = \frac{\text{Bi}}{3 \times 96\,435} = 0,718 \text{ mgr. ; } P = 2,585 \text{ gr.}$$

Thomas et Smith précipitent le bismuth d'une solution de sulfate légèrement acidulée par de l'acide sulfurique.

Il vaut mieux employer pour le dosage électrolytique du bismuth une solution bismuthique additionnée d'un excès d'oxalate d'ammoniaque ; on opère à froid avec un courant d'une densité n'excédant pas un centième d'ampère ; pendant l'opération il se forme au pôle positif un peu de peroxyde qui disparaît rapidement.

Le dépôt de bismuth étant en général peu adhérent, on emploie de préférence, comme électrode négative, une capsule de platine et l'on prend soin de recueillir sur un filtre les petites parcelles de bismuth qui peuvent se détacher des parois de la capsule, afin de les peser à part.

THALLIUM. — Poids déposés :

$$p = 2,115 \text{ mgr. ; } P = 7,614 \text{ gr.}$$

Ce métal se précipite à l'anode des solutions renfermant de l'acide azotique libre, sous forme de sesquioxyde, que l'on réduit par calcination en protoxyde Tl_2O , avant la pesée ; mais nous devons dire que, comme pour le plomb, cette méthode donne des résultats incertains.

Troisième classe.

FER. — Poids déposé : Sels au minimum :

$$p_m = \frac{\text{Fe}}{2 \times 96\,435} = 0,29 \text{ mgr. } P = 1,044 \text{ gr. ;}$$

Sels au maximum :

$$p_M = \frac{\text{Fe}^2}{3 \times 96\,435} = 0,193 \text{ mgr. } P_M = 0,695 \text{ gr.}$$

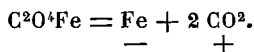
Plusieurs électrolytes ont été employés pour la précipitation du fer : solutions de sels ferreux ou ferriques mélangées avec l'oxalate de potasse ou d'ammoniaque (Classen) ; liqueur citro-alcaline (E. Smith) ; solution tartro-ammoniacale (E. Smith et Mühr) ; fluorure double de fer et d'ammonium (Luckow) ; mais, de tous ces procédés, c'est celui qui est basé sur l'électrolyse des solutions oxalo-ammoniques qui donne les meilleurs résultats.

Oxalates doubles potassiques ou ammoniacaux, ferreux ou ferriques.
— La méthode où l'on opère en liqueur oxalique a été d'abord signalée par Parodi et Mascazzini, vers 1878, puis étudiée et recommandée par Classen et Reiss.

Si l'on ajoute à une solution d'un sel ferreux, sulfate de fer par exemple, SO^4Fe , de l'oxalate de potassium ou d'ammonium, il se produit d'abord un précipité jaune rougeâtre d'oxalate de protoxyde de fer, $\text{C}^2\text{O}^4\text{Fe}$, qui se dissout dans un excès de réactif, par la formation d'un oxalate double de fer et de potassium, $\text{C}^2\text{O}^4\text{Fe}$, $\text{C}^2\text{O}^4\text{K}^2$, ou de fer et d'ammonium $\text{C}^2\text{O}^4\text{Fe}$, $\text{C}^2\text{O}^4(\text{AzH}^3)^2$.

Les sels de fer au maximum, traités par les mêmes oxalates ne donnent pas de précipité ; mais il se forme au sein de la solution un oxalate double ferrique dont la présence est indiquée pour la teinte verdâtre que prend la solution.

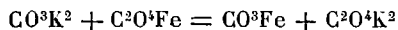
Soumis à l'influence du courant, l'oxalate double ferreux se décompose en fer qui se dépose sur la cathode en acide carbonique qui se dégage à l'anode ;



Le dépôt de fer est d'une couleur gris d'acier ; il adhère fortement à l'électrode ; il est très compact et peut se conserver intact pendant plusieurs jours. Avant de le peser, on le lave plusieurs fois à l'eau froide et à l'alcool et on le porte à l'étuve où il est desséché à une température de 70° à 90°.

Lorsqu'on prend, comme électrolyte, l'oxalate ferreux potassique, l'acide carbonique qui se dégage à l'anode se combine avec la potasse devenue libre par la décomposition de certaines quantités d'oxalate potassique, décomposition qui accompagne toujours celles de l'oxalate de fer.

Entre le carbonate de potasse ainsi formé et l'oxalate de fer qui n'a pas encore subi l'influence du courant il se produit une réaction dont le résultat est la précipitation d'un carbonate de fer,



qui échappe à l'électrolyte; d'où il résulte une cause d'erreur dans le résultat final.

On n'a pas cet inconvénient lorsqu'on opère sur l'oxalate ferreux ammoniacal, ou si l'on ajoute à l'oxalate double de fer et de potassium un excès d'oxalate d'ammoniaque.

Les oxalates ferriques sous l'influence du courant se transforment en oxalates ferreux et ce fer se dépose immédiatement après cette transformation; il résulte de ce fait que l'on peut opérer la précipitation du fer aussi bien des sels ferreux que des sels ferriques; dans les deux cas le dépôt s'opère complètement; seule la durée de l'opération varie, pour une quantité de fer donnée, suivant que le métal est au maximum ou au minimum.

L'électrolyte ne doit pas contenir d'acide chlorhydrique libre; aussi, avant toute opération, prend-on la précaution d'éliminer cet acide au bain-marie; l'acide sulfurique libre est saturé par de l'ammoniaque, la présence dans la solution du sulfate d'ammoniaque, qui en résulte, ne nuit en aucune façon à l'analyse; on doit éliminer avec soin toutes les traces de nitrates en évaporant la solution à siccité en présence d'un excès d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique.

Classen emploie comme électrolyte, une solution renfermant 1 gramme de fer à l'état de sel et 6 à 8 grammes d'oxalate d'ammoniaque; le tout amené au volume de 100 à 150 centimètres cubes.

La température de l'électrolyte n'a d'influence ni sur la qualité du dépôt ni sur l'exactitude du dosage; seuls, la densité du courant qu'on peut appliquer, et par suite le voltage aux électrodes, changent avec la température.

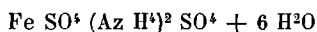
Voici les chiffres trouvés par Classen.

Première expérience : température 20 à 40°; densité de courant 1 à 1,5 ampères; différence de potentiel aux électrodes 3,6 à 4,3 volts;

Deuxième expérience : température 40 à 65°; densité 0,5 à 1 ampère; voltage 2,4 à 3,5 volts.

On doit également à Classen des observations très intéressantes concernant la durée de l'opération en fonction du poids du métal précipité et de la densité du courant.

C'est ainsi que ce physicien dans une troisième expérience précipita 0,358 gr. de fer, d'une solution renfermant 2,5 gr. de sel de Mohr



et 6 à 8 grammes d'oxalate d'ammoniaque, en appliquant à l'électrolyte des courants de densité variant entre 0,5 et 1,5 ampère, pendant un temps oscillant entre deux heures et demie et trois heures et demi.

En opérant, dans une autre expérience, sur une solution contenant 2,8 gr. d'oxalate double ferri-potassique ($\text{Fe}^2 (\text{C}^2 \text{O}^4)^2$), 3 K² ($\text{C}^2 \text{O}^4$) + 6 ($\text{H}^2 \text{O}$) et 6 à 7 grammes d'oxalate d'ammoniaque, Classen précipita 0,32 gr. de fer, en un temps variant entre trois et six heures; la densité du courant oscillant entre 0,5 et 1,7 ampère.

Pour s'assurer si la précipitation du fer est complète, on préleve une petite quantité d'électrolyte, que l'on peroxyde et à laquelle on ajoute un excès

d'acide chlorhydrique ; le sulfocyanure de potassium ne doit avoir aucun effet sur cette liqueur ; la moindre trace de fer qui y serait restée se décolorerait par une coloration rouge.

Solution citro-alkaline. — E. Smith emploie comme électrolyte 150 centimètres cubes d'une solution contenant : 0,03 gr. de fer à l'état de sel ferreux 2 grammes de citrate de soude et un peu d'acide citrique libre.

Densité de courant, 1,1 ampère ; durée de l'expérience, quatre heures.

La précipitation du fer est complète.

Liqueur tartro-ammoniacale. — Employée par E. Smith et Mühr, comme électrolyte, avec une densité de courant de 0,3 ampère.

Le dépôt de fer renferme quelques proportions de carbone ; afin d'avoir un résultat rigoureux, on le fait dissoudre dans l'acide sulfurique et le fer est dosé par le permanganate de potasse.

Solution citrique. — Heidenreich fait un mélange de 0,3 gr. à 0,54 gr. de sel de Mohr, sulfate double de fer et d'ammonium $\text{Fe SO}_4 (\text{Az H}^3)^2 \text{SO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$; 5 grammes citrate de soude ; 0, 2 gr. acide citrique, qu'il dissout dans 150 centimètres cubes.

L'électrolyse s'opère à la température ordinaire, densité de courant 0,6 à 1 ampère ; différence de potentiel aux bornes 4,5 à 5,6 volts ; durée quatre à six heures.

Liqueur phosphorique. — Proposée par Moore ; à une solution d'un sel ferrique, chlorure ou sulfate, suffisamment acide, on ajoute une solution à 15 p. 100 d'acide phosphorique jusqu'à ce que la teinte jaune de la solution ferrique disparaisse, puis un excès de carbonate de soude jusqu'à ce que la liqueur devienne limpide.

L'électrolyse s'opère à 70°, avec une densité de courant de 1,9 ampère.

Moore a obtenu en une heure la précipitation de 0,75 gr. de fer ; la fin de l'opération est marquée par le sulfure d'ammonium qui ne doit donner aucun précipité.

Procédé de Drow. — L'électrolyte employé est une dissolution de sel de Mohr, acidulé par l'acide sulfurique ; on emploie comme anode une plaque de platine de grande surface et comme cathode du mercure en excès, disposé au fond du vase qui contient l'électrolyte.

Avec un courant de 2 ampères, Drow a pu déposer 10 grammes de fer en 10 ou 15 heures.

A ces méthodes on peut joindre celles de Luckow qui est basée sur l'électrolyse du fluorure double de fer et d'ammonium, et de Brand sur l'électrolyse de solutions ferreuses, mélangées à un pyrophosphate alcalin ; mais il faut reconnaître que la meilleure méthode est celle que nous avons décrite avec le plus de détails et qui a pour principe l'électrolyse des solutions oxalammoniques ferreuses ou ferriques.

NICKEL. — Poids déposés :

Sels au minimum :

$$p_m = \frac{\text{Ni}}{2 \times 96435} = 0,304 \text{ mgr.} ; P_m = 1,09 \text{ gr.} ;$$

Sels au maximum :

$$p_M = \frac{Ni^2}{6 \times 96435} = 0,203 \text{ mgr. ; } P = 0,73 \text{ gr.}$$

Les meilleurs électrolytes pour le dosage de ce métal sont le sulfate double de nickel et d'ammoniaque ou l'oxalate double ammoniacal ; on emploie aussi, mais moins avantageusement le chlorure de nickel ammoniacal.

Sulfate double de nickel et d'ammoniaque. — Recommandé pour la première fois, en 1862, par Becquerel pour le nickelage, il est signalé deux ans plus tard par Gibbs comme très propre au dosage électrolytique du nickel.

Plusieurs physiciens en font la base de leur méthode, en donnant des prescriptions diverses qu'il est intéressant de passer ici en revue.

Les usines de Mansfeld additionnent le sulfate double ammoniacal d'un excès d'ammoniaque (1872) ; Herpin (1875) reconnaît aussi qu'un excès d'ammoniaque donne une plus grande certitude aux procédés basés sur l'emploi de ce sulfate.

Fresenius et Bergmann opèrent de cette façon : leur électrolyte est formé d'une solution renfermant 0,5 gr. de nickel à l'état de sulfate, mélangé avec 5 à 6 grammes de sulfate d'ammoniaque, et 40 centimètres cubes d'ammoniaque de densité 0,9 ; le tout est porté à un volume égal à 150 centimètres cubes.

L'électrolyse s'opère à la température ordinaire, avec une densité de courant de 0,7 ampère.

On doit éviter la présence des chlorures et surtout des nitrates dans l'électrolyte.

Neumann donne les indications suivantes :

L'électrolyte est constitué d'une solution contenant 1 gramme de sulfate de nickel ; 5 à 10 grammes de sulfate d'ammoniaque ; 50 à 40 centimètres cubes d'ammoniaque. A froid, la densité de courant est de 0,5 à 1,5 ampère, la différence de potentiel aux électrodes : 2,8 à 3,3 v., et la précipitation n'est complète qu'au bout de deux heures.

A la température de 50 à 60° centigrades ; densité de courant : 1,5 ampère ; durée : une heure.

Le dépôt du nickel obtenu avec l'une de ces méthodes est brillant et très adhérent.

Sulfate de nickel acide. — Riche prend comme électrolyte une solution de sulfate de nickel, légèrement acidulée par l'acide sulfurique, en recommandant de ne pas ajouter un excès de cet acide sous peine d'empêcher la précipitation du métal.

Chlorure double de nickel et d'ammonium. — Contrairement aux idées généralement admises, suivant Ottel, le chlorure double ammoniacal donnerait d'assez bons résultats.

Ce physicien emploie une solution étendue à 150 centimètres cubes, contenant 1 gramme de chlorure de nickel, 2 à 4 grammes de chlorure d'ammonium et 20 à 40 centimètres cubes d'ammoniaque ; densité de courant : 0,5 ampère ; durée : 5 à 6 heures ; température, celle de l'atmosphère.

Oxalate double de nickel et d'ammonium. — Cette méthode, qui est préconisée par Classen et de Reiss, rappelle celle de la précipitation du fer.

Électrolyte, solution étendue à 125 centimètres cubes contenant 1 à 2 grammes de sulfate double de nickel et d'ammoniaque; densité de courant : 0,5 ampère, à la température de 70°; voltage variant entre 2,7 et 4,4 volts.

Solution carbonatée. — Foregger électrolyse une solution étendue à 150 centimètres cubes, contenant 1 gramme de sulfate de nickel, 15 à 20 grammes de carbonate d'ammonium; température : 50 à 60°; densité de courant : 1 à 1,5 ampère; différence de potentiel : 3,5 à 4 volts; durée de la précipitation : 1 heure et demie environ.

Liqueurs phosphoriques. — L'une d'elles est préconisée par Campbell et Andress; elle est formée d'une dissolution d'oxyde de nickel dans une solution de phosphate sodique contenant 3 grammes de ce sel, à laquelle on ajoute 30 centimètres cubes d'ammoniaque; densité du courant : 0,14 ampère; durée : 12 heures environ.

On emploie aussi une solution de sulfate de nickel mélangée à une solution saturée de pyrophosphate de soude, 25 centimètres cubes et le même volume d'ammoniaque concentrée; densité du courant : 0,3 à 0,8 ampère; durée : 9 à 16 heures.

Citons pour mémoire les recherches de Luckow, Wrighton, Ohl, Schweder, Smith et Mühr, sur l'électrolyse des sels de nickel mélangés avec des acétates, tartrates, ou citrates alcalins.

Mais nous devons dire que le nickel obtenu au sein d'un électrolyte constitué par ces composés organiques renferme toujours quelques proportions de carbone.

COBALT. — Poids déposés :

Sels au minimum :

$$p_m = \frac{\text{Co}}{2 \times 96\,435} = 0,304 \text{ mgr.}; P_m = 1,09 \text{ gr.}$$

Sels au maximum :

$$p^M = \frac{\text{Co}^2}{6 \times 96\,435} = 0,203 \text{ mgr.}; P_M = 0,73 \text{ gr.}$$

Toutes les méthodes que nous venons de décrire relativement au dosage du nickel s'appliquent également au cobalt.

Comme pour le nickel, Classen recommande l'électrolyse des solutions oxalo-ammoniques.

Lorsqu'on applique au cobalt le procédé que préconisent Fresenius et Bergmann, pour le nickel, et qui est basé sur l'électrolyse d'un sulfate double ammoniacal avec excès d'ammoniaque, on emploie un courant de 0,5 à 0,7 de densité et un voltage de 2,8 à 2,3 volts.

ZINC. — Poids déposés :

$$p = \frac{\text{Zn}}{2 \times 96\,435} = 0,338 \text{ mgr.}; P = 1,217 \text{ gr.}$$

Il existe un grand nombre de méthodes de dosage électrolytique du zinc ; quelle que soit celle qu'on emploie, le dépôt du métal adhère bien à la cathode, il se combine même superficiellement, suivant Riban, au platine qui constitue cette électrode, pour former un alliage ; aussi, lorsqu'après la pesée, on veut se débarrasser du dépôt de zinc et que, pour cela, on l'attaque par les divers acides sulfurique, chlorhydrique ou nitrique, on remarque que la surface de la cathode est recouverte d'une couche noire de platine très divisé, qui y adhère fortement et reste inattaquable.

Pour obvier à cet inconvénient, on se sert de préférence de cathode en platine cuivré, en argent ou en cuivre argenté.

Sulfate double de zinc et d'ammoniaque. — Cet électrolyte est recommandé par Riche ; on le prépare en faisant dissoudre une quantité de zinc dans de l'eau légèrement acide, correspondant à quelques décigrammes de métal, on sursature ensuite par l'ammoniaque l'acide libre et l'on ajoute 4 à 5 grammes de sulfate d'ammoniaque et 2 à 3 grammes d'acide sulfurique, le tout est étendu de 150 centimètres cubes.

Vers le milieu de l'électrolyse on rajoute à la solution électrolytique : 4 à 5 grammes de sulfate d'ammoniaque ; pour s'assurer de la fin de l'opération, on verse dans une petite partie de la liqueur quelques gouttes de ferrocyanure de potassium ; si le zinc est entièrement déposé, il ne se produit aucun précipité.

Sulfate de zinc additionné de sels organiques. — Parodi et Mascazzini emploient, comme électrolyte, une solution de sulfate de zinc, additionnée d'acétate de soude, avec un petit excès d'acide citrique.

Il faut, d'après Neumann, prendre la précaution, si l'on veut avoir un bon dépôt, de maintenir la liqueur acide pendant toute la durée de l'opération dont voici les données principales : électrolyte, solution de 1 gramme sulfate de zinc, 3 grammes acétate de soude, 2 à 3 grammes acide acétique ; température 50 à 60° centigrades ; densité de courant 0,5 ampère ; différence de potentiel 4,8 à 5,2 volts.

Lorsqu'on opère, à froid, la densité de courant ne doit pas être supérieure à 0,3 amp.

Vortmann électrolyse dans les conditions suivantes une liqueur à base tartré-potassique : solution de sulfate de zinc, additionnée de 5 à 6 grammes de tartrate de soude, et 2 grammes à 2,5 gr. de soude caustique ; température 17° ; densité de courant 0,4 à 0,7 amp.

Cyanure double de zinc et de potassium. — Recommandé par Beilstein et Jawein ; on additionne une solution contenant 1 gramme de sulfate de zinc d'abord d'une lessive de soude afin de neutraliser complètement l'acide qui peut se trouver libre ; on ajoute ensuite à la liqueur du cyanure de potassium en assez grande quantité pour précipiter le zinc à l'état de cyanure et le redissoudre en formant un cyanure double ; température 40° ; densité du courant 0,5 ampère ; voltage 5,8 volts ; durée deux heures à deux heures et demie.

On obtient aussi un bon dépôt en opérant à la température de 50° ; densité de courant 1 ampère ; voltage 5 volts ; durée une heure et demie à deux heures.

Solution oxalo-ammonique. — Employée de préférence par *Classen* ; on additionne une solution de sulfate de zinc de 4 grammes d'oxalate de potasse et d'une petite quantité d'oxalate d'ammoniaque ; le tout est porté à 120 centimètres cubes.

Température 50-60° centigrades ; densité de courant 0,5 à 1 ampère ; différence de potentiel 3,5 à 4,8 volts ; durée, environ deux heures.

Reinhart et *Ihle* remplacent l'oxalate d'ammoniaque par le sulfate d'ammoniaque, qu'ils n'ajoutent à la solution qu'après avoir additionné cette dernière d'une quantité suffisante d'oxalate de potasse pour précipiter le zinc à l'état d'oxalate et le redissoudre, en formant un oxalate double.

Solution lactique. — *Jordis* ajoute à la solution d'un sel neutre de zinc, sulfate, chlorure, ou azotate, du sulfate d'ammoniaque, du lactate d'ammoniaque et une petite quantité d'acide lactique libre.

Électrolyte, solution d'un sel neutre de zinc correspondant à 0,3 à 0,5 de métal, additionnée de 2 grammes sulfate d'ammoniaque, 5 à 7 grammes lactate d'ammoniaque, légèrement acidifiée par l'acide lactique, étendue à 150 centimètres cubes ; densité de courant 1 à 1,5 ampère ; durée une heure environ.

Zingate de soude. — On ajoute à 1 gramme de sulfate de zinc, de la soude caustique aussi pure que possible et surtout exempte de silicate, en quantité plus que suffisante pour que le zinc précipité à l'état d'oxyde se redissolve et qu'il y ait dans la liqueur une certaine quantité de soude caustique libre.

Densité de courant 0,5 à 1 ampère ; différence de potentiel 4 à 4,5 volts ; durée deux heures.

Ce procédé qui donne un dépôt très adhérent a été successivement préconisé par *Milliot* et *Kiliani*, *Vortmann* et *Foregger*.

Amalgame de zinc. — Le zinc est amalgamé au fur et à mesure de sa formation ; pour cela *Luckow* dispose un petit globule de mercure au fond d'une capsule de platine qu'il prend comme cathode, la quantité de mercure devant être égale à quatre à cinq fois le poids du zinc précipité.

Vortmann mélange au sel de zinc un sel de mercure renfermant une quantité de ce métal égale à quatre ou cinq fois le poids du zinc dissous, et quelques grammes d'oxalate d'ammoniaque ; densité de courant 0,6 à 0,8 ampère.

Le dépôt de zinc amalgamé adhère suffisamment pour supporter des lavages successifs à l'eau, à l'alcool et à l'éther ; on le sèche ensuite à froid avant de le peser.

MANGANÈSE. — Poids déposés : sels au minimum :

$$p = \frac{\text{Mn}}{2 \times 96\,435} = 0,285 \text{ mgr. ; } P_m = 1,026 \text{ gr.}$$

Sels au maximum :

$$p_M = \frac{\text{Mn}^2}{6 \times 96\,435} = 0,189 \text{ mgr. ; } P_M = 0,68 \text{ gr.}$$

Ce métal se précipite à l'anode à l'état d'hydrate de manganèse Mn O_2 ,

H²O ; cet hydrate est transformé par la calcination en oxyde salin Mn²O³ que l'on pèse ; on multiplie le poids obtenu par 0,7203 pour avoir le manganèse.

Dans certain procédé on transforme le bioxyde de manganèse déposé en sulfate de manganèse, que l'on pèse après calcination.

Le dépôt de bioxyde de manganèse adhère assez bien à l'électrode lorsqu'il se présente en petites quantités, aussi a-t-on soin d'opérer sur des liqueurs dans lesquelles les proportions de manganèse ne correspondent guère à plus de 0,04 gr. à 0,06 gr. de bioxyde.

Afin d'opérer le lavage du précipité sans risque d'en perdre, on prend comme anode une capsule de platine.

Les électrolytes employés le plus généralement sont constitués d'une solution d'un sel de manganèse pur légèrement acidulée par l'acide sulfurique (Riche) ou d'acide nitrique (Neumann), ou encore d'acide acétique (Classen).

On réussit très bien également à précipiter l'oxyde de manganèse d'une solution d'un sulfate double ammonique, mélangé à de l'acétate d'ammoniaque et de l'alun de chrome.

Liqueur sulfurique. — On opère à la température de 60° à 80° centigrades, et l'on précipite en trois ou quatre heures une quantité de bioxyde correspondant à 0,03 gr. de manganèse environ.

Cette méthode se prête bien aux dosages de très faibles quantités de manganèse ; Riche a obtenu des dépôts correspondant à 0,0001 gr. et même 0,00003 gr. de métal.

On vérifie la fin de l'opération par l'action sur la liqueur, du sulfhydrate d'ammoniaque, qui ne donne pas de précipité, lorsque tout le manganèse est entièrement déposé.

Liqueur azotique. — Recommandée par Neumann, elle est constituée ordinairement de : 0,3 gr. nitrate de manganèse, 2 grammes acide azotique ; température 50-60° ; densité de courant, 0,3 ampère ; différence de potentiel 3 à 3,5 volts ; durée deux heures.

Neumann emploie aussi le sulfate de manganèse comme électrolyte principal ; il en dissout 0,3 gr. avec addition de 2 grammes d'acide sulfurique ; température 60-70° ; densité du courant, 0,4 à 0,6 ampère ; différence de potentiel 4 volts ; durée quatre heures.

Liqueur acétique. — Classen répudie les acides fortes, en remarquant qu'on n'obtient rarement en leur présence une précipitation complète du manganèse ; il donne la préférence à une solution acétique, aux constantes suivantes ; 0,5 gr. de sulfate double de manganèse et d'ammoniaque Mn SO⁴ (Az H⁴)² SO⁴ + 6H² O renfermant 0,075 gr. de manganèse ; 25 centimètres cubes d'acide acétique ; volume de la solution 75 centimètres cubes ; température 60° ; densité de courant 0,3 amp. ; différence de potentiel 4,3 à 4,9 volts ; durée trois heures.

Solution chromo-acétique. — Carls Engels fait une solution étendue à 125 centimètres cubes d'un mélange de 1 à 2 grammes sel de manganèse, 10 grammes acétate d'ammoniaque, 1,5 gr. à 2 grammes alun de chrome ; température 80° ; densité de courant 0,5 à 1 ampère, différence de potentiel 2,8 à 4,1 volts ; durée une heure un quart.

Liqueur phosphorique. — Brand électrolyse une solution renfermant 0,3 gr. de sulfate de manganèse additionnée de pyrophosphate d'ammoniaque et d'ammoniaque libre.

Constantes électrolytiques : température 17° ; densité du courant, 0,3 ampère ; différence de potentiel 4 volts ; durée deux heures.

URANIUM. — Précipité, d'après Luckow et Smith, d'une solution d'acétate d'urane légèrement acidulée par l'acide acétique.

L'uranium se dépose sur la cathode qui est constituée d'une capsule en platine à l'état d'hydrate jaune, se transformant à la longue en hydrate noir de sesquioxyde ; cet hydrate étant peu adhérent, il faut avoir soin de filtrer la solution électrolytique et les eaux de lavage afin de recueillir les petites parcelles d'hydrate qui ont pu se détacher ; on sèche ensuite le filtre à part de la capsule de platine ; on pèse finalement l'oxyde U^3O^4 , et l'on déduit du poids trouvé la proportion d'uranium.

Le lavage doit se faire avec de l'eau bouillante acidulée avec de l'acide acétique.

La température pendant l'électrolyse doit être de 80° environ ; densité du courant 0,2 à 0,3 ampère.

Smith et Wallace ont vérifié cette méthode en opérant sur des solutions pouvant fournir 0,12 gr. environ d'oxyde d'uranium U^3O^4 et en ont constaté l'exactitude ; ils opéraient à 70°, avec une densité de courant de 0,5 ampère et une différence de potentiel de 3 volts ; durée de l'électrolyse, six heures.

ALUMINIUM. — Ne peut être précipité d'une liqueur acide par l'électrolyse, ni à l'état métallique, ni à l'état d'oxyde.

Suivant Classen, lorsqu'on électrolyse la solution d'un oxalate double d'aluminium et d'ammoniaque, sous l'influence du courant ce sel se transforme en carbonate d'ammoniaque et l'alumine précipite sous la forme d'un hydrate gélatineux, qu'on recueille sur un filtre et que l'on pèse à l'état d'alumine anhydre Al^2O^3 , après calcination.

URANIUM, CHROME ET GLUCINIUM. — Les oxalates doubles ammoniques de ces métaux se comportent, sous l'influence du courant, de la même manière que l'oxalate ammonique d'aluminium.

L'*uranium* se précipite à l'état d'oxyde comme l'aluminium.

L'oxalate ammonique du *chrome* se transforme, au passage du courant, en chromate d'ammoniaque ; on chasse par l'ébullition l'excès de carbonate d'ammoniaque qui se trouve dans la liqueur, et l'on dose l'acide chromique en le précipitant par l'acétate de plomb ou de baryum.

Le *glucinium* reste à l'état de glucine en dissolution dans la solution de carbonate d'ammoniaque.

Quatrième classe.

MAGNÉSIUM, BARYUM, STRONTIUM, CALCIUM. — Ces métaux ne sauraient être dosés par l'électrolyse de leurs sels à l'état dissous.

Si, en effet, on emploie une cathode en platine, ils attaquent l'eau au fur

et à mesure de leur mise en liberté pour former des hydrates correspondants ; avec une cathode en mercure, ils se comportent de même, ils ne forment pas un amalgame comme les métaux alcalins.

Cinquième classe.

AMMONIUM, POTASSIUM, SODIUM, LITHIUM. — On ne peut appliquer directement l'analyse électrolytique aux métaux de cette classe bien qu'ils puissent former un amalgame avec une cathode en mercure.

On arrive toutefois au dosage indirect de l'ammonium et du potassium en les précipitant d'abord de leur solution par un sel platinique, en formant un chloro-platinate de potassium ou d'ammonium.

Le précipité ainsi formé est recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool, puis redissous dans l'eau bouillante.

Soumise à l'électrolyse, cette nouvelle solution précipite du platine et l'on déduit du poids de ce métal la quantité cherchée de potassium ou de sodium.

Métaux non classés.

INDIUM. — Précipité de sa solution sulfurique, le dépôt métallique, de couleur blanc bleuâtre, adhère assez bien sur la cathode.

Il précipite également de ses solutions contenant des acides organiques, en formant un dépôt très adhérent avec un fort dégagement gazeux.

VANADIUM. — Lorsqu'on électrolyse une solution de sesquichlorure de vanadium, légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, il ne se forme pas de précipité ; mais la solution bleue de peroxyde de vanadium, Va^2O^3 , passe au vert puis au violet, et le peroxyde vanadique est alors complètement réduit à l'état de protoxyde VaO .

GALLIUM. — Se précipite, comme le zinc, de ses solutions alcalines.

SÉLÉNIUM (SEMI-MÉTALLOÏDE). — Ce métal se précipite complètement d'une solution acide ou alcaline ; mais la densité du courant doit être très faible, si l'on veut avoir un dépôt suffisamment adhérent ; il faut ajouter qu'il se dégage toujours un peu d'hydrogène silicié à l'électrode négative.

Le dosage électrolytique du sélénium, suivant E. Japing, s'effectuera avec plus d'exactitude, en mélangeant la solution séléniée avec le sel d'un autre métal, le cuivre par exemple ; ce métal, en se précipitant, provoque la formation d'un dépôt très adhérent de sélénium.

Lorsque le cuivre est en excès, la couleur est plus foncée que celle du cuivre pur ; à égalité de cuivre et de sélénium, l'alliage a la couleur de l'acier ; il faut éviter un excès de sélénium.

Par l'électrolyse d'un mélange d'un sel de sélénium et d'un sel de mercure, le sélénium précipite en même temps que ce métal pour former un amalgame.

SÉPARATION ET DOSAGE DES MÉTAUX A L'ÉTAT DE COMBINAISON

L'électrolyse est appliquée avec avantage à l'analyse des mélanges de plusieurs métaux à l'état de combinaison, d'alliages ou de sels dissous, concurremment avec les méthodes de séparation et de dosage, purement chimiques.

Le présent paragraphe est consacré aux exemples les plus intéressants qui touchent cette question et qu'on présentera en un ordre déterminé, comme pour le dosage des métaux à l'état isolé.

Mélange de métaux faisant partie de la première classe.

ÉTAIN, ACIDE PHOSPHORIQUE. — On précipite le phosphore sous forme de phosphate stanneux, et l'excès d'étain à l'état d'anhydride stannique, en attaquant par l'acide nitrique le composé stanno-phosphoré.

Le précipité ainsi obtenu est redissous dans un excès de sulfure d'ammonium et la liqueur étendue à 150 centimètres cubes ; on précipite de cette solution l'étain par l'électrolyse.

L'acide phosphorique qui reste en dissolution est dosé par la méthode chimique ordinaire, c'est-à-dire en le précipitant à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

ÉTAIN, ACIDE PHOSPHORIQUE, ACIDE SULFURIQUE. — La matière à analyser est finement pulvérisée ; on l'attaque ensuite par une solution concentrée de potasse caustique, légèrement bromée ; on évapore ensuite à siccité après avoir acidulé par l'acide chlorhydrique et l'on reprend avec de l'eau ; on ajoute à la solution 5 à 6 grammes d'acide oxalique et on étend à 150 centimètres cubes.

L'étain est précipité par l'électrolyse avec une densité de courant de 0,01 à 0,02 ampère ; l'acide phosphorique est dosé ensuite par la méthode chimique, et l'acide sulfurique dans la liqueur restante, à l'état de sulfate de baryte.

ÉTAIN-ANTIMOINE. — Les combinaisons de ces deux métaux sont dissoutes dans une solution concentrée de monosulfure de sodium mélangé de soude caustique ; avec cette condition expresse que le monosulfure de sodium soit très pur et exempt de polysulfure.

L'antimoine se précipite seul, par électrolyse des solutions ainsi formées, l'étain reste dissous : $D = 0,2$ ampère, pour $t = 18^\circ$; $D = 0,5$ ampère pour 50° - 60° .

La durée de l'opération est de 10 à 14 heures, dans le premier cas ; 3 à 4 dans le second.

Pour doser l'étain dans la solution débarrassée d'antimoine, on transforme le sulfure sodique en sulfure ammonique d'étain, en additionnant le liquide de 25 grammes de sulfate d'ammoniaque pur, exempt de fer, et en chauffant jusqu'à complet dégagement d'hydrogène sulfuré.

Lorsque la liqueur est refroidie, on additionne d'eau jusqu'à ce qu'elle

soit bien limpide et on électrolyse avec une densité de courant de 0,9 à 1 ampère, à une température de 50°.

ANTIMOINE, ARSENIC. — Classen et Ludwig obtiennent la séparation complète de ces deux métaux, en opérant sur un électrolyte, où l'arsenic se trouve à l'état d'acide arsénique, dans une solution concentrée de sulfure de sodium, avec addition d'alcali libre.

Pour être certain que la totalité de l'arsenic soit sous la forme d'acide arsénique, on chauffe la première solution des sels d'antimoine et d'arsenic avec de l'acide nitrique concentré ou de l'eau régale ; on élimine ensuite les acides libres par évaporation au bain-marie ; on ajoute au résidu 50 à 60 centimètres cubes d'une solution de sulfure de sodium de densité 1,22 à 1,25, puis 1 gramme environ de soude caustique NaOH en solution concentrée.

Par l'électrolyse, l'antimoine se précipite seul et l'arsenic reste dans la liqueur ; conditions de l'électrolyse : D = 0,5 à 1,5 ampère ; E = 0,8 à 1,6 volt ; $t = 20$ à 50° ; la durée d'une opération correspondant à 0,4 gramme d'antimoine est de 4 à 12 heures, suivant la densité de courant et la température.

On dose l'acide arsénique, resté en dissolution, en le précipitant par la liqueur magnésienne, à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

ÉTAIN, ANTIMOINE, ARSENIC. — On compte deux méthodes principales de séparation de ces métaux ; dans la première, qui est due à Classen et à Ludwig, on précipite dans l'ordre : antimoine, arsenic, étain ; dans la deuxième, recommandée par E. Fischer-Hufschmidt ; dans l'ordre : arsenic, antimoine, étain.

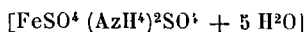
Première méthode. — On électrolyse une solution concentrée de sulfure et d'hydrate sodique, renfermant les trois métaux, l'arsenic s'y trouvant à l'état d'acide arsénique.

L'antimoine seul précipite. L'étain et l'arsenic qui restent dissous sont séparés par le procédé suivant : la solution est additionnée d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique étendus ; il se produit un précipité de sulfure d'étain que l'on redissout par oxydation, au moyen d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse.

L'arsenic est précipité dans cette nouvelle liqueur à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien ; l'étain est dosé ensuite par précipitation électrolytique à l'état de sulfure stanneux ammonique ; c'est-à-dire qu'il est précipité à l'état de sulfure stanneux, sel que l'on redissout dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque.

Deuxième méthode. — On oxyde à l'aide d'un mélange d'acide chlorhydrique concentré et de chlorate de potasse, les sulfures des trois métaux, arsenic, antimoine et étain.

L'excès d'acide libre est éliminé par évaporation au bain-marie ; on reprend le résidu par de l'acide chlorhydrique fumant, on le mélange avec 25 centimètres cubes d'une solution de chlorure ferrique Fe^2Cl^6 , ou mieux 25 grammes de sulfate double de fer et d'ammonium



et, par une nouvelle addition d'acide chlorhydrique fumant, on étend la solution ainsi formée à 150 centimètres cubes environ.

Le tout est disposé dans une cornue tubulée de 500 centimètres cubes à 600 centimètres cubes de capacité ; on fait passer à travers la solution chlorhydrique un courant continu d'acide chlorhydrique gazeux, une demi-heure encore après la saturation de la liqueur par cet acide.

On distille alors jusqu'à ce que la solution chlorhydrique soit réduite au quart environ, et on reçoit le produit de la distillation, où se trouve tout l'arsenic, dans un ballon tubulé, d'une capacité d'un litre contenant 500 centimètres cubes d'eau.

L'arsenic peut être dosé, soit par la méthode volumétrique, au moyen d'une solution d'iode après saturation par le carbonate de soude, soit par la précipitation à l'état de sulfure et la détermination du poids de ce sulfure ou le dosage de la quantité de soufre qu'il renferme.

On dose l'antimoine et l'étain qui se trouvent dans le résidu de la distillation ; on ajoute une quantité d'eau suffisante pour porter la solution de ces deux métaux à 150 centimètres cubes ; on précipite l'étain et l'antimoine à l'état de sulfure en faisant passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré ; on redissout le précipité dans un excès de sulfure sodique, et l'on opère la séparation des deux métaux comme il a été indiqué à la page 120.

PLATINE, IRIDIUM. — Lorsqu'on électrolyse une solution de sels de ces deux métaux avec un très faible courant : $D = 0,05$ ampère, $E = 1,2$ volt ; suivant Classen, le platine seul précipite sans conserver la moindre trace d'iridium.

OR, ARSENIC, MOLYBDÈNE, TUNGSTÈNE. — On peut aisément séparer l'or des trois derniers métaux, en électrolysant une solution de leurs sulfosels ou cyanures potassiques : $D = 0,2$ à $0,3$ ampère.

OR, PLATINE. — Lorsqu'une solution composée de sels cyanurés, d'or et de platine, est traversée par un courant dont la densité n'est pas supérieure à $D = 0,1$ ampère, l'or se précipite le premier.

OR, OSMIUM. — L'or se sépare également bien de l'osmium, dans une liqueur cyanurée, avec des courants de densité $0,2$ à $0,25$ ampère.

Mélange de métaux faisant partie de la première et de la deuxième classe.

PALLADIUM, IRIDIUM. — La séparation de ces deux métaux est basée sur le même principe que celle du platine d'avec l'iridium ; c'est-à-dire qu'un courant de faible densité précipite d'une solution acide le palladium avant l'iridium.

RUTHÉNIUM, IRIDIUM. — On électrolyse une solution renfermant $0,1$ gr. environ de ces deux métaux, à laquelle on a ajouté 10 centimètres cubes de phosphate bibasique de sodium, d'une densité de $1,056$, et 3 centimètres cubes d'acide phosphorique ; si la densité de courant n'excède pas $0,01$ ampère, seul le ruthénium se précipite ; cette méthode est due à E.-F. Smith et H.-B. Harris.

CUIVRE, ÉTAÏN. — On précipite ces deux métaux à l'état de sulfures que l'on mélange avec un excès de sulfure sodique; le sulfure stanno-sodique se redissout dans ce réactif, le sulfure de cuivre reste insoluble.

On précipite, par l'électrolyse, l'étain de la solution de son sulfosel alcalin; le cuivre est dosé ensuite après attaque de son sulfure par l'acide azotique et dissolution de l'azotate de cuivre ainsi formé.

CUIVRE, ANTIMOÏNE, ARSENIC. — La séparation électrolytique du cuivre d'avec les deux autres métaux réussit très bien en solution oxalique, à condition que la proportion d'antimoine et d'arsenic ne soit pas considérable.

Dans le cas contraire, on précipite d'abord les trois métaux par le sulfure sodique; seul, le sulfure de cuivre ne se dissout pas dans un excès de réactif; après séparation des autres sulfures par filtration et lavage, il est attaqué par l'acide nitrique, et le nitrate de cuivre alors formé est soumis à l'électrolyse.

CUIVRE, ARSENIC. — Lorsqu'on électrolyse diverses solutions de ces métaux, le cuivre seul précipite, l'arsenic reste dissous.

On additionne la solution cupro-arsenicale d'acide sulfurique avec un courant dont la force électromotrice n'excède pas 1,9 volt; le cuivre seul se dépose (Riban).

On obtient le même résultat, en ajoutant à la solution de cuivre et d'arsenic, dans laquelle l'arsenic se trouve à l'état d'acide arsénique, 30 centimètres cubes d'ammoniaque.

Smith précipite le cuivre, avec une densité de 0,25 ampère d'une solution renfermant l'arsenic à l'état d'arséniate ou d'arsénite alcalins, avec addition d'un excès de cyanure de potassium.

Procédé Loir. — On chasse l'arsenic en ajoutant à la solution cuprico-arsenicale 2 grammes de soufre et 10 centimètres cubes de brome; on chauffe pendant quelques minutes, puis on porte à l'ébullition pour chasser complètement l'arsenic; le cuivre est précipité ensuite par l'électrolyse.

CUIVRE, OR. — Smith et Mühr électrolysent des solutions étendues de sels de ces deux métaux, avec addition de 2 à 3 grammes de cyanure de potassium. Avec des densités de courant de 0,04 à 0,08 ampère, l'or seul se dépose.

ARGENT, ANTIMOÏNE, ARSENIC. — Dans une liqueur ammoniacale renfermant quelques grammes de sulfate d'ammoniaque, l'argent se précipite seul, à condition que l'antimoine et l'arsenic soient à l'état de sels au maximum et que la force électromotrice ne dépasse pas 1,7 à 1,8 volt (Freudenberg).

En liqueur cyanurée, la force électromotrice peut atteindre 2,3 à 2,4 volts.

ARGENT, ANTIMOÏNE, ÉTAÏN. — On fait digérer dans un excès d'une solution de monosulfures les sulfures de ces trois métaux; les sulfures antimonieux et stanneux se redissolvent dans l'excès de réactif; le sulfure d'argent, qui reste insoluble, en est séparé par filtration, puis redissous au moyen de l'acide azotique, à l'état d'azotate d'argent.

L'argent est précipité ensuite par l'électrolyse.

De même, l'antimoine et l'étain sont dosés par les méthodes connues.

ARGENT, PLATINE. — Dans une liqueur cyanurée; densité du courant, 0,1 ampère; différence de potentiel, 2,5 volt : l'argent seul se dépose.

ARGENT, TUNGSTÈNE, MOLYBDÈNE. — L'argent se dépose avant tous les autres métaux, dans une solution renfermant 1 p. 100 d'environ de cyanure de potassium; densité du courant, 0,07 ampère.

PLOMB, ARSENIC. — On n'obtient, dans une liqueur renfermant 20 p. 100 environ d'acide nitrique libre, le plomb à l'anode exempt d'arsenic que lorsque la proportion de ce dernier élément, dans la matière à analyser, n'excède pas 1 p. 100. Pour des proportions plus grandes la séparation devient très difficile, une partie du plomb se déposant à la cathode, souillé d'un peu d'arsenic.

PLOMB, ANTIMOINE. — Le mélange de ces deux métaux se rencontre fréquemment; on réussit bien à en faire la séparation par la méthode de Neumann et Nissenson, qui est une modification de la méthode Classen.

On dissout à chaud 2 grammes environ d'alliage dans 10 grammes d'acide tartrique, 4 centimètres cubes d'acide nitrique; la solution est portée ensuite à 250 centimètres cubes après addition de 4 centimètres cubes d'acide sulfurique.

Le plomb se précipite à l'état de sulfate de plomb que l'on sépare du reste de la liqueur par filtration.

On prélève 50 centimètres cubes sur le liquide qui contient tout l'antimoine et auquel on ajoute 50 centimètres cubes d'une solution saturée de monosulfure de sodium, après l'avoir rendue caustique; on précipite finalement l'antimoine par l'électrolyse.

MERCURE, ARSENIC. — Le mercure est séparé de l'arsenic, en solution nitrique, la différence du potentiel ne dépassant pas 1,7 à 1,8 volt.

On peut également appliquer à la séparation de ces deux métaux une méthode où l'on prend comme électrolyte une liqueur tartro-ammoniacale.

MERCURE, ÉTAÏN. — Dans une solution des sulfures sodiques de ces métaux, le mercure seul est précipité par l'électrolyse.

L'étain est ensuite dosé électrolytiquement après la transformation du sulfure sodique en sulfhydrate d'ammoniaque, avec excès de ce dernier sel.

MERCURE, ANTIMOINE, ÉTAÏN. — Lorsque les sulfures de ces trois métaux sont mis en présence de sulfhydrate d'ammoniaque, seuls des sulfures antimonieux et staneux se dissolvent dans un excès de réactif.

Le sulfure de mercure, séparé par filtration, est dissout par l'eau régale, puis transformé en cyanure double, d'où le mercure est précipité par électrolyse.

MERCURE, OR. — Même méthode que pour la séparation du mercure, argent.

MERCURE, PALLADIUM, PLATINE, OSMIUM, TUNGSTÈNE, MOLYBDÈNE. — Le mercure peut être séparé de ces divers autres métaux par l'électrolyse de solutions cyanurées renfermant un excès de cyanure potassique.

CADMIUM, TUNGSTÈNE, MOLYBDÈNE, OSMIUM. — Le cadmium se précipite seul dans une liqueur cyanurée, avec excès de cyanure potassique; densité du courant : 0,3 ampère, lorsque la solution renferme du tungstène et du molybdène; 0,25 lorsque le métal mélangé au cadmium est l'osmium.

Mélange de métaux faisant partie de la deuxième classe.

CUIVRE, PLOMB. — La séparation de ces deux métaux s'opère en solution acide avec excès d'acide azotique.

On conduit l'opération de deux manières : on porte l'électrolyte à une température de 70° et l'on fait passer le courant, le plomb se porte sur l'anode à l'état de bioxyde, le cuivre sur la cathode à l'état métallique.

Pour que cette séparation réussisse bien, il importe de choisir, comme anode, celle des deux électrodes qui a la plus grande surface, surtout si la proportion de plomb dans la liqueur est importante.

Classen a apporté, à ce procédé, une modification qui en assure l'exactitude; on amène la liqueur électrolytique additionnée de 20 centimètres cubes d'acide azotique ($d = 1,35$) à un volume de 75 centimètres cubes; on électrolyse à chaud pendant une heure environ avec une densité de courant de 1,5 à 1,7 ampère; pendant cette première période, la plus grande partie du plomb se dépose à l'anode sous forme de bioxyde, sans qu'il apparaisse du cuivre à la cathode.

On transvase la solution, on lave le dépôt de bioxyde que l'on pèse et l'on réunit les eaux de lavage à la première liqueur; et c'est dans cette nouvelle solution que l'on précipite le cuivre et le reste du plomb.

Pour cela, on neutralise le cuivre par l'ammoniaque jusqu'à obtenir une coloration bleu foncée; on acidule ensuite avec quelques centimètres cubes d'acide azotique, 5 au maximum, et l'on précipite par l'électrolyse, le cuivre à la cathode, le plomb restant à l'anode; la densité du courant, dans cette deuxième période, est de 1 à 1,2 ampère; lorsque le dépôt de cuivre n'excède pas 0,2 gr., il ne faut guère plus de trois à quatre heures à la température ordinaire, une heure seulement à la température de 60-70°.

CUIVRE, ARGENT. — Une solution acide d'un sel d'argent donne, par l'action de l'oxalate ammonique, un précipité d'oxalate d'argent, insoluble dans un excès de réactif.

Une solution cuivrique acidulée donne, au contraire, avec le même, un oxalate cupro-ammonique soluble.

Ces réactions serviront de bases à une première méthode de séparation du cuivre et de l'argent.

Le précipité d'oxalate d'argent est dissous dans un cyanure alcalin; et l'argent pourra être déposé dans cette nouvelle solution par l'électrolyse comme il a été décrit.

De même, on précipite électrolytiquement le cuivre de la solution d'oxalate cupro-ammonique.

Procédé électrolytique. — On peut aussi séparer l'argent du cuivre, sans faire intervenir de réactions chimiques, en se basant sur l'électrolyse seule.

On sait que, lorsque dans une solution se trouvent en présence plusieurs électrolytes, celui qui correspond à la plus faible chaleur de formation et qui, par suite, peut se décomposer avec la plus petite force électromotrice, subit le premier l'influence du courant (Loi de Sprague).

C'est cette loi qui sert de principe au procédé électrolytique.

Supposons une solution acide composée d'un mélange d'azotate d'argent et d'azotate de cuivre. La chaleur absorbée par la décomposition de la molécule électrolytique de nitrate d'argent AzO^3Ag est de 8,7 grandes calories seulement, et la force électromotrice minima de décomposition est de 0,4 volt environ; par contre, la chaleur absorbée par la décomposition du nitrate de cuivre $1/2 Cu (O^3Az)^2$ est de 27 calories, ce qui nécessite un courant de force électromotrice de décomposition de 1,2 volt au moins.

Il suffira donc de lancer, dans la solution des deux nitrates, un courant de densité assez forte pour que la différence de potentiel aux électrodes soit supérieure à 0,4 volt, et assez faible pour qu'elle soit un peu inférieure à 1,2 volt; l'argent seul se précipitera.

Suivant Neumann on se trouve dans de bonnes conditions pour précipiter l'argent, lorsque la densité de courant n'excède pas 0,1 ampère; lorsque tout l'argent est déposé, cette densité peut être portée à 1 ampère pour la précipitation du cuivre; avant cette dernière opération, il est bon d'ajouter à la liqueur un peu d'acide nitrique.

CUIVRE, CADMIUM. — Plusieurs auteurs recommandent, pour la séparation de ces deux métaux, l'électrolyse de la solution de leur sulfate additionnée d'acide nitrique; le cuivre se précipite et le cadmium reste dans la solution; Smith et Neumann emploient des courants avec les constantes : 0,8 à 1 ampère; 2,8 à 2,9 volt; 0,2 à 0,3 ampère; 1,9 à 2 volts.

On additionne ensuite de soude caustique la liqueur privée de cuivre, puis de cyanure de potassium en quantité suffisante pour redissoudre l'oxyde de cadmium qui s'était formé, le cadmium est précipité de cette nouvelle solution.

D'autres physiciens préfèrent aciduler avec l'acide sulfurique, prétendant que les résultats qu'ils obtiennent avec cet acide sont plus satisfaisants qu'avec l'acide nitrique.

CUIVRE, BISMUTH. — La séparation de ces deux métaux ne peut se produire dans une liqueur acidulée par l'acide azotique ou sulfurique.

Smith additionne la solution des sels cuivrique et bismuthique, de 5 à 6 grammes d'acide citrique, puis d'une solution de soude caustique qui ne doit produire aucun précipité.

On ajoute ensuite un excès de cyanure de potassium pour former des cyanures doubles; par l'électrolyse, avec un courant de densité de 0,1 ampère, le bismuth se dépose le premier.

CUIVRE, MERCURE. — On sépare le mercure du cuivre en électrolysant les cyanures doubles de ces deux métaux (Smith). Avec une densité très faible 0,06 à 0,08 ampère, le mercure seul se dépose. Température, 65°.

Le cuivre est ensuite déposé, après destruction du cyanure de cuivre par un excès d'acide sulfurique.

PLOMB, ARGENT. — On électrolyse une solution d'azotates de ces deux métaux avec un excès d'acide azotique; le plomb se porte à l'état de bioxyde, l'argent à la cathode, à l'état métallique.

Nous avons dit que la proportion d'acide azotique dans la liqueur est faible, l'argent tend à se déposer partiellement sur l'anode à l'état de peroxyde.

Afin d'éviter cette cause d'erreur, Luckow recommande de maintenir dans la liqueur une quantité d'acide azotique égale au moins aux 18/100 de la solution.

PLOMB, CADMIUM. — Dans une liqueur fortement acide, le plomb seul se dépose à l'anode, le cadmium reste en solution.

PLOMB, MERCURE. — En électrolysant une solution de ces deux métaux fortement acidulée par l'acide nitrique (20 à 30 cm³ pour 120 de la liqueur électrolytique), on sépare assez bien le mercure du plomb. Densité du courant, 0,2 à 0,5 ampère.

Comme pour les autres mélanges, le plomb se recueille à l'anode, le mercure à la cathode.

ARGENT, CADMIUM. — Lorsqu'on électrolyse une solution formée des cyanures de ces métaux, l'argent précipite avant le cadmium, à la condition que la densité du courant n'excède pas 0,4 ampère, et la force électromotrice, 1,9 volt.

On dose ensuite le cadmium resté dissous par les procédés connus.

ARGENT, BISMUTH. — L'argent est déposé le premier dans une solution renfermant 0,3 gr. environ de chacun des deux métaux; cette solution étant additionnée de 2 à 3 centimètres cubes d'acide azotique, et 2 à 4 grammes d'azotate d'ammoniaque; la différence de potentiel aux électrodes ne doit pas dépasser 1,3 volt.

ARGENT, MERCURE. — Ces deux métaux sont précipités ensemble dans une solution nitrée ou cyanurée, avec un courant de 0,5 ampère de densité; 1,7 à 2,2 de force électromotrice.

On pèse le dépôt d'argent et de mercure, et on chasse ensuite par la chaleur ce dernier métal, dont on a le poids par différence après avoir déterminé celui de l'argent qui reste en résidu.

MERCURE, BISMUTH. — Le mercure se sépare du bismuth par l'électrolyse d'une solution des nitrates de ces métaux, renfermant un excès d'acide nitrique libre, lorsque la différence du potentiel ne dépasse pas 1,3 volt.

MERCURE, CADMIUM. — Le mercure se dépose seul par l'électrolyse d'une solution nitrée, contenant un excès d'acide libre; densité de courant, 0,5 ampère.

Le nitrate de cadmium, restant dans la liqueur, privée de mercure, est transformé en sulfate par adjonction d'acide sulfurique et évaporation; puis en cyanure double alcalin, d'où le cadmium pourra être précipité électrolytiquement.

Freudenberg a fait remarquer qu'on peut transformer, dès le début, les sels de mercure et de cadmium en cyanures doubles; le mercure se déposera seul, tant que la force électromotrice du courant ne sera pas supérieure à 0,8 ou 1 volt.

Lorsque la solution électrolytique sera privée de mercure, le cadmium sera précipité à son tour à condition que la force électromotrice du courant soit augmentée.

Mélange de métaux faisant partie de la deuxième et de la troisième classe.

FER, CUIVRE. — La séparation du fer et du cuivre s'opère facilement et les méthodes pour y arriver sont nombreuses; le cuivre est toujours précipité d'abord, le fer ensuite; les deux métaux par l'électrolyse.

Premier bain. — Sulfate des deux métaux, *additionnés d'acide azotique* (Classen); $D = 0,9$ à 1 amp. ; $E = 2,6$ à 3,5 volts ; $t = 20^\circ$ à 30° ; le cuivre précipite seul.

Après neutralisation par l'ammoniaque et addition d'un excès d'oxalate d'ammonium, le fer précipite avec un courant de : $D = 0,8$ à 1,5 ampères ; $E = 2,7$ à 4,5 volts ; durée de l'opération pour un dépôt de 0,2 grammes de fer, quatre à cinq heures.

Deuxième bain. — Sulfate des deux métaux *avec acide sulfurique libre.*

Dépôt du cuivre : $D = 0,95$ à 1,5 ampère ; $E = 2,3$ à 3 volts ; $t = 20^\circ$ à 60° ; durée, deux heures.

Dépôt du fer ; après neutralisation par l'ammoniaque et addition d'oxalate d'ammonium : $D = 1,3$ à 1,6 ampère ; $E = 3$ à 3,8 volts ; $t = 30^\circ$ à 60° ; durée, quatre à cinq heures.

Troisième bain. — Oxalates alcalins des deux métaux, acidulés par les acides oxaliques, tartrique ou acétique, en excès.

Dépôt du cuivre : $D = 0,7$ à 1,1 ampère ; $E = 3$, à 3,5 volts ; $t = 50^\circ$ à 60°

Dépôt du fer, après neutralisation et addition d'oxalate d'ammoniaque : $E = 3$ à 3,5 volts ; $t = 35^\circ$ à 70° ; durée, trois heures.

FER, PLOMB. — Dans une solution de ces deux métaux, avec excès d'acide nitrique libre, le plomb seul se dépose à l'anode, à l'état de bioxyde; le fer se précipite ensuite à la cathode après neutralisation par l'ammoniaque et addition d'oxalate d'ammoniaque.

FER, ARGENT. — L'argent est séparé du fer électrolytiquement dans une solution nitrique, avec acide libre, avec une différence de potentiel de 2 volts environ.

FER, CADMIUM. — Le cadmium se dépose seul dans une solution, renfermant outre les sels des deux métaux, du sulfate d'ammoniaque et de l'acide sulfurique libre; différence de potentiel, 2,8 volts.

Suivant Hortenbecker, le cadmium se sépare bien du fer dans une solu-

tion renfermant un peu d'acide sulfurique libre et du cyanure de potassium ; le fer à l'état de ferro-cyanure ne subit pas l'influence du courant ; densité du courant, 0,5 à 1 ampère ; température, 20°.

FER, MERCURE. — Dans les solutions acides, le mercure se précipite avec un courant d'une force électromotrice de 2 à 2,2 volts ; le fer se dose ensuite dans la liqueur oxalique avec excès d'ammoniaque.

NICKEL, CUIVRE ; COBALT, CUIVRE. — Les méthodes employées pour la séparation des métaux constituant ces mélanges, sont semblables à celles qui ont été indiquées pour la séparation du mélange fer-cuivre.

La précipitation du cuivre est obtenue d'abord, dans une solution acidulée par les acides nitrique ou sulfurique, avec $D = 1$ ampère ; le dépôt du nickel ou du cobalt étant obtenu directement dans une solution ammoniacale.

Lorsque la séparation est opérée dans une solution d'oxalates de ces divers métaux, acidulées par des acides organiques, la différence de potentiel ne dépasse pas 1,1 à 1,3 volt, sous peine de déposer du nickel ou du cobalt en même temps que du cuivre.

NICKEL OU COBALT ET PLOMB ; NICKEL OU COBALT ET ARGENT. — La séparation de ces métaux s'effectue dans une liqueur acidulée par l'acide nitrique.

Avec les mélanges au plomb, ce métal seul se dépose à l'anode, le nickel ou le cobalt restant dissous.

Avec les mélanges à l'argent, celui-ci se dépose à la cathode, les autres métaux restant dissous : $E = 2$ à 2,22 volts.

La séparation de l'argent d'avec le nickel ou le cobalt, s'opère également bien dans les cyanures doubles de ces métaux.

L'argent se précipite seul : avec $D = 0,03$ ampère d'après Smith ; $D = 0,05$ à 0,08 ampère, selon Neumann, la différence de potentiel n'étant pas supérieure à 2,5 volts ; $t = 60^\circ$.

On précipite ensuite le nickel ou le cobalt, après destruction des cyanures de ces métaux par l'acide sulfurique et neutralisation par l'ammoniaque.

NICKEL OU COBALT ET CADMIUM. — Dans une solution des sulfates ammoniacaux de ces métaux, additionnée d'acide sulfurique, le cadmium se dépose seul, avec une différence de potentiel n'excédant pas 2,8 à 2,9 volts.

On obtient, en particulier, la séparation du cadmium et du cobalt, dans les liqueurs cyanurées ; densité, 0,03 ampère ; différence de potentiel, 2,6 volts.

Pour appliquer cette dernière méthode au mélange nickel-cadmium, on ajoute à la liqueur électrolytique un excès de soude caustique.

NICKEL OU COBALT ET MERCURE. — En général, on sépare le mercure du nickel ou du cobalt en électrolysant une solution nitrique avec excès d'acide ; avec une différence de potentiel de 2,2 à 2,4 volts, le mercure seul se dépose, le nickel ou le cobalt reste dans la liqueur.

On peut opérer également cette séparation dans une solution de cya-

nures doubles ; densité de courant, 0,08 ampère ; différence de potentiel, 1,2 à 1,6 volts, d'après Heidenreich, que l'on peut porter à 2,2 volts sans précipiter les autres métaux.

ZINC, CUIVRE. — On électrolyse une solution renfermant un excès d'acide libre, sulfurique ou nitrique ; avec un courant dont la force électromotrice ne dépasse pas 3 volts, le cuivre seul se dépose ; le zinc, après élimination des dernières traces de cuivre dans la liqueur, est précipité par le procédé connu : $D = 0,2$ à $0,5$ ampère, $E = 1,4$ volt, durée de dix-huit à vingt heures (Heidenreich) ; $D = 0,5$ à 1 ampère, $E = 2,5$ à $2,8$ volts, $t = 50^\circ$ (Neumann).

ZINC-PLOMB ; ZINC-ARGENT. — La précipitation du plomb ou de l'argent s'opère avant celle du zinc, dans les solutions acides, de la même manière que dans les mélanges de plomb ou de l'argent, avec le nickel ou le cobalt.

Pour la précipitation de l'argent en particulier : $D = 0,05$ à $0,08$ ampère, $E = 2,5$ volts.

ZINC, CADMIUM. — De nombreuses solutions électrolytiques ont été proposées pour la séparation de ces deux métaux.

Solution sulfurique. — Additionnée d'acide sulfurique et de sulfate d'ammoniaque ; même méthode que celle appliquée par Forreger à la séparation du nickel d'avec le zinc.

Solution cyanurée. — Obtenue en ajoutant à la solution des sulfates des deux métaux, du cyanure de potassium ; avec un courant de force électromotrice ne dépassant pas 2,6 volts, le cadmium seul se dépose ; on précipite ensuite le zinc dans la liqueur restante, privée de cadmium, avec un courant de plus grande force électromotrice.

Il faut compter vingt heures pour précipiter 0,3 gr. de cadmium.

Solution neutre de sulfates ou d'oxalates, additionnée d'acétate de soude. — Avec un courant de force électromotrice ne dépassant pas 2 volts, le cadmium seul se dépose ; durée, trois heures environ pour la précipitation de 0,2 gr. de métal ; ce procédé est préconisé par Yver.

On l'applique quelquefois avec une variante ; on ajoute à la solution des sulfates de la soude caustique jusqu'à apparition d'un précipité que l'on redissout immédiatement avec une quantité d'acide sulfurique, la plus petite possible.

On lance dans la liqueur un courant d'une densité de 0,07 ampère, jusqu'à la précipitation de la majeure partie du cadmium ; pour achever la séparation de ce métal, on ajoute de l'acétate de sodium à la solution et on électrolyse avec $D = 0,03$ ampère, $E = 2,4$ volts, $t = 40^\circ$

Solution d'oxalates doubles. — Additionnée d'un excès d'oxalate de potassium et d'ammonium : $D = 0,1$ ampère ; durée dix heures pour précipiter 0,03 gr. de cadmium.

Solution phosphorique. — On ajoute à la liqueur renfermant les sels de zinc et de cadmium, du phosphate de soude et de l'acide phosphorique libre ; suivant Smith, la séparation du cadmium s'opérerait bien dans cette solution.

Solution tartrique. — Solution de sels de zinc et de cadmium additionnée de tartrate de sodium et d'acide tartrique : avec $D = 0,03$ ampère, dépôt de cadmium sans trace de zinc.

ZINC, MERCURE. — Même méthode que pour la séparation du nickel ou du cobalt d'avec le mercure.

MANGANÈSE, CUIVRE. — On peut se proposer de séparer ces deux métaux, soit en les précipitant simultanément, le manganèse à l'anode, le cuivre à la cathode, soit en précipitant seulement le cuivre à la cathode.

Précipitation simultanée des deux métaux. — Ce procédé s'applique aux liqueurs acidulées avec un excès d'acide sulfurique ou d'acide nitrique.

Avec les solutions sulfuriques, on opère à 60° , avec un courant de 0,5 à 1 ampère de densité ; même température pour les solutions nitriques, la densité du courant ne dépassant pas 0,5 ampère.

Précipitation du cuivre seul. — On ajoute une solution de sels de manganèse et de cuivre, du phosphate de soude et de l'acide phosphorique libre.

Avec une densité de courant de 0,1 ampère, le cuivre seul se dépose.

MANGANÈSE, PLOMB. — Solution renfermant 20 p. 100 d'acide nitrique ; température, $50-60^\circ$; densité de courant, 1,5 à 2 ampères ; différence de potentiel, 2,5 à 2,7 volts ; le plomb se dépose assez rapidement à l'anode, à l'état de peroxyde ; le manganèse reste dissous sous la forme d'acide permanganique.

MANGANÈSE, CADMIUM. — Pendant l'électrolyse des solutions de sels de manganèse et de cadmium, le manganèse se porte à l'anode, le cadmium à la cathode.

MANGANÈSE, MERCURE. — Même observation que pour la séparation du manganèse, cadmium.

Mélange de métaux faisant partie de la troisième classe

FER, COBALT — *Première méthode.* — Dans les solutions d'oxalates doubles de ces deux métaux le fer et le cobalt se précipitent en même temps.

Après la pesée, le dépôt est repris par de l'acide sulfurique étendu et le fer dosé au moyen d'une liqueur titrée de permanganate ; le cobalt est déterminé par la différence.

Deuxième méthode. — Dans une solution ammoniacale d'un sel de cobalt, au sein de laquelle se trouve en suspension de l'hydrate ferrique insoluble, la précipitation du cobalt n'est nullement gênée par la présence de cet hydrate qui ne subit aucune attaque du courant : $D = 0,4$ à $0,8$ ampère.

Troisième méthode — Smith propose de précipiter le fer par le carbonate de baryum, et de redissoudre le précipité dans de l'acide citrique ; le fer précipité seul par l'électrolyse.

Après l'élimination complète du fer, la liqueur est privée du baryum par précipitation avec l'acide sulfurique et le cobalt est dosé électrolytiquement.

FER, NICKEL. — La séparation du fer et du nickel s'opère par l'une des trois méthodes indiquées, pour le fer-cobalt, au paragraphe précédent ; toutefois lorsqu'on applique la première on reprend le dépôt de fer-nickel plutôt par l'acide chlorhydrique, cet alliage étant difficilement attaquant par l'acide sulfurique, et l'on réduit par le zinc les petites quantités de fer qui ont pu se peroxyder, avant de doser ce métal par le permanganate.

FER, ZINC. — La séparation de ces deux métaux est assez difficile, et par suite, la méthode électrolytique peu employée.

Lorsqu'on électrolyse leurs oxalates doubles ammoniacaux, la nature du dépôt est très variable ; quelquefois il est constitué de zinc renfermant des traces de fer ; dans d'autres cas, lorsque la proportion de zinc, par exemple, est un tiers environ de celle du fer, le dépôt est formé de la totalité du fer et du zinc que contenait la solution ; enfin si la proportion de zinc est plus grande, une partie de ce métal se redissout, avec dégagement de gaz, et il se forme au sein de la liqueur un précipité d'oxyde de fer.

Méthodes de Vortmann. — Elles sont au nombre de deux.

Première méthode. — Le fer précipite avant le zinc, tout en entraînant cependant quelques traces de ce dernier métal, dans une solution de sels de fer et de zinc additionnée de quelques grammes de tartrate double de potassium et de sodium, et de 10 à 20 p. 100 d'une solution de soude caustique : $D = 0,07$ à $0,1$ ampère, $E = 2$ volts, $t = 50$ à 60° .

Le zinc est ensuite précipité de la liqueur privée de fer, avec un courant de densité $0,3$ à $0,6$ ampère.

Deuxième méthode. — La solution des deux métaux est additionnée d'un excès de cyanure de potassium et de soude caustique ; $D = 0,3$ à $0,6$; le zinc seul précipite ; le fer est dosé ensuite dans la liqueur privée de zinc par précipitation, au moyen du carbonate de baryum, et redissolution dans l'acide citrique.

FER, MANGANÈSE. — On précipite le fer par le carbonate de baryum ; on élimine ensuite le baryum de la liqueur restante par l'acide sulfurique et on dose le manganèse par électrolyse.

Le fer est repris ensuite, du précipité, et dosé par une des méthodes chimiques ou électrolytiques connues.

FER, ALUMINIUM. — Lorsqu'on électrolyse une solution de ces deux métaux, additionnée d'un grand excès d'oxalate d'ammoniaque, le fer seul se dépose sur la cathode et l'aluminium reste dissout tant que la proportion d'oxalate d'ammoniaque, non transformé en carbonate par le courant, est suffisante ; à la suite de l'opération, lorsque tout l'oxalate d'ammoniaque est transformé l'aluminium se précipite à l'état d'hydrate d'albumine.

On ajoute, dans la liqueur électrolytique, 2 à 3 grammes environ d'oxalate d'ammoniaque, aux solutions des sulfates de fer et d'aluminium plutôt que des chlorures, par $0,1$ gr. des métaux à doser.

Classen a vérifié l'exactitude de cette méthode avec des densités de courant variant entre 0,4 et 0,2 ampère, et des différences de potentiel correspondantes de 2,75 et 4,4 volts, en opérant à la température ordinaire.

Si l'on veut éviter complètement la précipitation de l'aluminium à l'état d'hydrate, il faut ajouter à la liqueur 1 p. 100 environ de tartrate de potasse et électrolyser à une température de 50-60°; densité de courant, 1 ampère; différence de potentiel, 4 à 5 volts.

FER, URANIUM. — La séparation de ces deux métaux s'effectue par une méthode semblable à celle du fer et de l'aluminium.

FER, CHROME. — On électrolyse une solution de sels ferriques et chromiques, additionnée d'un excès d'oxalate d'ammoniaque.

Le fer est précipité et l'oxyde de chrome passe complètement à l'état de chromate : $D = 1$ à 2 ampères, $E = 3,2$ à 3,8 volts, $t = 60$ à 70°.

Après précipitation complète du fer, on chasse de la liqueur, par ébullition, le carbonate d'ammoniaque qui se forme dans l'électrolyse; on transforme le chromate, qui était resté dissous, en sel de sesquioxyde, en chauffant la solution avec un mélange de HCl et d'alcool; le chrome est ensuite précipité par l'ammoniaque à l'état d'hydrate, que l'on calcine après filtration afin d'obtenir le sesquioxyde anhydre Cr_2O_3 ; du poids de ce dernier oxyde est déduit celui du chrome.

FER, GLUCINIUM. — Dans une solution des sels de ces deux métaux mélangés à un excès d'oxalate d'ammonium, le fer précipite par l'électrolyse, et la glucine qui se forme sous l'influence du courant reste dissoute dans la liqueur, tant que cette dernière conserve du carbonate d'ammonium.

Pour doser le glucinium, on précipite l'hydrate de glucine par la chaleur, en chassant le carbonate d'ammoniaque resté en solution; on calcine l'hydrate recueilli, et on pèse le protoxyde anhydre GlO , d'où on déduit le poids du glucinium.

FER, ALUMINIUM, CHROME. — Le fer est précipité d'abord par l'électrolyse dans une liqueur renfermant un excès d'oxalate d'ammoniaque.

On achève, dans la solution exempte de fer, la précipitation de l'hydrate d'alumine par la chaleur; cet hydrate est recueilli sur un filtre, calciné, puis pesé.

Le chrome est ensuite dosé comme il a été dit précédemment.

FER, CHROME, URANIUM. — La méthode, pour la séparation de ces trois métaux, est basée sur le même principe que le procédé du fer, aluminium, chrome; c'est-à-dire précipitation du fer par l'électrolyse à l'état métallique; précipitation de l'uranium à l'état d'hydrate d'urane par la transformation complète de l'oxalate d'ammoniaque en carbonate; précipitation du chrome à l'état d'hydrate de sesquioxyde.

FER, GLUCINIUM, ALUMINIUM. — Après la précipitation du fer par l'électrolyse dans la liqueur oxalo-potassique, l'aluminium est précipité d'abord à l'état d'hydrate d'alumine; puis le glucinium à l'état d'hydrate de protoxyde, suivant l'état de la liqueur soumise à l'analyse.

ZINC, NICKEL. — On sépare ces deux métaux, soit par la méthode de Vortmann, avec laquelle le zinc se précipite le premier ; soit celle de Forreger où la précipitation du nickel a lieu avant celle du zinc.

Méthode de Vortmann. — On ajoute à la solution des sels de zinc et de nickel, 5 à 6 grammes de tartrate double de potassium et de sodium, et un excès de soude caustique : $D = 0,3$ à $0,6$ ampère ; le zinc se dépose seul, sur la cathode ; afin d'éviter qu'il ne se dépose, en même temps, à l'anode, une partie du nickel à l'état de peroxyde, on ajoute à la liqueur, dès le début de l'opération, 1 à 2 grammes d'iodure de potassium.

On précipite ensuite le nickel électrolytiquement après addition d'acide sulfurique et d'un excès d'ammoniaque, à la liqueur exempte de fer : $D = 0,8$ à 1 ampère, $t = 50$ à 60° .

Méthode de Forreger. — On forme une solution électrolytique en ajoutant aux sulfates de fer et de zinc renfermant 0,2 gr. environ de chacun des deux métaux, 10 grammes de sulfate d'ammoniaque, 10 grammes de carbonate d'ammoniaque, 10 centimètre cubes d'ammoniaque concentrée ; on électrolyse à une température de $50-60^\circ$; densités de courant, 0,3 à 0,5 ampère et, plus tard, 1 ampère.

Le nickel se dépose seul.

On ajoute à la liqueur restante un excès de soude caustique et on précipite électrolytiquement le zinc avec une densité de courant de 0,8 à 1 ampère.

ZINC, COBALT. — La séparation de ces deux métaux s'effectue par un procédé analogue à celui que recommande Vortmann pour la séparation du zinc-nickel ; à cela près que malgré la présence d'iodure de potassium dans la liqueur électrolytique, il se forme toujours à l'anode quelques petites quantités de sesquioxyde Co^2O^3 , qu'il importe de ne pas négliger, si l'on veut avoir un dosage juste de cobalt ; à cet effet, on porte au rouge l'anode ; l'oxyde Co^2O^3 se transforme en Co^3O^4 , et le poids de ce dernier oxyde donne la quantité de cobalt qu'il faut ajouter au dépôt électrolytique de ce métal à la cathode, qu'on opère comme pour le nickel.

NICKEL, MANGANÈSE. — En liqueur sulfurique et par l'électrolyse, le manganèse se précipite à l'anode à l'état de peroxyde, le nickel à la cathode à l'état métallique.

ZINC, MANGANÈSE. — Même procédé que pour la séparation du nickel et du manganèse.

ZINC, ALUMINIUM ; ZINC, CHROME. — Même méthode de séparation que pour le mélange du fer avec l'aluminium ou le chrome.

Mélange de métaux faisant partie de la quatrième et cinquième classes.

Les métaux des deux dernières classes lorsqu'ils sont mélangés entre eux ne peuvent guère être séparés électrolytiquement ; on a recours pour cette opération aux méthodes chimiques connues.

Mélangés avec les métaux des trois premières classes, ils en sont facilement séparés par l'électrolyse, les métaux des trois premières classes se précipitent à la cathode ou à l'anode, les métaux des deux derniers groupes restent toujours en dissolution.

SÉPARATION ET DOSAGE DES MÉTAUX A L'ÉTAT D'ALLIAGES

Les méthodes imaginées pour séparer et doser les métaux, pris à l'état de combinaisons, s'appliquent aux alliages ; avec plus de facilité et de certitude même, étant donné que, dans ce dernier cas, la solution électrolytique peut être obtenue directement par l'opérateur, exempte de sels étrangers plus ou moins nuisibles, et avec le minimum de volume.

Ce serait donc nous répéter que de passer en revue toute la série des alliages qui peuvent être soumis à l'analyse électrolytique ; le cadre de cet ouvrage ne le permettrait pas.

Nous reproduisons ici cependant, en raison du grand intérêt qu'elles présentent, les recherches de M. Hollard sur cette question, recherches qui concernent plus spécialement l'*Analyse électrolytique du cuivre industriel, des bronzes et laitons, et du plomb dans ses principaux alliages et dans les métaux industriels.*

Recherches de M. Hollard.

ANALYSES DU CUIVRE INDUSTRIEL PAR VOIE ÉLECTROLYTIQUE. — C'est à la suite d'un nombre considérable d'analyses effectuées, comme chef de laboratoire de la Compagnie française des métaux, sur les cuivres industriels de toutes provenances, que M. Hollard est arrivé à établir une méthode d'analyse sûre et complète permettant de doser avec exactitude la teneur en cuivre, ainsi que les quantités les plus minimales des impuretés accompagnant ce métal : cuivre, arsenic, antimoine, étain, nickel, cobalt, fer, argent, plomb, soufre et or.

Le *cuivre* est séparé et dosé par voie électrolytique.

Les impuretés du cuivre sont séparées de la façon suivante : le *nickel*, le *cobalt*, l'*argent*, le *plomb* par voie électrolytique ; l'*arsenic* par distillation ; l'*antimoine* et l'*étain* par distillation et électrolyse ; le *soufre* et l'*or* par précipitation ; le fer est dosé par volumétrie.

Appareils d'électrolyse. — Le vase qui renferme l'électrolyte est un verre cylindrique de Bohême, de 6,5 cm. environ de diamètre intérieur, l'anode est constituée d'une spirale en platine fixée au centre d'un tronc de cône, constituant la cathode, formée, elle-même, d'une feuille de platine.

Les dimensions de la cathode sont : diamètres, supérieur 32 millimètres, inférieur 43 millimètres ; génératrice 65 millimètres.

La surface de la cathode, en regard de la spirale (anode) étant de 50 centimètres carrés, sa surface totale égale 100 centimètres carrés.

Si l'on admet que la *densité du courant* D doit se calculer en fonction de la surface totale de l'électrode, on en déduit qu'elle sera représentée, dans

l'appareil adopté par M. Hollard, par le même chiffre qui fixe l'intensité du courant dans les expériences de ce physicien.

Suivant la nature des éléments à déposer électrolytiquement la surface de l'électrode sera polie et rugueuse; le cuivre, l'étain, le plomb (à l'état d'oxyde) se déposeront de préférence sur une surface rugueuse; l'antimoine, le nickel, le cobalt sur une surface polie; l'argent indifféremment sur une surface polie et rugueuse.

Dosage du cuivre. — On pèse 10 grammes de matières en copeaux débarrassés par l'éther et par l'aimant des substances grasses et des parcelles de fer provenant de l'outil, que l'on attaque par 20 centimètres cubes d'acide sulfurique, puis 30 centimètres cubes d'acide nitrique à 36°B, étendus suffisamment d'eau pour que l'attaque soit modérée.

On chauffe légèrement, la dissolution est complète pour un cuivre affiné; les cuivres non affinés laissent du soufre.

Quelques cuivres bruts, riches en antimoine, laissent un résidu formé de composés antimoniques. Si ce résidu est peu considérable, il ne nuit pas au dépôt électrolytique du cuivre; s'il est trop abondant, on le sépare de la liqueur, par filtration.

Celle-ci est étendue à 350 centimètres cubes et soumise à l'action d'un courant d'une intensité de 0,3 ampère.

La précipitation complète du cuivre dans de telles conditions dure 24 heures; on peut opérer sur de moins grandes quantités de cuivre et alors faire l'attaque avec des quantités d'acide en proportion.

On retire rapidement les électrodes du liquide sans interrompre le courant et on les plonge séparément dans de l'eau distillée; la cathode est portée toute mouillée dans de l'alcool, puis chauffée pendant dix minutes à 90°, et pesée.

Le poids trouvé, diminué de celui du cône, donne la quantité de cuivre précipité plus l'argent, qui se dépose en même temps et qui est déterminé ultérieurement.

Lorsque le cuivre renferme du plomb, une partie de ce métal se dépose à l'anode à l'état de bioxyde, l'autre reste dans la solution.

*Dosage de l'arsenic (par distillation et volumétrie)*¹. — On introduit dans un ballon A (fig. 37) d'une contenance de 300 centimètres cubes environ, 5 grammes de métal réduit en copeaux avec 50 grammes de sulfate ferrique². Puis on verse par l'intermédiaire de la boule C et du robinet T, 150 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur ordinaire. On ferme aussitôt après le robinet T, et après s'être assuré que la température du bain d'huile B est de 150 à 175°, on chauffe le ballon A d'abord doucement. Le métal se dissout et l'arsenic distille à l'état de chlorure arsénieux; ce chlorure est retenu dans l'éprouvette E dans laquelle on a introduit d'avance 50 centimètres cubes d'eau. On arrête l'opération quand il a passé 35 centimètres cubes de liquide dans l'éprouvette E, ce qui a lieu une demi-heure environ après qu'on a

¹ A. Hollard et L. Bertiaux (*Bull. soc. chimique*, 20 avril 1900).

² Ce sulfate doit être bien débarrassé de toutes traces de vapeurs nitreuses par des évaporations en présence d'un excès d'acide sulfurique, précédées de la pulvérisation de la matière.

commencé à chauffer le ballon A. Dans ces conditions l'arsenic passe seul dans l'éprouvette E et l'antimoine reste dans le ballon A. Le tube en U, qui tient quelques perles de verre, retient toutes les projections qui pourraient provenir de A. La solution arsénieuse obtenue par distillation est titrée par l'iode. Nous rappelons les détails de cette opération : on ajoute à la solution refroidie de l'ammoniaque jusqu'à réaction alcaline. On rend de nouveau légèrement acide au moyen de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, puis on ajoute un petit excès de bicarbonate de soude. La solution est enfin refroidie, additionnée de 5 centimètres cubes d'eau d'amidon à 1 p. 100 et titrée à l'iode jusqu'à coloration bleue persistante.

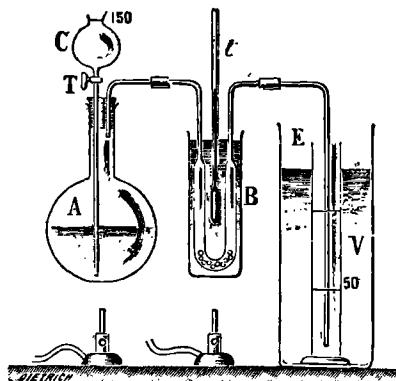


Fig. 37.

PRÉPARATION DES LIQUEURS TITRÉES. —

Acide arsénieux. — Peser 3,300 gr.

d'acide arsénieux pur (ce qui correspond à 2,5 gr. d'arsenic) en poudre fine et 9 grammes de bicarbonate de soude. Traiter le mélange par 500 centimètres cubes d'eau bouillante et prolonger l'ébullition jusqu'à ce que tout l'acide arsénieux soit dissous. Refroidir, ajouter 2 grammes de bicarbonate de soude et compléter à 1 litre.

1 cc. = 0,0025 gr. d'arsenic.

Solution d'iode. — Dissoudre 3,3 gr. d'iode pur dans 50 centimètres cubes d'une solution à 20 p. 100 d'iodure de potassium ; diluer à 1 litre et titrer au moyen de 20 centimètres cubes de la solution d'acide arsénieux : 1 centimètre cube de la solution d'iode doit correspondre à 0,001 gr. d'arsenic. On aura soin de faire tous les dosages sur le même volume de liquide et de tenir compte du nombre de dixièmes de centimètre cube nécessaires pour obtenir la coloration bleue permanente sur une solution exempte d'arsenic. On reprendra de temps en temps le titre de la solution d'iode.

Solution d'amidon. — On fait bouillir 10 grammes d'amidon de pomme de terre dans un litre d'eau. On y ajoute 1 gramme environ d'alun de potasse qui joue le rôle d'antiseptique et, après refroidissement, on décante la liqueur claire. Cette solution se conserve plusieurs mois.

Dosage de l'antimoine et de l'étain (par distillation et électrolyse). — Le liquide qui reste dans le ballon A et qui tient en dissolution le cuivre ainsi que ses impuretés moins l'arsenic est versé dans un ballon de 650 centimètres cubes dont le fond a été préalablement recouvert extérieurement d'un enduit qui puisse lui permettre de supporter une haute température¹.

¹ Cet enduit s'obtient en plongeant le ballon dans une bouillie très claire de terre à four délayée dans de l'eau tenant en dissolution un peu de borate de soude et en suspension un peu de magnésie. Lorsqu'on a plongé le ballon dans ce liquide, on le retire, on le sèche et on recommence cette manipulation 2 à 3 fois.

On introduit dans ce ballon 100 centimètres cubes de chlorure de zinc ¹ ayant pour densité 200, puis on distille l'antimoine et l'étain à l'état de chlorures en faisant passer pendant tout le temps de l'opération un courant d'acide chlorhydrique gazeux ².

Les chlorures d'antimoine et d'étain sont reçus dans une fiole contenant de l'eau et refroidie extérieurement par de l'eau froide.

Vers la fin de la distillation on voit passer par le tube de dégagement des fumées blanches ; on arrête la distillation quand ces fumées blanches ont fini de passer.

Le tube de sortie du ballon, au lieu d'être coudé à angle droit comme pour le ballon A, est coudé à angle aigu de façon à faciliter le départ des vapeurs lourdes constituées par les chlorures d'antimoine et d'étain.

De plus l'extrémité de ce tube qui plonge dans le col du ballon est fermée, un trou latéral pratiqué à la base de ce tube permettant aux vapeurs distillées de sortir du ballon. On empêche ainsi que les projections du ballon pénètrent dans le tube de dégagement. Tout le fond du ballon est chauffé uniformément au moyen d'un fourneau à couronne (Wiesnegg) ; on évite ainsi les soubresauts. Une feuille d'amiante enfilée par le col et reposant sur la partie supérieure du ballon rend la température encore plus homogène et protège le bouchon de caoutchouc contre les atteintes de la chaleur. La partie distillée est neutralisée par l'ammoniaque, puis additionnée d'acide chlorhydrique en excès, enfin traversée par un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite l'antimoine et l'étain. Les sulfures d'antimoine et d'étain sont filtrés, lavés avec une solution d'acide sulfurique, puis dissous dans un mélange à volumes égaux de cyanure de potassium à 20 p. 100 et de sulfure de sodium concentré (de densité 1,22 et préparé suivant les indications de Classen). La solution obtenue, qui doit occuper un volume de 220 centimètres cubes, est introduite dans un verre de Bohême de 6 centimètres de diamètre ; on y plonge les électrodes, qui doivent se trouver complètement immergées, et l'on fait passer un courant de 0,05 ampère pendant une nuit. L'antimoine se dépose intégralement et forme un dépôt métallique gris d'acier très adhérent. Il est absolument exempt d'étain. Pour avoir un dépôt très adhérent, il ne faut pas dépasser 0,05 gr. comme quantité d'antimoine à déposer.

Si le cuivre ne contient pas d'étain, ce qui est le cas général, on peut, si l'on veut, employer une solution moins riche en cyanure et en sulfure (62,5 cm³ de cyanure de potassium à 20 p. 100 et 20 centimètres cubes de sulfure de sodium pour un volume total de 220 centimètres cubes).

La solution de cyanure et de sulfure, qui ne contient plus que de l'étain, est additionnée d'acide sulfurique étendu jusqu'à précipitation du sulfure d'étain. On chauffe pour chasser l'hydrogène sulfuré et l'acide cyanhydrique, puis on ajoute de l'acétate de soude en excès, on fait bouillir ; on ajoute de l'eau oxygénée et l'on fait bouillir de nouveau ; tout l'étain se précipite ainsi

¹ C'est Ulke (*Engineer and Mining*, journal, 1898, p. 717), qui a préconisé le premier le chlorure de zinc pour la séparation de l'antimoine dans le cuivre par distillation, mais d'après la méthode qu'il indique, il ne faut pas moins de 3 distillations successives pour avoir la totalité de l'antimoine.

² L'acide chlorhydrique est obtenu par addition continue et régulière d'acide sulfurique à la solution chlorhydrique du commerce, ces deux liquides étant exempts d'arsenic.

à l'état d'oxyde insoluble. Ce précipité est lavé et filtré ; ce lavage enlève les quelques milligrammes de cuivre qui ont pu passer à la distillation. Le précipité est enfin dissous dans une solution d'acide chlorhydrique et d'oxalate d'ammoniaque : le liquide étendu à 300 centimètres cubes doit contenir 27 grammes d'ammoniaque et 27 centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Il est électrolysé à chaud (40°) avec une intensité de 0,7 ampère. Tout l'étain se dépose en couche blanche très adhérente.

Dosage de l'arsenic et de l'antimoine. — La liqueur, privée de cuivre, et additionnée du résidu antimonique, est évaporée sur un bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques gouttes d'acide sulfurique.

On reprend après refroidissement avec 1 ou 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique additionné d'eau et l'on chauffe pour tout redissoudre.

On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré ; l'arsenic et le phosphore précipitent à l'état de sulfures.

Ce précipité, qui renferme le plomb non recueilli à l'anode, est séparé par filtration du liquide qui retient en dissolution le fer, le nickel, le cobalt.

On redissout dans une solution fraîchement préparée les sulfures d'arsenic et d'antimoine après les avoir lavés à l'acide sulfhydrique.

On filtre et on évapore à siccité au bain-marie, pour reprendre le résidu par de l'acide chlorhydrique étendu, additionné de chlorate de potasse.

Lorsque l'odeur des composés chlorés a disparu à peu près, on ajoute au liquide de l'acide tartrique et de l'ammoniaque ; on filtre et on précipite l'arsenic par la liqueur magnésienne.

Le liquide ammoniacal, débarrassé de l'arsenic, contient tout l'antimoine.

On l'acidifie par l'acide chlorhydrique et on le traite par l'acide sulfhydrique, de façon à précipiter l'antimoine à l'état de sulfure, qui est ensuite redissous dans une solution concentrée de sulfure de sodium, additionnée de soude caustique. On soumet cette solution à l'action du courant d'une intensité de 0,18 ampère.

On prend pour laver et dessécher le dépôt d'antimoine les mêmes précautions que pour le cuivre.

Dosage du nickel et du cobalt (par électrolyse en solution de sulfate double ammoniacal) et dosage du fer par le permanganate. — La solution débarrassée du cuivre, de l'arsenic et de l'antimoine est chauffée jusqu'à élimination du gaz sulhydrique, puis évaporée au bain-marie, après addition d'acide nitrique jusqu'à apparition de vapeurs sulfuriques.

On reprend par l'eau, on ajoute un petit excès d'acide sulfurique afin d'obtenir une dissolution parfaite des sulfates de fer, nickel et cobalt ; puis on neutralise par l'ammoniaque, et on ajoute un petit excès de ce réactif pour précipiter le fer.

On recueille le peroxyde de fer, ainsi formé, on le dose ensuite volumétriquement avec le permanganate après dissolution dans l'acide sulfurique et réduction par le zinc chimiquement pur.

La liqueur filtrée contient du nickel et le cobalt, qui sont précipités ensemble par l'électrolyse, avec un courant de 0,48 ampère. On lave et on sèche le dépôt de nickel-cobalt comme il a été dit pour le cuivre.

On sépare et on dose séparément les deux métaux par les méthodes connues.

Dosage de l'argent. — On précipite d'une dissolution acide du cuivre industriel, l'argent, par l'acide chlorhydrique.

Le chlorure d'argent est lavé, dissous dans l'ammoniaque, puis reprécipité par l'acide azotique ; refiltré et relavé ; on le dissout finalement dans du cyanure de potassium et on précipite l'argent par l'électrolyse avec un courant de 0,025 à 0,035 ampère.

Dosage du plomb. — Un échantillon du cuivre industriel est dissous dans l'acide nitrique ; le liquide filtré est soumis à l'électrolyse avec un courant d'une intensité de 0,3 ampère.

Tout le plomb se précipite à l'anode sous la forme de bioxyde PbO^2 ; le dépôt est brun et très adhérent ; on le chauffe à 120° pour le déshydrater et le plomb est déduit de son poids.

*Dosage de l'or (à l'état métallique)*¹. — 100 grammes de cuivre sont dissous dans 750 centimètres d'acide nitrique de densité 1,2 ; après dissolution, on fait bouillir pour chasser les vapeurs nitreuses et on filtre.

Le filtre qui contient tout l'or est séché, puis le tout est brûlé. On coupe le résidu de la combustion avec du plomb et un petit morceau d'argent.

Le bouton d'argent obtenu par coupellation et qui contient tout l'or, est dissous dans l'acide nitrique de densité 1,2. L'or resté insoluble est séché et pesé.

Dosage du soufre. — On attaque un échantillon du cuivre industriel par de l'eau régale chargée d'acide nitrique, et l'on dose le soufre qui se trouve dans la liqueur, à l'état d'acide sulfurique en précipitant cet acide par du chlorure de baryum.

ANALYSE DES BRONZES ET DES LAITONS PAR VOIE ÉLECTROLYTIQUE. — M. Hollard a proposé pour l'analyse des bronzes et laitons une méthode intéressante, moins par sa nouveauté, que par les détails d'exécution qui assurent un *dosage rigoureux et facile*, du cuivre, de l'étain, du zinc, etc.

BRONZES. — *Dosage du cuivre (électrolyse en solution acide).* — On attaque 5 grammes de bronze dans un verre de Bohême par 35 centimètres cubes d'acide nitrique à 36°B, et 15 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré.

On étend à 350 centimètres cubes et on chauffe à l'ébullition pour bien rassembler au fond du vase la partie de l'étain qui ne s'est pas dissoute dans l'acide sulfurique.

On procède au dosage électrolytique du cuivre dans le liquide ainsi clarifié par la méthode donnée dans le paragraphe précédent.

Dosage de l'étain (électrolyse en solution chlorhydrique additionnée d'oxalate d'ammonium). Le liquide, privé de cuivre, est évaporé au bain de sable jusqu'à réduction à quelques gouttes. On reprend par l'acide chlorhydrique et l'étain est précipité par l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfure.

Le sulfure d'étain, après lavage, est dissous dans le sulfhydrate d'ammoniaque ; cette nouvelle solution est évaporée à siccité au bain-marie ; le résidu est attaqué ensuite par l'acide chlorhydrique mélangé avec une solution de chlorate de potasse.

On évapore de nouveau à sec, on répand le résidu par l'acide chlorhydrique en excès ; on filtre cette nouvelle solution, qu'on additionne d'oxalate d'ammoniaque ; on l'électrolyse après l'avoir étendue à 350 centimètres cubes et l'avoir chauffée à 90° ; intensité du courant, 0,7 ampère.

Le dosage est très juste, le dépôt très adhérent, surtout si la surface de la cathode est préalablement dépolie.

Pour dépolir convenablement la cathode, M. Hollard recouvre le cône, qui la constitue, d'une petite couche de zinc électrolytique ; il enlève ensuite le zinc par immersion dans l'acide nitrique ; il plonge ensuite le cône dans du bisulfate de potasse fondu.

Cette opération est répétée jusqu'à ce que le cône ait complètement perdu son poli.

Dosage du zinc. — On dissout 5 grammes de bronze dans le mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique.

Le cuivre et l'étain sont précipités par l'hydrogène sulfuré et séparés de la liqueur qui retient le zinc en dissolution.

On évapore presque à sec au bain de sable ; on reprend par l'eau, on neutralise par l'ammoniaque, on ajoute de l'acétate d'ammonium et un léger excès d'acide acétique cristallisable.

On étend à 350 centimètres cubes. Intensité du courant, 0,6 ampères.

Si le bronze contenait du *fer*, celui-ci se déposerait en même temps que le zinc, et c'est avec le permanganate qu'on en déterminerait la quantité.

Si l'on rencontre du *plomb*, ce métal se dose dans une solution nitrique, comme il a été dit plus haut, sans que la présence dans l'électrolyte du bioxyde d'étain gêne l'opération, surtout si on a pris la précaution de rassembler au fond du vase ce bioxyde, en chauffant le liquide quelques minutes.

LAITONS. — Le dosage du *cuivre* et du *zinc* s'opère comme il vient d'être indiqué pour les bronzes. Même observation pour les impuretés qui peuvent s'y rencontrer.

SÉPARATION ET DOSAGE DU PLOMB PAR VOIE ÉLECTROLYTIQUE DANS SES PRINCIPAUX ALLIAGES ET DANS LES MÉTAUX INDUSTRIELS. — A la suite de nombreuses expériences exécutées dans les conditions les plus variées et contrôlées, M. Hollard est arrivé à établir une méthode de séparation et de dosage du plomb, qui peut rendre de grands services dans les essais industriels.

Il a observé, entre autres choses, que le dépôt de bioxyde de plomb PbO^2 , à l'anode est *très adhérent* à condition que la quantité de plomb soumise au dosage ne dépasse pas 0,2 gramme.

Appareil d'électrolyse. — Le même que pour l'analyse du cuivre industriel et des bronzes et laitons, avec inversion de courant, c'est-à-dire que la spirale en platine est prise comme cathode, le tronc de cône comme anode.

Dosage du plomb pur. — Le plomb est dissous dans de l'acide nitrique étendu ; l'électrolyse s'effectue à la température ordinaire avec un courant de 0,15 ampère ; différence de potentiel aux électrodes, 2,6 à 2,7.

L'opération dure 24 heures ; le tronc de cône, chargé de bioxyde de

plomb hydraté est lavé à grande eau, puis desséché à l'étuve à 200°. *Suivant M. Hollard, cette température serait absolument nécessaire pour obtenir un dépôt correspondant exactement à la formule PbO^2 .*

Séparation et dosage du plomb dans le zinc commercial. — On pèse 10 à 20 grammes de zinc, suivant la teneur en plomb, et on les dissout dans un excès d'acide nitrique, de façon qu'il reste 80 centimètres cubes au moins d'acide à l'état libre.

On opère ensuite l'électrolyse comme précédemment ; le plomb seul se précipite à l'anode.

Le zinc reste dissous dans la liqueur électrolytique ainsi que, parfois, quelques proportions de cadmium ; on sépare ce dernier métal du zinc par précipitation à l'état de sulfure au moyen de l'hydrogène sulfuré.

Séparation et dosage du plomb dans les alliages plomb-étain et dans l'étain commercial. — Deux cas peuvent se présenter : la proportion de plomb dans l'alliage est supérieure ou inférieure à 4 p. 100 du poids total.

Dans les deux cas, l'opération se conduit de la même façon que dans les exemples précédents, en tenant compte de ce que 1 gramme d'étain décompose, pour son attaque, 2 centimètres cubes d'acide nitrique ordinaire, tandis que 1 gramme de zinc demande 3,5 centimètres cubes du même acide pour se dissoudre. De toutes façons, la quantité d'acide nitrique libre doit être la même.

Avant l'électrolyse, on rassemble le bioxyde d'étain formé par l'action de cet acide, en chauffant à 90° la solution.

Lorsque l'alliage à analyser renferme moins de 4 p. 100 de plomb, l'étain commercial entre dans ce cas, on doit employer un vase de Bohême à fond très large ; l'attaque se fait sur 5 grammes d'alliage par l'acide nitrique étendu, contenant 260 centimètres cubes d'acide ; le tout est amené à un volume de 650 centimètres cubes.

Séparation et dosage du plomb dans les alliages plomb-antimoine et dans l'antimoine commercial. — On ne peut réaliser la séparation de ces deux métaux par la méthode indiquée pour le plomb-étain, l'antimoine se déposant en partie sur l'anode, en même temps que le plomb, à l'état d'oxyde antimonique.

Séparation et dosage du plomb dans le cuivre commercial et ses alliages laitons et bronzes. — Nous avons indiqué la méthode adoptée par M. Hollard pour ce qui concerne le cuivre industriel. On procède de même pour les bronzes et laitons ; c'est-à-dire qu'on prend de ces différents alliages une quantité suffisante pour que la quantité de plomb déposé soit voisine de 0,2 gramme ; on dissout dans l'acide nitrique pris en assez grande quantité pour qu'il reste dans la solution électrolytique, étendue à 350 centimètres cubes, au moins 14 centimètres cubes d'acide nitrique libre. Intensité du courant, 0,3 ampère ; durée, 18 heures.

CHAPITRE III

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE HUMIDE PROPREMENT DITE MÉTHODES ÉLECTROLYTIQUES

On désigne plus spécialement sous le nom d'électro-métallurgie par voie humide l'étude du *traitement des minerais*, de l'*extraction des métaux* et de leur *affinage*, au moyen de l'agent électrique.

Les *méthodes électriques par voie humide*, appliquées à la métallurgie, ne comprennent qu'une classe de phénomènes, *dits électrolytiques*; les matières y sont traitées tantôt à l'état de dissolution comme dans certains traitements de minerais, qu'on dissout alors par les méthodes chimiques ordinaires, tantôt à l'état solide, comme dans la plupart des *procédés d'affinage*; dans ce dernier cas, le corps traité constitue l'anode et plonge dans un électrolyte en solution.

On a suivi, dans ce chapitre, le même ordre que pour l'analyse électrolytique; c'est-à-dire que les métaux susceptibles de traitements électrolytiques par voie humide sont successivement examinés par groupe; ils sont inscrits en italiques dans le tableau n° 1 où nous rappelons les densités et les poids atomiques des 63 métaux connus actuellement.

PREMIER GROUPE : ÉTAIN, ANTIMOINE, OR

ÉTAIN

L'étain (Sn, poids atomique, 118; poids spécifique, 7,29). C'est un métal blanc, avec reflet jaunâtre; il est très ductile, très malléable et très mou; point de fusion, 228; point d'ébullition 1400 à 1600°.

Dans la nature, ce métal se rencontre surtout à l'état de bioxyde d'étain SnO₂, dans l'étain oxydé ou *casserite*; celle-ci étant fréquemment accompagnée de *wolframite* (FeWO₄).

MÉTALLURGIE

Comme la plupart des traitements métallurgiques, l'*extraction de l'étain* s'opère par voie sèche; les minerais d'étain débarrassés du tungstène qu'ils peuvent contenir et désagrégés si c'est nécessaire par grillage ou immersion dans l'eau, sont ensuite soumis à une fonte réductrice, dans des

TABLEAU I. — Métaux par groupe.

GROUPES	MÉTAUX	SYMBOLES	DENSITÉ	POIDS ATOMIQUES	
<i>Famille de platine.</i>					
1 ^{er} groupe.	Tungstène	Tu ou W	18,70	184	
	Iridium	Ir	22,40	193	
	Osmium	Os	22,47	191	
	Platine	Pt	21,55	195	
	Uranium	U	18,48	240	
	Or	Au	19,36	197	
	<i>Famille de l'étain et de l'antimoine.</i>				
	Titane	Ti	5,3	48,1	
	Vanadium	V	5,5	51,3	
	Germanium	Ge	5,47	72,3	
	Arsenic	As	5,67	75	
	Gallium	Ga	5,95	70	
	Sélinium	Se	4,50	79	
	Zirconium	Zr	4,14	90,5	
	Niobium	Nb	7,06	94	
	Molybdène	Mo	8,6	96	
	Indium	In	7,4	113,7	
Étain	Sn	7,29	118		
Antimoine	Sb	6,72	120,3		
Tellure	Te	6,24	125		
Cérium	Ce	5,5	141		
<i>Famille du cuivre.</i>					
2 ^e groupe.	Cuivre	Cu	8,95	63,30	
	Ruthénium	Ru	12,30	101	
	Rhodium	Rh	12,10	103	
	Palladium	Pd	11,40	106,5	
	Argent	Ag	10,47	107,93	
	Cadmium	Cd	8,69	112,1	
	Mercure	Hg	13,60	200	
	Thallium	Tl	11,86	204,2	
	Plomb	Pb	11,25	206,91	
	Bismuth	Bi	9,82	200	
	Thorium	Th	11	232,4	
<i>Famille du fer.</i>					
3 ^e groupe.	Glucinium	Gl	4,73	9,11	
	Aluminium	Al	2,67	27,08	
	Chrome	Cr	6,92	52,20	
	Manganèse	Mn	8	55	
	Fer	Fe	7,79	56	
	Nickel	Ni	8,67	58,6	
	Cobalt	Ca	7,81	58,90	
Zinc	Zu	7,15	65,20		

TABLEAU I. (Suite.)

GROUPES	MÉTAUX	SYMBOLES	DENSITÉ	POIDS ATOMIQUES	
<i>Métaux alcalins.</i>					
4 ^e et 3 ^e groupe.	Lithium.	Li	0,59	7,02	
	Sodium.	Na	0,97	23,05	
	Potassium.	K	0,87	39,14	
	Rubidium.	Rb	1,52	85,40	
	Césium.	Cs	2,37	132,70	
	<i>Métaux alcalino-terreux.</i>				
	Calcium	Ca	1,58	40	
	Magnésium	Mg	1,74	24,4	
	Strontium.	Sr	2,54	27,5	
	Baryum.	Ba	3,60	137,1	

MÉTAUX	SYMBOLES	POIDS ATOMIQUES	MÉTAUX	SYMBOLES	POIDS ATOMIQUES
<i>Métaux non classés.</i>					
Terbium.	—	»	Praséodyme.	Pr	143,6
Scandium	Sc	44	Didyme	Di	145
Yttrium	Y	89	Samarium.	Sa	150
Gadolinium	Gd	107	Erbium	Er	166
Thullium	Thu	129,8	Decipium	De	171
Holmium	Ho	110,6	Ytterbium.	Yb	173
Lanthane	La	138	Tantale	Ta	182,
Néodyme	Ne	146,8			

fours à cuve bas, ou dans des fours à réverbère avec des fondants convenables.

L'étain brut fournit généralement après refonte un produit commercial suffisamment pur.

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

TRAITEMENT DES MINÉRAIS. — On a proposé deux procédés différents pour le traitement des minerais d'étain, en vue de l'extraction de ce métal; celui de Burghardt et le procédé de Wortmann et Spitzer.

MINET. — Electro-métallurgie.

11

Nous ne citons que pour mémoire le procédé Burghardt dont l'application pratique ne peut s'imaginer.

Procédé Wortmann et Spitzer. — On fondrait à l'abri de l'air les minerais d'étain réduits en poudre, avec deux ou trois fois leur poids d'un mélange de deux parties de carbonate de sodium, une partie de soufre ; on obtiendrait ainsi un sulfostannate d'étain qui, dissous et clarifié, serait électrolysé avec des anodes insolubles.

La première partie de cette méthode, d'une exécution assez facile au laboratoire nous paraît difficile à appliquer en grand ; quand à la seconde elle ne saurait être protégée par un brevet, ayant été proposée antérieurement par Classen.

TRAITEMENT DES DÉCHETS DE FER-BLANC. — On peut considérer le fer-blanc comme un véritable minerai d'étain, dont le traitement présente un double avantage, celui de séparer l'étain du fer, en le précipitant, ou mieux le dissolvant de manière qu'on puisse le recueillir ultérieurement avec facilité, et ensuite celui d'obtenir du fer suffisamment exempt d'étain ou de plomb pour qu'on puisse s'en servir dans les usines sidérurgiques.

On cite plusieurs procédés mais qui ne semblent pas avoir donné jusqu'à ce jour de bons résultats.

Procédé Beatson. — Les déchets de fer-blanc, ainsi que le décrit l'inventeur dans un premier brevet, en date de 1885, sont placés dans des cylindres en toile de fer et suspendus comme anode dans un bain formé d'une solution de soude bouillante additionnée de cyanure de potassium ; les cathodes sont en fer, elles ont la forme de plaques ou de cylindres tournant et sur lesquels l'étain est comprimé au fur à mesure de sa formation.

Dans un second brevet, 1892, Beatson supprime le cyanure ; il ne se sert plus comme électrolyte que d'une solution d'hydrate de sodium.

Procédé Minet. — Nous avons proposé de précipiter l'acide stannique de la solution de stannate de sodium, obtenu chimiquement ou électrolytiquement, en faisant passer dans la solution un courant d'acide carbonique ; l'oxyde d'étain se dépose ; il est traité ensuite par la méthode chimique ordinaire ; le carbonate ou bicarbonate de sodium qui se produit en même temps peut être régénéré en soude par la chaux, et cette soude servir à de nouvelles opérations¹.

Procédés Brice et Fenwich. — Le premier a recommandé comme électrolyte (1884) une solution d'hydrate alcalin ; le second des solutions de bichlorure d'étain.

Procédé Siemens et Halske. — Imaginé d'après les indications d'une ancienne méthode due à Guttensohn.

Les déchets de fer blanc, contenant 3 à 4 p. 100 d'étain sont traités avec de l'acide sulfurique ou mieux des sulfates comme électrolytes.

Ils étaient chargés avec soin dans des paniers en bois assez solides pour

¹ Nous avons été amené à étudier dans ces derniers temps un procédé de désétamage purement électrolytique, qui donne de bons résultats économiques.

recevoir 60 à 70 kilogrammes de matières à traiter ; les déchets de fer blanc constituaient l'anode ; les cathodes se composaient de plaques de cuivre étamées.

Au début du travail, l'électrolyte se compose d'un mélange d'un volume d'acide sulfurique à 60° et de 9 volumes d'eau.

Avec un courant de 140 ampères, agissant sur 8 bains en tension pendant un temps assez long pour précipiter 4,25 kg. d'étain, on n'en obtenait que la moitié ; la partie du courant qui n'avait pas d'effet utile, dissolvait du fer ou décomposait l'eau.

Au bout de sept semaines, l'électrolyte était généralement saturé de sulfate de fer et traité en vue de l'extraction de ce sel.

On achevait d'enlever complètement l'étain aux rognures, en portant celles-ci de la chambre à électrolyse, dans l'atelier au vitriol, où l'étain était facilement et complètement dissous. Mais pour revenir à la partie électrolytique, Smith qui a décrit avec détails cette installation, nous dit que la *densité de courant* était de 1 ampère par décimètre carré, et la différence de potentiel aux électrodes de 1,9 volts ; soit une force électromotrice de 15,2 volts pour 8 bains.

Dans sa description, Smith ne fait aucune mention de la manière dont on traite les schlamms d'étain ; car avec les conditions du traitement, ce métal ne saurait se précipiter autrement.

Recherches de Borchers. — Ce savant qui a examiné plusieurs procédés de désétamage des rognures de fer blanc, ne trouve pas pratique l'emploi des acides comme électrolytes ; il leur préfère les solutions d'hydrates alcalins qu'il additionne de 5 p. 100 d'une solution à 10 p. 100 de chlorure de sodium.

Les produits recueillis à la fin de l'opération sont du fer assez pur pour être employé dans l'industrie aux mêmes usages que les déchets de fer de bonne qualité, de l'étain et de petites quantités de sels d'apprêt.

ANTIMOINE

L'*antimoine* (Sb, poids atomique 120, poids spécifique 6,7) couleur blanche avec éclat métallique ; il est très cassant et peut être facilement pulvérisé. Point de fusion 440° ; point d'ébullition entre 1100° et 1400°.

Parmi les combinaisons naturelles de l'antimoine, on compte le sulfure Sb_2S_3 , connu sous le nom d'antimoine sulfuré ou *stibine* ; l'oxyde Sb_2O_3 , dénommé antimoine oxydé ou antimoine blanc.

La métallurgie de l'antimoine s'opère par voie sèche de deux manières ; par *précipitation* et par *réduction*.

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

Traitement des minerais.

Le traitement électrique direct des minerais est difficile ; et aucun procédé n'a été décrit jusqu'à ce jour, qui s'approche d'une solution.

On peut toutefois retirer l'antimoine électrolytiquement, mais alors le traitement comprend deux opérations : 1° attaque du minerai par un réactif qui provoque la dissolution de l'antimoine ; 2° électrolyse de la solution antimonique avec anode insoluble.

L'électrolyse des sulfosels d'antimoine, appliquée successivement par Luckow, 1880 ; Classen, 1885 ; Ludwig 1892, au dosage de l'antimoine, est la seule, qui jusqu'à ce jour a pu être introduite dans l'électro-métallurgie de ce métal ; au contraire l'électrolyse de solutions de chlorure d'antimoine proposée successivement par Gore (1860) et Böttcher ne paraît pas avoir donné de bons résultats.

RECHERCHES DE BORCHERS — Ce savant a fait de cette question l'objet d'une étude très importante, dont nous donnons ici les résultats et les déductions.

Première expérience. — 9,620 kg. de sel de Schlippe étaient dissous dans une quantité d'eau suffisante pour former une lessive à 10-12° B. On ajoutait ensuite assez de lessive de soude, pour avoir un mélange de 962 parties $\text{Na}^2\text{SbS}^4 + 9\text{H}^2\text{O}$ et 80 parties NaOH, ce mélange répondant à la formule $2(\text{Na}^2\text{SbS}^4 + 9\text{H}^2\text{O}) + 2\text{NaOH}$.

On ajoutait à cette solution une petite quantité de sel marin, afin d'en augmenter la conductibilité électrique.

On obtenait en traitant cette solution par électrolyse une quantité d'antimoine égale, à 3 grammes près, à celle qui se trouvait dissoute.

Deuxième expérience. — On électrolysait une solution contenant 3,4 kg. Sb^2S^3 et 7,2 kg. $(\text{Na}^2\text{S} + 9\text{H}^2\text{O})$ proportions correspondant à la formule $\text{Sb}^2\text{S}^3 + 3\text{Na}^2\text{S}$; la solution avait le même poids spécifique que la précédente.

Ici encore, on obtenait la précipitation complète de l'antimoine par l'électrolyse.

M. Borchers, dans son traité d'électro-métallurgie ¹, donne les détails de ses expériences, que nous regrettons de ne pouvoir reproduire ici complètement ; disons seulement que le savant allemand s'est surtout attaché à résoudre industriellement la formation de l'électrolyte en portant des sulfures naturels d'antimoine et qu'il a su établir pour cela des appareils simples et à grand rendement.

Voici maintenant quelques données électriques : la densité du courant doit diminuer avec la teneur en antimoine des dissolutions ; si avec des solutions concentrées, on peut commencer l'électrolyse avec 100 à 150 ampères par mètre carré, on doit descendre graduellement et à mesure que la liqueur s'épuise à 40-50 ampères environ ; la différence de potentiel aux électrodes reste en moyenne au-dessous de 2 volts.

Suivant la densité du courant, le métal se sépare à l'état pulvérulent ou en écailles brillantes. Une partie se précipite toujours au fond des vases ; le métal qui reste adhérent aux plaques de fer peut être facilement détaché à l'aide de brosses d'acier.

PROCÉDÉ SANDERSON. — Ce procédé, qui peut être considéré plutôt comme

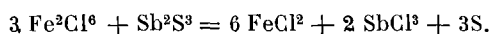
¹ *Traité d'électro-métallurgie*, par Borchers, traduit de l'allemand par le Dr L. Gautier, 1896, librairie Polytechnique, Boulanger éditeur, Paris.

une méthode d'affinage que d'extraction, est très ancien ; suivant Vogel, une Société anglaise l'aurait repris vers 1889.

D'après l'auteur, une dissolution de beurre d'antimoine dans une solution acidifiée par l'acide chlorhydrique et renfermant une assez grande quantité de chlorures alcalins ou ammoniacaux serait très stable, et conviendrait très bien comme électrolyte.

Des plaques d'antimoine contenant de l'or servent d'anodes ; par l'électrolyse, l'antimoine se précipite à la cathode et l'or au fond du bain électrolytique.

PROCÉDÉ KOPP. — On traite d'abord les minerais sulfurés d'antimoine par des solutions de sels ferriques, pour obtenir du chlorure d'antimoine.



Cette réaction est facilitée par l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique ou mieux de chlorure de sodium.

La solution de SbCl^3 est amenée dans la cellule cathodique d'un appareil électrique, séparée par un diaphragme de la cellule anodique qui reçoit le protochlorure de fer produit par la réaction précédente.

Les électrodes, seraient en plomb ; ou mieux sans doute l'anode en charbon, la cathode en plomb.

Par électrolyse, SbCl^3 se décompose ; Sb se précipite sur la cathode ; Cl se porte vers la cellule anodique où il transforme le protochlorure de fer en perchlorure qui, se trouvant ainsi régénéré, ressort à de nouvelles opérations.

PROCÉDÉ SIEMENS et HALSKE. — On amène aux cellules cathodiques d'un appareil électrolytique les sulfures de l'antimoine et de l'arsenic dissous dans des sulfhydrates alcalins, et aux cellules anodiques une solution d'un chlorure alcalin et ce dernier sel dans le but de recueillir du chlore, ce qui dans ces conditions nous paraît difficile à admettre.

OR

L'or (Au, poids atomique, 196,8 ; poids spécifique, 19,36), est un métal jaune, très brillant, très tenace et très malléable. Point de fusion, 1035° ; point de volatilisation, 2000°.

C'est un métal très malléable, mais, une très faible quantité d'éléments étrangers, comme par exemple 0,05 p. 100 de plomb, bismuth ou étain ; 0,00003 p. 100 d'antimoine le rend cassant et friable.

L'or est assez répandu dans la nature ; disséminé en très petites quantités dans un grand nombre de gisements minéraux, de roches et de débris de roches.

Il se rencontre presque toujours à l'état natif ; les tellures constituent presque les seules combinaisons naturelles de l'or.

On le trouve également, à l'état de traces dans presque tous les minerais de cuivre, de plomb et d'argent.

Les différents procédés en usage pour l'extraction de l'or des minerais, des produits métallurgiques ou des déchets sont les suivants :

- 1° Préparation mécanique; lavage;
- 2° Dissolution dans d'autres métaux; amalgamation et emblomage;
- 3° Dissolution et précipitation purement chimiques;
- 4° Electrolyse.

Nous ne nous occuperons ici que de cette dernière méthode.

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

Les méthodes électriques appliquées à l'extraction de l'or se présentent sous trois modes différents : 1° affinage des métaux; 2° lixiviation des minerais et électrolyse combinées; 3° traitement électrolytique direct des minerais avec ou sans mercure.

1° Affinage.

Il existe une série de procédés d'affinage électrique de métaux tels que le cuivre, le plomb, le zinc, l'antimoine, l'argent, qui contiennent de petites quantités d'or et où ce dernier ne prend pas part à l'électrolyse; c'est-à-dire que, tandis que les métaux à affiner se précipitent sur la cathode, l'or reste à l'anode, ou tombe au fond de l'appareil électrolytique.

Ici la récupération de l'or, bien que constituant une source importante de bénéfice, n'est pas le but principal, aussi ne nous occuperons-nous de ces procédés que lorsque nous aurons à étudier l'électro-métallurgie des métaux cités plus haut.

AFFINAGE DE L'OR CONTENANT DU PLATINE. — Il y a un cas cependant où l'or étant le métal principal, peut être affiné électrolytiquement à la manière du cuivre ou du plomb; c'est celui de l'or renfermant du platine.

Si dans un vase contenant une solution étendue de chlorure d'or, on suspend, comme anode, des plaques d'or à affiner, et comme cathodes de minces lames d'or pur; au passage du courant, l'or de l'anode qui, outre le platine, peut aussi contenir de l'iridium, et de l'osmiure d'iridium, diminue de volume, la lame d'or pur ou cathode s'épaissit dans les mêmes proportions; c'est-à-dire que l'or est transporté à l'état chimiquement pur d'une électrode à l'autre; les métaux qu'il renfermait, platine, iridium, osmium, tombent au fond du vase.

Bock, à qui on doit la description générale de ce procédé, n'entre dans aucuns détails, pas même dans ceux qu'il est important de connaître comme la composition exacte de l'alliage traité, la densité de courant; disons que celle-ci ne doit pas dépasser 0,20 à 0,25 ampère par décimètre carré si l'on veut avoir un dépôt d'or bien adhérent.

2° Lixiviation des minerais et électrolyse combinées.

Avec ce groupe de procédés nous entrons dans l'électro-métallurgie proprement dite de l'or.

Les principales méthodes qui s'y rattachent sont celles de Siemens et Halske; Keith, Gaze, Minet.

PROCÉDÉ SIEMENS ET HALSKE. — Ces ingénieurs avaient suivi, avant d'établir cette méthode, une voie identique à celle employée pour le traitement des minerais de cuivre sulfurés et de certains produits métallurgiques.

En fait, ce fut la société Siemens et Halske, qui, dans ce domaine, obtint les premiers résultats pratiques.

Principe du mode de travail. — Des minerais aurifères ou des résidus d'amalgamation sont lessivés avec une solution faible de cyanure de potassium; la majeure partie de l'or entre en dissolution; celle-ci est électrolysée avec emploi d'anodes en fer et de cathodes en plomb; ces dernières, après qu'il s'y est rassemblé une quantité suffisante d'or, sont enlevées du bain, desséchées, fondues et ensuite soumises à la coupellation.

Les minerais ou les résidus, les produits de grillage, dont les éléments n'entraînent pas de trop grandes pertes de cyanure, sont seuls susceptibles d'être traités économiquement par le procédé Siemens.

Les éléments nuisibles qu'on rencontre généralement dans les minerais d'or, sont : l'acide sulfurique libre, les sulfates ferreux et ferrique, ainsi que tous les métaux non précieux et les combinaisons métalliques solubles dans les solutions de cyanure de potassium.

Si les éléments nuisibles sont solubles dans l'eau, le minerai doit être lessivé à l'eau, avant son traitement au cyanure.

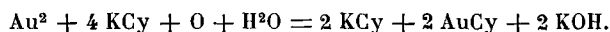
En outre, l'action du cyanure est lente et incomplète lorsque l'or se trouve en gros grains, et le rendement du procédé est plus faible lorsque la teneur en or est très grande.

En résumé, c'est aux minerais quartzeux et pyriteux non décomposés, aux résidus d'amalgamation (tailings) avec une teneur moyenne ou faible en or, sous forme métallique ou à l'état de fines particules, que le procédé Siemens convient le mieux.

Opération préliminaire. — Cette préparation consiste en un broyage poussé aussi loin que possible, au point que le minerai soit réduit en poudre impalpable; mais cela n'est pas nécessaire pour les résidus d'amalgamation qui peuvent être traités directement.

Lixiviation ou attaque de la poudre aurifère par la lessive de cyanure de potassium. — Les vases à lixiviation sont de grands bacs en fer d'environ 100 mètres cubes de capacité; le sable aurifère ou les résidus de l'amalgamation y sont d'abord versés puis arrosés de la solution de cyanure et mis en mouvement.

Généralement les matières traitées ont une faible teneur en or, et la quantité d'oxygène qu'elles renferment est suffisante pour que la dissolution de l'or s'opère facilement, d'après la réaction :



Toute introduction d'air ne peut entraîner qu'une perte de cyanure de potassium.

A la fin de l'opération, les solutions obtenues renferment environ 8 grammes d'or par mètre cube.

Électrolyse. — La précipitation électrolytique de l'or s'effectue dans quatre cuves en fer, ayant chacune comme dimensions $6 \times 2,50 \times 1,15$ mètres.

Les plaques de fer, constituant les anodes, ont : longueur, 2,15 m. ; largeur, 0,92 m. ; épaisseur, 0,003 mètre.

Les plaques cathodes, de plomb, sont suspendues parallèlement aux premières et ont les mêmes dimensions.

La distance entre les électrodes est de 13 centimètres.

La densité de courant est de 0,6 ampère par décimètre carré ; la force électromotrice, 4 à 5 volts.

La surface des plaques est de 30 mètres carrés pour le traitement de 100 mètres cubes de solution par jour, provenant de 100 tonnes de tailings ou minerais.

Les vases à électrolyse sont fermés ; une fois par mois, on retire les cathodes, sans interrompre le courant ; les plaques de plomb, recouvertes de 2 à 12 p. 100 de leur poids d'or sont fondues, puis coupellées.

Prix de revient. — Dans une usine du Transvaal, la *Rand Central Reduction Company à Worcester*, qui traite par mois 3 000 tonnes de résidus d'amalgamation, contenant en moyenne, 8 grammes d'or par tonne, et qui produit par conséquent mensuellement 24 kilogrammes d'or, on consomme 340 kilogrammes de plomb et 1000 kilogrammes environ de cyanure de potassium.

Cette même usine est actionnée par une force de 25 chevaux-vapeur, dont 5 sont appliqués à l'électrolyse ; les autres aux diverses manutentions et à l'éclairage électrique.

Les frais d'installation électrique afférents à cette partie de l'industrie sont :

Installation électrique pour l'atelier de précipitation	6 250 fr.
Eclairage électrique et transport électrique de la force.	18 750 fr.
	<hr/>
	25 000 fr.

La dépense par mois et par tonne de résidus serait, d'après une communication de la Société Siemens et Halske :

	Par mois.	Par tonne de résidu.
Remplissage et vidange des cuves (par un entrepreneur et un ouvrier)	Fr. 3 425	Fr. 4,00
Cyanure de potassium.	— 1 875	— 0,60
Chaux	— 375	— 0,12
Soude	— 450	— 0,05
Plomb	— 350	— 0,11
Fer.	— 700	— 0,22
Ouvriers blancs.	— 4 625	— 0,52
Indigènes, salaires et nourritures	— 500	— 0,20
Charbons.	— 1 425	— 0,46
Fournitures générales et charges	— 4 025	— 0,32
	<hr/>	<hr/>
	Fr. 11 450	Fr. 3,60

Le rendement en or étant de 70 p. 100, au lieu de récupérer 24 kilogrammes de ce métal (8 grammes par tonne ; 3 000 tonnes traitées mensuellement) on n'en obtient que 16 kilogrammes.

Valeur de 16 kg. d'or brut.	48 250 fr.
Frais de traitement.	11 150 fr.
	<hr/>
Il reste comme bénéfice.	37 100 fr.

Les avantages du procédé électrique comparé au procédé chimique, et particulièrement celui où l'or cyanuré est précipité par le zinc, sont très importants.

La consommation de zinc est supprimée, et les dépenses entraînées par l'électrolyse et le plomb sont inférieures à celles que réclame ce métal ; la perte en cyanure de potassium est plus faible ; enfin la précipitation électrolytique réussit très bien avec les solutions faibles, alors qu'on obtient un très mauvais rendement avec la précipitation par le zinc.

PROCÉDÉ ELTONHEAD. — Exploité par la *Tombstone Mill and Mining Co*, aux Etats-Unis. Semblable à celui de Siemens et Halske, avec ces modifications que les anodes sont en plomb, les cathodes en mercure.

Les électrodes sont séparées par un diaphragme ; le compartiment anodique renferme une solution alcaline saturée ; le compartiment cathodique, la solution de cyanure.

PROCÉDÉ ANDREOLI. — Électrolyse de solutions d'or cyanurées. Les anodes, au lieu d'être en fer, sont en plomb recouvert d'une couche de peroxyde de plomb produite électrolytiquement.

Les cathodes ont été formées successivement de feuilles de zinc, de cuivre et de fer ; c'est ce dernier métal qu'Andreoli considéra comme fournissant les meilleurs résultats.

Il faut dire que ce physicien imagina un dispositif qui permet d'enlever rapidement les cathodes suffisamment recouvertes d'or, pour les remplacer par des neuves ; pour cela, tandis que les anodes, qui sont beaucoup plus rarement déplacées, étaient suspendues par l'intermédiaire de conducteurs métalliques, qui les mettaient en communication avec le pôle positif de la source d'électricité.

Les cathodes s'appuyaient sur le fond du bac électrolytique où se trouvait une couche de mercure qui les liait directement au pôle négatif de la source ; dès lors les cathodes pouvaient être établies dans le circuit ou en être retirées rapidement.

Lorsque la quantité d'or déposé sur les feuilles de fer est suffisante, on plonge celles-ci dans un bain de plomb fondu où l'or se dissout, et quand le métal est assez riche en or, on le soumet à la coupellation.

Suivant l'inventeur, les avantages de son procédé s'affirment par l'emploi d'anodes en plomb peroxydé ne souillant pas l'électrolyte, l'usage de cathode en fer pouvant servir indéfiniment, et enfin la faculté de ne soumettre à la coupellation qu'un plomb très riche en or.

PROCÉDÉ KEITH. — Le liquide de lixiviation est formé d'une solution ren-

fermant 1 à 5 kilogrammes de cyanure de potassium, 300 à 600 grammes de cyanure de mercure par tonne de liquide.

Les anodes sont constituées de baguettes de zinc placées dans des vases poreux cylindriques, les cathodes de cuivre amalgamé.

Ce procédé n'a pas été suffisamment expérimenté pour qu'on ait pu se rendre compte si l'excédent de dépense pour l'électrolyse, à raison de la nature des électrodes et de l'emploi du diaphragme, est justifié par le rendement en or plus considérable.

PROCÉDÉ PÉLATAN et CLERICI. — Electrolyse de la solution cyanurée d'or avec comme anodes des lames de zinc, disposées en forme d'ailettes sur un arbre mobile recouvert de zinc, et servant en même temps d'agitateurs.

La cathode est formée de plaques de cuivre amalgamé.

PROCÉDÉ COWPER-COLES. — Electrolyse de la solution cyanurée très faible, ne renfermant par exemple que 100 grammes de cyanure de potassium par tonne de liquide et 3 à 4 grammes d'or; les cathodes étaient formées de lames d'aluminium, desquels on peut facilement retirer l'or précipité qui y est adhérent.

PROCÉDÉ LANGHAMMER. — Exploité par la *Wyandotte Mining Co*, aux États-Unis; ce n'est pas à proprement parler un procédé différent de celui de Siemens et Halske, mais tandis que la méthode de ces derniers est surtout appliquée aux résidus de l'amalgamation, suivant le procédé Langhammer, le minerai avant d'être traité par amalgamation est préalablement lessivé avec une solution cyanurée, pour en retirer l'or flottant.

LIXIVIATION AU CHLORE OU AUX COMPOSÉS CHLORÉS

Jusqu'à présent nous n'avons eu à examiner que des procédés où la lixiviation s'opère avec des solutions cyanurées, il nous reste à examiner deux méthodes, basées comme les précédentes sur la lixiviation des minerais ou résidus aurifères et l'électrolyse combinées; ce sont les procédés Gaze et Minet.

PROCÉDÉ GAZE. — Le liquide dissolvant est le chlorure de brome préparé par voie électrique, en soumettant à l'électrolyse une solution de bromure et de chlorure de sodium, dans des vases de 0,9 m. de diamètre et de 0,6 m. de hauteur au milieu desquels sont placés d'autres vases poreux remplis d'eau servant de cellules cathodiques.

Le chlorure de brome est mis en contact pendant une ou deux heures avec la matière aurifère dans des cuves hermétiquement fermées.

La saturation achevée, l'or dissous est séparé électrolytiquement.

La solution acide résultant de l'électrolyse est saturée par la lessive sodique obtenue pendant la formation de chlorure de brome et recueillie aux cellules cathodiques.

PROCÉDÉ MINET. — Nous avons reconnu que des minerais aurifères à teneur moyenne étaient complètement épuisés par une digestion dans l'eau chlorée

nouvellement préparée, pendant un temps variant avec plusieurs facteurs, tels que la teneur du minerai, la richesse en chlore de la solution, son volume, et l'agitation du mélange.

Les expériences sur ce procédé bien qu'elles n'aient pas franchi les limites du laboratoire indiquent que son application serait très économique surtout si l'on préparait le chlore électrolytiquement ou mieux si l'on se servait pour former l'eau de chlore, du chlore devenu libre par l'électrolyse du chlorure d'or dissous, de telle sorte que théoriquement la même quantité de chlorure servirait indéfiniment.

3° Traitement électrolytique direct des minerais.

ÉLECTROLYSE DES MINERAIS AVEC LE CONCOURS DU MERCURE

On a d'abord essayé d'employer l'électrolyse en même temps que l'amalgamation ; c'est-à-dire d'électrolyser avec des *cathodes en mercure* des solutions, dans lesquelles le minerai se trouvait en suspension.

On admettait que les particules d'or les plus fines et qui ne pouvaient se trouver au contact du mercure, entraient en dissolution, en venant se heurter contre les anodes, et se déposaient ensuite sur le mercure et s'y dissolvaient.

PROCÉDÉ BARKER (1882). — Au moyen d'un courant d'eau on fait passer les minerais à traiter dans une série d'auges qui contiennent du mercure, constituant les cathodes ; chaque auge est muni d'un arbre non conducteur de l'électricité sur lequel sont fixés des agitateurs également non conducteurs et des anodes en laiton.

Les communications sont établies de façon que le courant pénètre par l'anode de la première auge, s'échappe par la cathode en mercure avant de passer dans la seconde auge, et ainsi de suite, pour finalement sortir par la cathode de la dernière auge.

Le chargement des auges à amalgamation avec le mercure a lieu comme à l'ordinaire.

Le groupage des auges, les agitateurs, les anodes peuvent offrir des dispositions, des combinaisons différentes, suivant les cas qui se présentent.

PROCÉDÉ BONNET (1883). — On projette du mercure finement pulvérisé dans un courant d'eau tenant en suspension les particules du minerai aurifères et à travers lequel passe un courant électrique.

PROCÉDÉ BODY (1883). — On dispose comme un moulin à boulets, un tambour en fer contenant des balles en fer ; on y verse une solution d'un sel ferrique mélangée au minerai à traiter.

Les métaux précieux sont dissous électrolytiquement, pendant la rotation du tambour et se précipitent sur ses parois intérieures et sur les boulets, qui servaient de cathodes.

On introduit ensuite dans l'appareil du mercure qui absorbe l'or et l'argent libres.

PROCÉDÉ MOLLOY (1884-1887). — Application du courant électrique aux appareils du type des anciens moulins à amalgamation de Schemnitz.

Voici la description, d'après Borchers, de l'appareil Molloy tel qu'il est employé par la *Hydrogen Amalgam Company*.

Le minerai à traiter est introduit dans le vase à décomposition G (fig. 38) par la trémie T fixée dans la cuvette B.

Celle-ci peut être mise en rotation à l'aide de l'arbre W ; elle est suspendue à ce dernier à l'aide d'une pièce en croix et elle frotte sur une couche de mercure K qui sert de dissolvant pour l'or en même temps que de cathode.

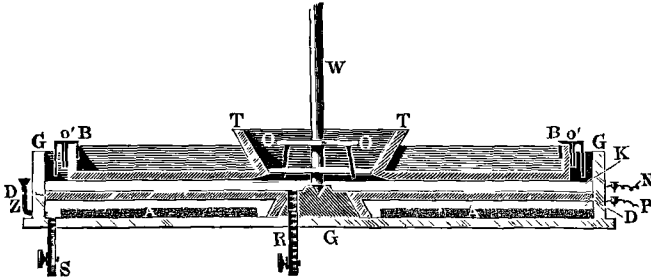


Fig. 33.

Au moyen de l'agitateur O, également sur l'arbre W, les particules de minerai sont poussées contre le fond de la cuve un peu échancré du côté de l'ouverture de la trémie, et le mercure ; elles sont forcées, par la rotation de la cuvette, en parcourant en spirale la surface du mercure, d'arriver jusqu'à l'espace annulaire qui se trouve entre la paroi du vase G et le bord de la cuvette.

Là, elles sont maintenues en mouvement par les agitateurs O' adaptés sur le bord de B, pour être ensuite finalement projetées par-dessus le bord du vase G.

Le mercure repose sur un diaphragme D, s'adaptant exactement à la paroi du vase G et au coussinet de l'arbre W ; ce diaphragme peut être en argile, en ciment, en cuir, en bois privé de résine ou en une autre matière convenable.

Sur le fond du vase G, sont adaptées comme anodes des plaques de charbon ou de plomb A, et l'intervalle de ces plaques et le diaphragme est rempli de sable.

Les tubes Z et S servent pour l'introduction de l'évacuation de l'électrolyte, qui peut être de l'acide sulfurique étendu, une lessive de soude ou une solution d'un sel de soude. N et P sont les conducteurs du courant.

Le tube R sert pour évacuer le mercure.

PROCÉDÉ BIRMINGHAM (1886) et PROCÉDÉ ATKINS (1887). — Ces deux procédés basés sur le même principe que les précédents n'offrent rien de particulièrement intéressant ; ils seraient peut-être même d'une application plus délicate.

PROCÉDÉS DIVERS. — De nombreux amalgamateurs électriques ont été pro-

posés après ceux qui viennent d'être signalés, sans qu'on puisse affirmer qu'ils aient fait faire à la question des progrès sensibles.

Edwards (1894), adapte comme anode, sur les parois verticales d'un vase, des plaques de charbon, et tapisse le fond d'une couche de mercure qu'il prend comme cathode; l'électrolyte est du cyanure de potassium; le minéral à traiter est maintenu en suspension au sein du liquide par l'agitation.

Danckwardt (1894), emploie comme anode un cylindre rotatif en fer, dont les parois intérieures sont garnies d'un revêtement approprié dont l'auteur n'indique pas la nature.

La cathode est constituée par un cylindre en tôle de cuivre amalgamé, isolé et placé dans le cylindre en fer suivant la direction de l'axe longitudinal.

Des palettes fixées à l'intérieur du cylindre en fer projettent, pendant la rotation, le minéral contre la cathode.

Ludwig (1894), opère l'amalgamation électrolytique dans une rigole à Schlamm.

Haycraft (1895) électrolyse une solution de sel marin tenant en suspension un Schlamm de minéral.

Comme vase, il emploie un bassin en fer muni d'un appareil de chauffage sur le fond duquel repose une couche de mercure.

ÉLECTROLYSE DES MINÉRAIS SANS LE CONCOURS DU MERCURE

Parmi les procédés qui entrent dans cette catégorie citons ceux de Cassel, Arbey, Stolp et Hannay; les trois premiers sont basés sur l'électrolyse des chlorures et l'attaque de l'or par le chlore; celui de Hannay est fondé sur l'action simultanée du chlore et du cyanure de potassium.

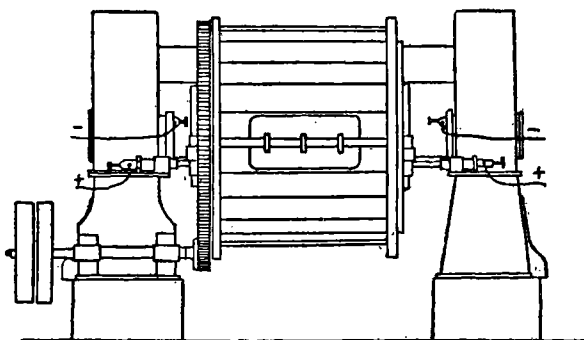


Fig. 39.

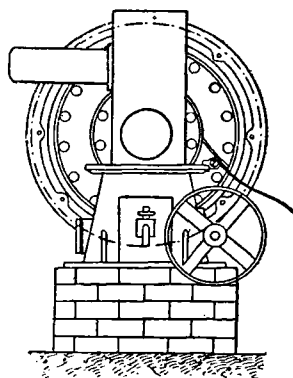


Fig. 40.

PROCÉDÉ CASSEL (1884 à 1887). — L'appareil électrolytique sert, en même temps, à la fabrication du réactif dissolvant, à l'attaque du minéral, et à la réduction du chlorure d'or formé.

Il se compose (fig. 39 et 40) d'un grand tonneau à l'intérieur duquel sont

fixées de nombreuses plaques en charbon de cornue, mises en communication avec le pôle positif d'une source d'électricité ; ce tonneau qui est muni d'une ouverture de décharge, tourne autour d'un axe horizontal creux, percé de nombreux trous et recouvert d'une toile filtrante en amiante.

L'axe qui est muni à l'intérieur d'une vis d'Archimède destinée à en extraire au fur et à mesure l'or qui s'y précipite, dans un état très divisé, est relié avec le pôle négatif de la source.

Cassel emploie pour dissoudre l'or, le chlore obtenu par la décomposition électrolytique d'une solution de sel marin mélangé de chaux.

Le chlorure d'or ainsi formé est décomposé à son tour et se dépose sur l'axe central, nous savons par quel moyen il est amené vers des paliers de déchargements.

Il n'existe aucune donnée précise sur l'application de ce procédé qui nous paraît assez délicate.

Il nous paraît préférable de scinder l'opération en trois : c'est-à-dire de préparer électrolytiquement l'eau chlorée dans un premier appareil ; de mélanger le réactif avec le minerai à traiter dans un second, où la dissolution de l'or est provoquée par l'agitation ; enfin d'électrolyser la solution aurique dans un troisième appareil.

C'est du reste cette observation qui nous a amené à imaginer le procédé décrit plus haut.

PROCÉDÉ ARBEY. — Électrolyse d'une solution de chlorure de sodium, additionnée d'acide sulfurique tenant en suspension du minerai en poudre.

L'appareil dans lequel se produit l'électrolyse est animé d'un mouvement de rotation.

Les anodes sont constituées de plaques de charbon, les cathodes de plaques de fer.

Le chlorure de sodium est décomposé, et le chlore naissant attaque l'or du minerai, qui se dissout dans l'électrolyse à l'état de chlorure.

La solution chlorée est séparée ensuite du minerai épuisé, et l'or est précipité dans un appareil indépendant par les procédés ordinaires connus.

Ce procédé se rattache à celui de Cassel, avec cette modification que l'or serait précipité dans un appareil indépendant de la cuve de dissolution ; à notre avis il serait de ce fait plus pratique que le précédent, mais notre observation reste toute entière et nous pensons que la seule méthode vraiment économique, et même facilement applicable parmi celles qui sont basées sur la dissolution de l'or à l'état de chlorure est celle que nous préconisons.

PROCÉDÉ STOLP (1886). — L'anode est formée (fig. 44) par un cylindre en charbon C, placé verticalement et qui peut tourner autour de son axe W. Ce cylindre est fermé à sa partie inférieure, par une pièce H, en tronc de cône, et à sa partie supérieure par un cône G, sur lequel se trouve un entonnoir F.

De ce dernier le minerai mélangé avec une solution de chlorure de sodium, coule lentement le long des parois extérieures de l'anode ; D est un diaphragme ; E une cathode en tôle de cuivre.

Au passage du courant, le chlore qui se dégage à l'anode, attaque les

substances métalliques du minerai et les transforme en chlorures ; ceux-ci sont traités à part en vue de l'extraction de l'or.

Cet appareil, par ses dispositions particulières, marque un progrès sur ceux de Cassel et d'Arbey ; mais n'en supprime pas l'inconvénient le plus grave ; celui de mettre en mouvement contre des anodes en charbon, plus ou moins fragiles, suivant leur forme, une grande quantité de matières dures, comme les minerais de fer, pour peu d'or produit ; 100 tonnes de minerais environ pour 1 kilogramme d'or.

PROCÉDÉ D'HANNAY (1886-1890). — Basé successivement sur l'action combinée du chlore et du cyanure de potassium et de l'électricité (1886) ; ou des deux derniers seulement (1890), cela sans cathode en mercure ; dans une troisième description parue également en 1890 l'auteur constituait la cathode par du mercure.

Bien que ce procédé ait été pris comme base de constitution d'une société importante *The Universal Extracting Gold-Process*, on n'a aucune donnée sur son application.

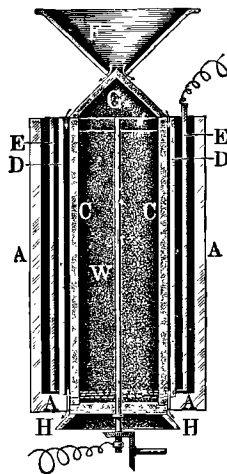


Fig. 41.

DEUXIÈME GROUPE : CUIVRE, PLOMB, ARGENT, BISMUTH, CADMIUM, MERCURE

CUIVRE

Le cuivre (Cu, poids atomique 63,4, poids spécifique 8,94) présente à l'état pur, sur sa cassure fraîche une couleur rouge jaune.

Sa structure est grenue lorsqu'il est coulé ; fibreuse lorsqu'il est forgé ou laminé.

Point de fusion 1054° ; point d'ébullition, 3000° environ.

On le rencontre dans la nature à l'état de cuivre natif : cuivre oxydulé Cu_2O ; cuivre oxydé CuO ; cuivre pyriteux Cu_2S , Fe^2S^3 ; cuivre panaché $(\text{Cu}^2\text{S})^3\text{Fe}^2\text{S}^3$; cuivre sulfuré CuS ; cuivre sulfaté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; malachite $(\text{HO})^2\text{Cu}^2\text{CO}^3$; azurite $(\text{HO})\text{Cu}^3(\text{CO}^3)^2$.

Les minerais sulfurés sont à la fois les plus répandus et les plus employés dans l'extraction du cuivre, qu'on isole, au moyen de la méthode chimique par grillage et réduction ; le cuivre natif et le cuivre oxydé ne sont que très rarement traités individuellement.

L'*électro-métallurgie* du cuivre comprend deux groupes distincts de procédés ; ceux qui se rattachent à l'*affinage* du métal brut, et les méthodes d'extraction par l'*électrolyse directe* des minerais, ou par *dissolution chimique et électrolyse* combinées.

De ces deux groupes, le premier est le plus important, par le nombre

des applications qui en ont été faites jusqu'à ce jour et par la manière approfondie dont l'étude des méthodes qui en font partie a été poursuivie.

Le cadre du présent traité ne nous permettant pas d'examiner cette industrie avec tous les détails que son importance réclame, nous renvoyons les lecteurs que cette question intéresse plus particulièrement aux ouvrages spéciaux de Fontaine et Borchers nous réservant cependant d'en rappeler les données principales.

ÉLECTRO-MÉTROMÉTALLURGIE

Affinage.

On connaissait dès 1800, la possibilité de précipiter le cuivre de ses dissolutions, au moyen du courant électrique, à la suite des recherches de *Cruikshank*; toutefois on ne pouvait songer à tirer partie industriellement de ce fait, qu'après la découverte des machines électriques qui fournissent le courant à bon marché.

Bequerel, de 1835 à 1840 effectua quelques travaux relatifs au traitement électro-chimique des minerais d'argent, de plomb et de cuivre; nous reviendrons sur ces recherches à l'article plomb.

Peu après la découverte de la galvanoplastie par *Jacobi*, *Smée* reconnut l'importance de l'électrolyse appliquée à la métallurgie (1841 à 1851).

Un des premiers, *Patenaud* (1867) fait connaître une méthode permettant de traiter les eaux cuivreuses de cémentation. Cette méthode consiste à remplir de morceaux de fonte une série de bacs en sapin, contenant la solution de sels de cuivre mélangés avec certaines proportions de sel marin.

Les parties métalliques constituaient l'anode; la cathode était formée de morceaux de coke. *Elkington* (1871) propose l'extraction du cuivre des mattes cuivreuses.

Les mattes étaient fondues et coulées en plaques. Elles étaient plongées ensuite dans une solution de sulfates de cuivre et servaient d'anodes.

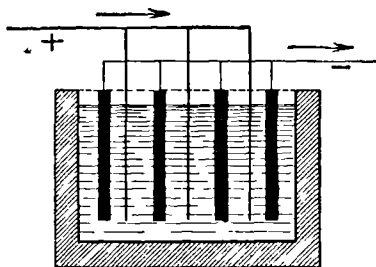


Fig. 42.

Bientôt grâce aux machines électriques à courant continu *Gramme* et *Siemens*, les procédés d'affinage se répandent dans l'industrie, et M. Fontaine leur donne en France une grande impulsion.

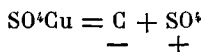
GÉNÉRALITÉS. — Le cuivre du commerce, provenant de minerais de cuivre, conserve certaines proportions d'impuretés ou de métaux étrangers comme le bismuth, le plomb, l'antimoine, l'étain, l'arsenic, le fer, le nickel, le cobalt, le zinc, l'argent, l'or et le platine.

Lorsque la proportion de ces divers éléments, n'excède pas 10 p. 100, le cuivre peut être affiné par l'électrolyse; à cet effet, il est amené sous forme de plaques de dimensions variables avec les procédés, mais dont la largeur

est égale aux deux tiers environ de la hauteur ; l'épaisseur ne dépassant guère 2 centimètres.

Ces plaques sont introduites dans des bacs semblables à celui qui est représenté par la figure 42 et servent d'électrodes positives ou anodes, les électrodes négatives ou cathodes étant constituées par des plaques de cuivre pur.

Les bacs ou cuves reçoivent une solution d'un sel de cuivre, le sulfate généralement, qui est décomposé par le courant :



Le cuivre se dépose en couches uniformes sur les cathodes ; le groupement moléculaire SO^4 se porte vers les anodes et attaque le cuivre qui les constitue pour régénérer le sulfate de cuivre, de telle sorte que le travail électrolytique se résout en un transport du cuivre des anodes aux cathodes, et qu'il n'y a pas à proprement parler de force contre-électromotrice appréciable, aussi le travail du courant se réduit-il sensiblement à un travail calorifique de l'expression $Tc = \frac{RI^2\theta}{g \times J}$; R étant la résistance de l'électrolyte ; et la formule de régime du système électrolytique est la traduction de la loi de Ohm $E = RI$, au moins pour de faibles densités de courant ; E étant la différence de potentiel aux électrodes, I l'intensité du courant.

Pour une disposition d'appareils et une densité de courant déterminées, la valeur de E change avec la pureté des anodes ; moins ces dernières renferment d'impuretés et plus la densité de courant employée peut être grande.

Cette dernière quantité oscille entre 20 et 100 ampères par mètre carré ; et la différence de potentiel E varie suivant les procédés entre 0,3 volt et 0,7 volt.

Nous verrons plus loin ce que deviennent les impuretés.

Dans un travail qu'il a fait paraître dans les *Annales du Conservatoire des Arts et Metiers*¹, M. U. Le Verrier a rappelé quelques données très intéressantes sur l'affinage du cuivre qui résument très bien cette question.

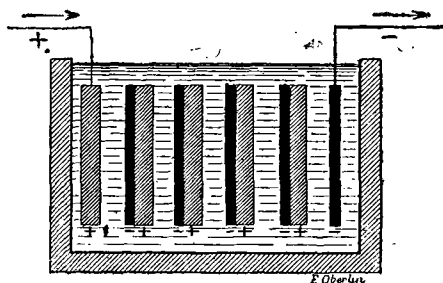


Fig. 43.

DISPOSITION DES ÉLECTRODES. — Les anodes et les cathodes sont réunies en quantité (fig. 42) ; on les suspend à deux conducteurs qui longent la cuve d'un bout à l'autre. Le courant est amené dans le bain par toutes les anodes à la fois, et sort, après avoir traversé l'électrolyte, par toutes les cathodes.

Les anodes occupent les rangs impairs, les cathodes les rangs pairs.

De la première cuve, le courant se rend à la seconde de même disposi-

¹ U. LE VERRIER. *Applications de l'électrolyse à la métallurgie*. Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55, Paris.

tion que la première, et ainsi dans toute série des cuves qui sont dites *établies en tension*.

Nous ne citerons que pour mémoire une autre disposition dans laquelle les plaques sont toutes isolées, sauf celles des deux extrémités.

Le courant, entrant par un bout de la cuve soit de l'autre côté, après avoir traversé normalement toutes les plaques sur son passage (fig. 43).

Chaque plaque, sauf la première et la dernière joue le rôle de cathode par une face et d'anode par l'autre.

Il ne semble pas que cette disposition ait fourni des résultats heureux ; nous donnons la préférence à la première, beaucoup plus répandue du reste.

DISTANCE DES ÉLECTRODES. — Il y a intérêt à rapprocher les électrodes le plus possible, pour diminuer la résistance du bain R, et, par suite, la différence de potentiel aux électrodes ; mais on ne peut dépasser une certaine limite à cause des boues qui s'interposeraient entre les électrodes et offriraient un chemin direct au courant sans profit pour l'affinage.

Avec les anodes en cuivre presque pur, on peut réduire la distance à 3 centimètres ; avec les cuivres bruts de mauvaise qualité, il faut la porter à 7 centimètres ; le plus souvent, elle est de 4 à 5 centimètres.

COMPOSITION DE L'ÉLECTROLYTE. — Les dissolutions généralement employées contiennent 15 à 20 p. 100 de sulfate de cuivre, 5 à 6 p. 100 d'acide sulfurique libre.

La présence de l'acide sulfurique favorise la pureté du dépôt ; mais, en trop grand excès, cet acide retarderait la précipitation du cuivre, d'où une augmentation de dépense d'énergie.

La liqueur devant rester homogène et de composition constante, il convient de la maintenir en mouvement.

Pour assurer cette circulation les cuves sont disposées en étages, et des siphons transvasent d'une manière continue le liquide de l'une dans l'autre ; le liquide est ensuite ramené à la cuve supérieure au moyen d'une pompe.

M. Thofehn préconise la ventilation de l'électrolyte avant qu'il soit versé dans les baigns ; cette aération faciliterait la précipitation au fond de la cuve des sulfates basiques provenant des impuretés du cuivre et même d'une partie du fer qui se peroxyde.

On peut aussi injecter de l'air directement dans les bacs ; mais à condition d'éviter une trop grande agitation du liquide ; Borchers a indiqué un appareil qui obvie à cet inconvénient. L'air n'est pas envoyé directement dans le bain, mais dans un tuyau recourbé, ouvert aux deux bouts, s'élevant du fond de la surface.

Dans ce tuyau pénètre un tube en verre terminé en pointe sur lequel se fait l'insufflation ; les bulles d'air se mêlant au liquide contenu dans le tuyau, et il en résulte une sorte d'émulsion qui s'échappe de ce dernier ; le bain se trouve ainsi aéré sans avoir à subir une violente agitation.

CHAUFFAGE DES BAINS. — La température de l'atelier dans les affineries est de 16° à 20°. Siemens et Halske conseillent de chauffer les liqueurs pour activer la précipitation de l'antimoine et du bismuth.

L'élévation de température diminue aussi la résistance du bain ; cette

diminution très appréciable est de 2 p. 100 par degré centigrade (Kohlrausch).

DENSITÉ DU COURANT. — D'après Sprague, on obtient encore de bons dépôts avec 300 ampères par mètre carré ; ce qui correspond à un accroissement d'épaisseur de $\frac{36}{1000}$ de millimètre à l'heure. Mais ces expériences étaient faites avec du cuivre pur.

Dans la plupart des affineries, montées au début en Europe, le régime variait entre 20 et 40 ampères par mètre carré.

Aux États-Unis, on marche souvent à 80 et 100 ampères par mètre carré.

ÉNERGIE DÉPENSÉE. — M. le D^r Elbs indique que la quantité d'énergie dépensée pour affiner une tonne de cuivre par jour, varie suivant la qualité du métal traité.

On dépense : 13 chevaux pour déposer une tonne de cuivre par journée de 20 heures, en partant d'un cuivre presque pur, à 99,6 p. 100, par exemple :

22 chevaux avec un métal à	98 p. 100
40 — —	95 p. 100
66 — —	90 p. 100

Ces chiffres ont été observés avec un courant de 20 ampères par mètre carré de surface (D = 0,2 ampères) de cathodes, lequel met cinq mois à former un dépôt de 10 millimètres d'épaisseur ; ils correspondent au minimum de travail moteur qu'on peut pratiquement dépenser.

Si l'on emploie des courants plus intenses, la rapidité du dépôt croît proportionnellement au nombre d'ampères, mais la force nécessaire pour déposer journellement une tonne croît en général dans des proportions plus grandes.

LES CORPS ÉTRANGERS. — Au fur et à mesure de la désagrégation des anodes (cuivre noir traité) sous l'influence de l'électrolyse, les impuretés que contient le cuivre sont mises en liberté.

Les métaux insolubles comme l'argent, l'or, le platine, se retrouvent à l'état libre dans les boues qui s'amassent au fond des cuves.

Ces boues renferment également le bismuth et le plomb qui sont attaqués, en même temps que le cuivre des anodes, par le groupement moléculaire ou anions (SO³ + O) et précipités à l'état de sulfates basiques ; l'étain se comporte de la même manière que le plomb et le bismuth.

Les corps solubles sont le fer, le nickel, le cobalt, le zinc ; leurs sulfates se mélangent à l'électrolyte et l'altèrent peu à peu ; mais il ne se dépose pas sur les cathodes tant qu'ils sont en quantité limitée et que la liqueur reste acide.

L'antimoine est en partie soluble et en partie insoluble sous la forme de sulfate basique ; ce corps est, avec l'arsenic et l'étain, un des premiers qui se précipiterait en même temps que le cuivre, et nuirait à sa qualité, lorsque la liqueur devient neutre.

Toutefois, comme l'étain provoque la précipitation de l'arsenic sous la forme de sels complexes, on a proposé d'en ajouter aux anodes pour traiter les cuivres arsenicaux.

RÉGÉNÉRATION DE LA LIQUEUR. — On purifie l'électrolyte, lorsqu'il est trop chargé, d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth, en le filtrant à travers une couche d'oxyde de cuivre.

La solution se neutralise et l'on en achève la purification en la faisant passer sur de l'oxyde de fer fraîchement précipité.

On la débarrassera en partie du fer, en l'exposant à l'air, ou en y insufflant de l'air comprimé qui transformera le sulfate de protoxyde de fer en sulfate basique de sesquioxyde qui se précipite.

Quand la liqueur est très altérée, on la remplace par une solution nouvelle ; et on retire le cuivre qu'elle renferme au moyen de l'électrolyse avec anodes insolubles.

TRAITEMENT DES BOUES. — Les boues renferment les métaux : or, argent, cuivre, plomb, étain, arsenic, antimoine.

On peut les faire passer directement à la coupellation, ou les refondre avec des produits plombeux, pour concentrer les métaux précieux dans le plomb obtenu et faire passer les autres éléments dans les mattes.

M. Thofchn purifie les boues en dissolvant l'antimoine, le plomb, l'étain ; à cet effet, il les suspend dans un panier, au milieu d'un bain de chlorure de fer, et les soumet à l'action d'un courant très faible.

Il arrive parfois que les affineurs de cuivre ne traitent pas eux-mêmes les boues ; comme la valeur de celles-ci dépend uniquement de leur teneur en or, argent et cuivre, il importe d'en effectuer une analyse rigoureuse.

M. Hollard, dans une note présentée à l'Académie des sciences, a décrit en ces termes une méthode de dosage des boues qu'il peut être utile de connaître :

La grande richesse des boues en or et en argent leur donne une certaine valeur comme le montre les analyses qui suivent :

	I	II	III	IV
Argent	25,816	34,521	34,480	46,580
Or	0,0337	0,0768	0,102	0,1504
Cuivre	18,475	24,042	18,516	18,475

L'analyse par voie sèche, pour la détermination de l'or et de l'argent, a été admise jusqu'ici dans les raffineries électrolytiques de cuivre ; elle est également adoptée par l'acheteur et par le vendeur des boues. Cette méthode consiste à faire fondre quelques grammes de boues en présence de litharge et de fondants appropriés, de façon à réunir dans un seul culot de plomb tout l'argent et tout l'or. Ce culot de plomb est coupellé, ce qui donne un bouton constitué par l'or et l'argent de l'échantillon soumis à l'analyse. Ce bouton est pesé, puis dissous dans l'acide nitrique. On pèse l'or ainsi séparé, et le poids de l'argent s'obtient par différence. Quant au cuivre, on le dose généralement volumétriquement par la méthode de Volhardt, après attaque des boues par de l'eau régale, filtration du chlorure d'argent et évaporation du liquide filtré avec de l'acide sulfurique.

Le dosage de cuivre est, comme on le voit, long et compliqué ; la méthode de dosage de l'argent et de l'or est relativement simple, mais laisse beaucoup à désirer quand à l'exactitude des résultats ; en effet, dans la plupart

des mélanges de fondants employés pour la séparation de l'argent et de l'or, on évite l'emploi du nitre qui, cependant, peut seul faire passer la plus grande partie des impuretés dans les scories et seul permet d'obtenir à la coupellation un bouton d'argent ou d'or pur. Si l'emploi du nitre est ainsi évité, c'est qu'il peut faire passer une partie de l'argent dans les scories ; par contre, en l'absence du nitre, on s'expose à la formation d'une certaine proportion de sulfure et d'arséniure d'or qui n'est pas entraînée dans le culot de plomb (Rivot).

Dans la méthode employée par M. Hollard, ce chimiste ne cherche pas à séparer par la voie sèche la totalité de l'argent, mais la totalité de l'or, et cela par le moyen du nitre. Quant à l'argent et au cuivre, il le dose par voie humide. La méthode est rigoureusement exacte et exige peu de manipulations.

Dosage de l'or. — On fait un mélange intime de :

	Gr.
Boues desséchées et pulvérisées	12,5
Litharge.	50,0
Nitre	10,0
Carbonate de soude sec	25,0
Borax fondu pulvérisé	15,0

On introduit le mélange dans un creuset qui doit être rempli tout au plus jusqu'à la moitié de sa hauteur ; on recouvre les matières de carbonate de soude sec. On fait chauffer très lentement jusqu'à fusion tranquille ; à ce moment on introduit en une seule fois un mélange de 20 grammes de litharge et de 0,4 grammes de charbon afin de réunir au fond du creuset les parcelles de plomb métallique qui peuvent encore rester dans la scorie. On termine par un coup de feu de quelques minutes.

L'opération dure environ trois quarts d'heure. On casse le creuset et on en retire un culot de plomb qui pèse de 15 à 20 grammes.

Il ne faut jamais agiter les matières avec une lame de fer pendant l'opération si on ne veut pas s'exposer à avoir un culot de plomb riche en antimoine et en fer ; ce qui nuiraient à la coupellation (Rivot). Enfin on coupelle.

Dosage de l'argent et du cuivre, 5 grammes de boues séchées, pulvérisées et contenues dans une capsule en porcelaine sont introduits dans un tube de verre.

On fait passer à travers ce tube un courant de chlore sec et on le chauffe progressivement jusqu'à ce que le tube soit porté au rouge sombre.

On peut chauffer plusieurs nacelles dans le tube, et conduire conséquemment plusieurs analyses en même temps. Quand il ne se dégage plus de chlorures volatils, on arrête l'opération ; on obtient ainsi un résidu constitué par les chlorures d'argent, de cuivre et de plomb, et de l'or.

Ce résidu est repris par de l'eau aiguisée d'acide nitrique qui dissout le cuivre : on filtre et la solution cuivrique est évaporée à sec avec 5 centimètres cubes d'acide sulfurique jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques gouttes de cet acide on reprend le résidu de l'évaporation par 20 centimètres cubes d'acide nitrique pur et de l'eau ; on étend à 300 à 350 mètres cubes et on précipite le cuivre par électrolyse.

Quant au chlorure d'argent, on le dissout dans une solution de cyanure de potassium, en versant, sur le filtre qui le contient de 120 à 140 centimètres cubes d'une solution de ce sel à 20 p. 100.

Le liquide filtré est étendu à 300 centimètres cubes avec de l'eau. On prélève 50 centimètres cubes de cette solution, on étend à 300 ou 350 centimètres cubes. Le bain, ainsi obtenu, est électrolysé avec un courant de 0,05 ampères pendant vingt-quatre heures.

Dans ces conditions on obtient un dépôt d'argent pur et complet.

Cette méthode d'analyse permet de conduire plusieurs analyses en même temps.

PRIX DE REVIENT DE L'AFFINAGE D'UNE TONNE DE CUIVRE. — Pour établir le prix de revient, il faut tenir compte de plusieurs articles : 1° la force motrice qui, pour le dépôt d'une tonne par jour, peut varier de 15 à 40 chevaux, suivant la densité de courant aux électrodes ; on admet pour le prix du cheval-heure 0,06 franc, avec les machines à vapeur comme force motrice.

En admettant une marche de 20 heures par jour, cela entraîne une dépense de 18 francs par tonne lorsqu'on dépense 15 chevaux et 48 francs lorsque l'énergie dépensée est de 40 chevaux-journées.

2° L'amortissement du matériel, qui varie en raison inverse de la densité du courant et qui oscille dans la plupart des raffineries connues entre 5 et 10 francs par tonne.

3° La main-d'œuvre, comprenant la surveillance des bains (5 à 10 fr.), la fabrication des anodes (10 à 15 fr.), celle des cathodes (5 à 7 fr.), représentent en totalité une dépense à peu près égale à celle de la force motrice.

4° Frais généraux et intérêt du cuivre immobilisé pouvant s'élever à 20 francs environ par tonne.

M. Borchers donne, d'après M. Siemens, la comparaison suivante du prix de revient : 1° avec une densité de courant faible ; 2° avec une densité forte, le liquide étant chauffé.

PRIX DE REVIENT de l'affinage d'une tonne de cuivre.	30 AMPÈRES	100 AMPÈRES
	par mètre carré.	liquide chauffé.
	fr.	fr.
Coût de la force motrice (0 fr. 06 par cheval-heure).	21	38
Main-d'œuvre	38	19
Intérêt du cuivre immobilisé.	20	6
Amortissement des installations	10	5
Chauffage	»	6
Régénération	5	»
	94	74

Aujourd'hui, le prix de revient en France d'après M. Fontaine, serait au moins de 100 francs par tonne. Dans les grandes usines d'Amérique, il est inférieur à 50 francs.

PROCÉDÉS DIVERS. — Nous connaissons déjà les premières tentatives d'élec-

tro-métallurgie du cuivre faites avant la machine *Gramme*; cette découverte devait assurer à cette industrie une application pratique et économique.

Depuis, cette industrie s'est considérablement développée et cependant la quantité de cuivre affiné n'excède pas encore le vingtième de la production totale de ce métal.

Les principales raffineries connues sont : en Allemagne, les usines d'Oker, Goslar, Hambourg, Aix-la-Chapelle, Cologne et de Mansfeld, qui, dès l'année 1892, produisaient 9 tonnes de cuivre pur par jour.

L'Angleterre vient ensuite avec une production de 6 tonnes, provenant surtout des usines de Birmingham et de Swansea.

La France occupe le troisième rang, en affinant journallement 4 tonnes environ de cuivre à Biache, Dives, Eguilles, Pont-de-Chery, Bellegarde, Lyon.

L'Italie en produit 2 tonnes à l'usine Sestre-Levante.

La production américaine égale celle de l'Allemagne; ses principales usines sont celles de Pittsburg, Denvea, aux Etats-Unis; celles de Californie, du Mexique et du Chili.

AFFINERIE D'OKER. — Quelques renseignements sur cette usine ont été publiés par Frölich, ingénieur de la Société Siemens et Halske qui avait été chargée de l'installation de l'affinerie, comme du reste de la plupart de celles qui se sont répandues en Allemagne.

Au début, six machines électriques furent mises en fonctionnement, précipitant chacune 250 à 300 kilogrammes de cuivre par jour, avec une dépense de 7 à 8 chevaux.

Le rendement annuel s'élevait à 500-600 tonnes de cuivre; le métal à raffiner subissait préalablement un affinage métallurgique et ne contenait que 0,3 à 0,5 p. 100 d'impuretés.

Deux systèmes de bacs étaient mis en pratique; l'un ne comprenait que des grands bacs peu nombreux, l'autre des bacs plus petits, en plus grand nombre.

Le cuivre brut aussi bien que le cuivre pur sont employés sous forme de plaques ayant environ 1 mètre de longueur et 0,5 m. de largeur; l'épaisseur des plaques de cuivre brut qui sont soumises à l'électrolyse s'élève à environ 15 millimètres; celle des plaques du cuivre électrolytique est un peu plus faible.

L'intensité du courant est de 1 000 ampères dans les grands bacs; 240 dans les petits.

La tension du courant ou différence de potentiel aux électrodes est de 0,27 volt dans les grands et de 0,37 volt dans les petits, la *densité de courant* étant plus grande dans ces derniers appareils que dans les premiers.

Frölich insiste sur l'intérêt qu'il y a pour une bonne marche de ne traiter que des cuivres aussi purs que possible.

AFFINERIE DE K. ET H. BORCHERS, A GOSLAR (ALLEMAGNE). — La figure 44 représente la forme des anodes et la figure 45 celle des cathodes K employées dans cette affinerie.

Les anodes, *a*, sont obtenues dans des moules ou châssis faciles à démonter et reposant sur une plaque de fer (fig. 46).

Les cathodes sont formées de lames minces de cuivre pur.

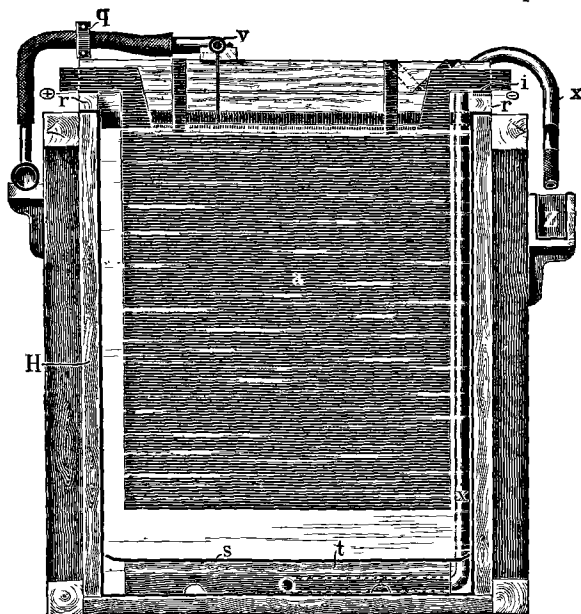


Fig. 44.

Les bains ou cellules à décomposition sont des cuves en bois (de pitchpin généralement) H, avec revêtement intérieur en plomb. Ce dernier est recourbé par-dessus le bord de la cuve. Sur celui-ci est appliqué un cadre en bois r imprégné d'huile ou d'autres substances empêchant l'absorption de l'eau ; ce cadre a pour but de maintenir isolés l'un de l'autre les conducteurs du courant + et - , qui consistent en deux rubans de cuivre laminé.

L'électrolyte est une dissolution de sulfate de cuivre, additionnée d'acide sulfurique ; on

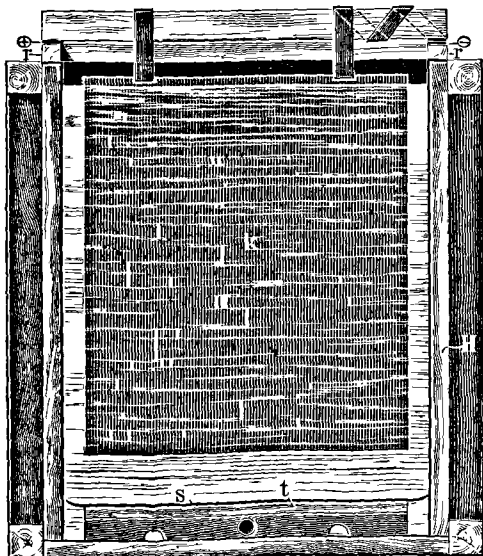


Fig. 45.



Fig. 46.

en assure la circulation à travers toute la série des bacs au moyen de tuyaux de distribution *v* (fig. 44); cette opération bien comprise est une des principales causes de succès, elle permet de maintenir constante la composition de l'électrolyte.

H. et K. Borchers préconisent *pour en conserver la pureté le plus longtemps possible*, l'emploi de l'air qu'on introduit dans le bain à l'état de jet très fin, qui se dissémine dans le liquide sous forme de très petites bulles, par le dispositif *b, g*, représenté figure 47 et figure 48.

Un gros tuyau en plomb *b*, part du niveau du liquide, descend jusqu'au fond de celui-ci en se prolongeant par sa branche horizontale jusqu'au-dessous de la cuvette à Schlamm.

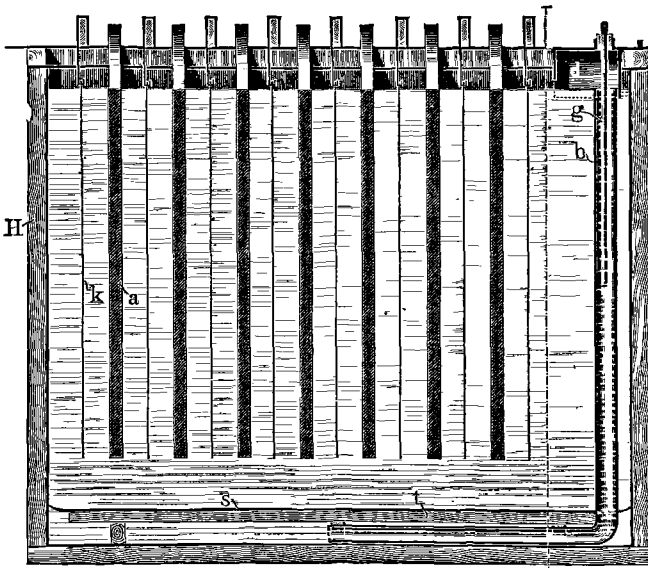


Fig. 47.

Ce tuyau renferme un tube en verre *g*, terminé à sa partie inférieure par une pointe fine; c'est par ce tube de verre que l'air est introduit dans la colonne liquide contenue dans *b*.

Voici les principaux avantages de l'insufflation d'air :

L'arsenic, le fer et les métaux de la même famille sont précipités même dans des lessives acides, à l'état d'arséniate ferrique et le liquide reste complètement clair.

Le bismuth et l'antimoine se précipitent également à mesure que diminue la teneur en acide de l'électrolyte et restent alors en partie indissous dans le schlamm des bains.

Siemens et Halske recommande en outre de chauffer l'électrolyte, ce qui favorise la précipitation du bismuth et de l'antimoine.

PROCÉDÉ THOFERN. — Suivant Hering, ce procédé est caractérisé par l'em-

ploi de très *grands bains* que l'on construit en bois avec revêtement de plomb, ou en béton avec enduit de goudron.

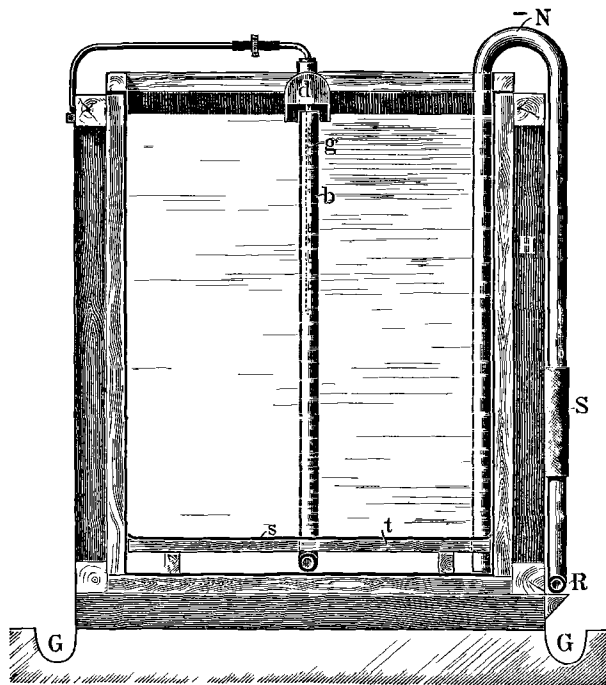


Fig. 48.

Comme électrolytes, Thofehn recommande les dissolutions suivantes de composition variant avec la nature du cuivre traité et les densités de courant :

DENSITÉ DE COURANT.	ÉLECTROLYTE.	
	Sulfate de cuivre.	Solution aqueuse. Acide sulfurique.
<i>Cuivre noir.</i>		
30 ampères par mètre carré.	15 p. 100	5 p. 100
50 — — — — —	20 p. 100	5,5 p. 100
<i>Cuivre Bessemer.</i>		
60 ampères par mètre carré.	25 p. 100	6 p. 100

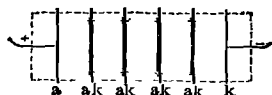


Fig. 49.

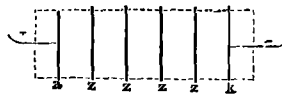


Fig. 50.

PROCÉDÉ STALMANN. — Employé aux usines d'Anaconda dans l'État de Montana (États-Unis), à ce qu'affirme Schnabel; sans ce témoignage on dou-

terait de la véracité de cette information, tant il paraît improbable que le dispositif décrit par l'auteur puisse donner un bon résultat.

Le procédé Stalman est basé sur un arrangement d'électrodes rappelant l'ancienne pile *Volta* et dont la figure 49 donne une idée.

Les électrodes sont disposées en série dans chaque bain. Comme première électrode, on suspend une anode ; viennent ensuite alternativement des plaques-cathodes et des plaques anodes réunies entre elles par paires jusqu'à enfin une plaque-cathode qui ferme la série.

Hayden simplifie l'appareil Stalman, en supprimant dans toute la série des électrodes les plaques-anodes et en terminant par une plaque de cuivre pur.

Il suspend dans le bain une série de plaques de cuivre brut ; il fait communiquer la première plaque de cuivre brut avec le pôle positif de la source et la plaque de cuivre pur, qui se trouve à l'extrémité opposée, avec le pôle négatif (fig. 50).

Le cuivre pur est précipité sur les côtés des plaques intermédiaires tournés vers l'entrée du courant, tandis que du cuivre se dissout aux côtés tournés vers la sortie.

PROCÉDÉS SMITH ET RANDOLF. — Basés sur un dispositif analogue à celui des méthodes précédentes, avec cette modification que le plan des électrodes est horizontal au lieu d'être vertical.

PROCÉDÉ GERRISH FARMER. — Le cuivre est reçu sur une cathode cylindrique rotative (50 tours par minute) recouverte d'un vernis isolant aux points où l'on veut éviter le dépôt ; ce qui détermine une ligne de rupture facile ; ce procédé est appliqué plus particulièrement pour l'obtention du cuivre en feuille.

PROCÉDÉ ELMORE. — M. Elmore a imaginé un procédé d'affinage du cuivre semblable au précédent, en y apportant toutefois un perfectionnement. Le dépôt formé sur le cylindre tournant est continu dans ce procédé ; en plus,

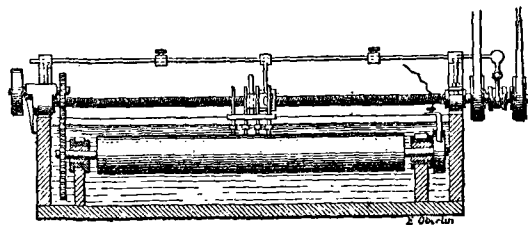


Fig. 51.

le cuivre est laminé au fur et à mesure de sa formation molécule par molécule, pour ainsi dire, au moyen de galets en agate qui possèdent un mouvement de va-et-vient suivant la génératrice du cylindre (fig. 51).

On obtient avec ce procédé des tubes de toute pièce ; M. Elmore avait proposé de fabriquer des fils en formant le dépôt sur un mandrin creusé

d'une rainure hélicoïdale dont les filets seraient protégés par un enduit isolant ; mais ce système n'a pas été appliqué.

D'après Titus Ulke, le procédé Elmore ne donnerait pas les résultats qu'on en attendait ; les tubes seraient sujet à s'exfolier.

En France, il est appliqué cependant avec succès à l'usine de Dives, fondée par Secrétan qui appartient aujourd'hui à la Société française d'électro-métallurgie et les tubes qu'on y obtient sont très appréciés par la marine.

On pouvait remarquer à l'exposition de 1900, classe 24, des tubes sans soudure, constitués de cuivre électrolytique ; l'un d'eux pesait 570 kilogrammes avec, comme dimensions ; longueur 3 mètres ; diamètre 1,2 m. épaisseur 3 millimètres.

PROCÉDÉ COWPER-COLES. — M. A. Bainville a donné dans l'*Electricien*¹ des renseignements très complets sur ce procédé, d'après une conférence présentée à la société des ingénieurs électriciens de Londres par l'auteur lui-même.

M. Cowper-Coles a réussi à améliorer les procédés d'affinage du cuivre, en employant ce qu'il appelle, le *procédé centrifuge*.

Il a pu ainsi produire des tubes d'une finesse de grain remarquable en employant des densités de courant de 22 ampères par décimètre carré et des différences de potentiel de 0,5 à 0,7 volt par bain.

Le procédé de M. Cowper-Coles est très différent de ceux qui ont été rappelés plus haut et bien qu'on y utilise une cathode rotative, il se différencie du procédé Elmore par la suppression des brunissoirs dont l'effet se trouve remplacé par le frottement de l'électrolyte, sur la cathode qui tourne à grande vitesse.

Cette rotation rapide de la cathode chasse les bulles gazeuses qui s'en dégagent et en éloigne les impuretés en suspension dans l'électrolyte ; ce sont là de très bonnes raisons pour avoir un dépôt parfait et exempt de défauts.

Les résultats qu'on peut obtenir par la rotation des cathodes ont été clairement montrés par l'examen de microphotographies.

La composition chimique de l'électrolyte employé était la suivante :

	Grammes par litre.	Pourcentage.
Sulfate de cuivre.	140	10,95
Acide sulfurique	139	10,90
Sulfate ferreux.	0,34	0,02
Eau	1 000	78,13
		100,00

L'appareil qu'on pouvait voir à l'Exposition de 1900, est fort simple. Il consiste en un boc de bois, dans lequel sont placées des pièces de cuivre servant d'anodes.

La cathode occupe le centre du bac et est constituée par un mandrin creux en laiton qui est supporté par un marbre mobile. Cet arbre traverse le fond du bac et se prolonge au-dessous.

Ce prolongement porte une poulie ou une roue dentée à l'aide de laquelle l'arbre peut être mu à la vitesse désirée.

¹ N° 493, 30 juin 1900.

La portion de l'arbre qui est en contact avec l'électrolyte est revêtue d'une enveloppe en fonte brute qui la protège contre l'attaque du bain.

Le mandrin de laiton repose sur l'extrémité supérieure de l'arbre, par une *pièce métallique* se terminant par un anneau à l'aide duquel le mandrin peut être sorti du bain quand l'opération de dépôt est terminée : la portion cylindrique de la *pièce métallique* qui est à l'extérieur du bac sert de collecteur ; deux balais viennent s'y appuyer et relient ainsi la cathode mobile au pôle négatif de la source du courant ; les porte-balais sont articulés de façon à pouvoir être écartés du collecteur quand on veut sortir le mandrin du bain.

A la partie inférieure du mandrin est fixée une plaque de garde en matière isolante qui a pour but de prévenir la formation de grains.

Pendant l'opération, l'électrolyte est fortement agité ; à cet effet, la solution est refoulée dans un réservoir et elle doit traverser un filtre avant de retourner au bac ; ce filtre retient toutes les impuretés que les anodes peuvent avoir laissé échapper et qui sont en suspension dans le liquide.

Le mandrin est un peu conique, et on le graisse légèrement de façon à pouvoir détacher facilement le tube de cuivre déposé qui l'entoure.

Quand on veut obtenir des feuilles de cuivre, il suffit de couper le tube suivant une génératrice, de l'aplanir et de le recuire. Quand on désire faire du fil, on enroule en spirale autour du mandrin une bande de matière isolante ; le dépôt se fait dans l'intervalle des spires et est arrêté quand son épaisseur est égale à la distance des spires. Il faut alors recuire la spirale de cuivre obtenue et l'étirer à la filière.

Les essais effectués pour déterminer l'influence de la vitesse de rotation de la cathode sont très probants. Les dépôts faits dans le même bain, et avec la même densité de courant (18 A. par décimètre carré) quand la cathode tourne à 30 tours ou à 1 000 tours par minute, sont totalement différents.

Dans le premier cas, le cuivre se dépose sous forme de boue ; dans le deuxième, son aspect est lisse et brillant.

L'électrolyte employé dans ces essais avait la composition suivante :

	Grammes par litre.	Pourcentage.
Sulfate de cuivre	188	12
Acide sulfurique	376	24
Eau		64
		100

L'acidité du bain a aussi une action marquée sur la différence de potentiel nécessaire : quand on opère à froid, il ne faut cependant pas dépasser 7,24 p. 100 d'acide libre, sinon la différence de potentiel aux bornes du bain augmente très rapidement ; à chaud (71°) au contraire cette influence de l'acidité ne se fait pas sentir et la différence de potentiel est encore notablement diminuée.

Les tableaux suivants, II et III, permettent de suivre ces phénomènes.

TABLEAUX II, III et IV

NUMÉRO	DENSITÉ de courant en ampères par dm ² .	SOLUTION A FROID		POURCENTAGE d'acide libre.	VITESSE par minute.
		Voltage.	Gr. de SO ⁴ H ² par kilogr.		
1	14	3,5	0	0	471
2	14	2,5	37,5	3,03	471
3	14	2	50	4	523
4	14	1,8	63	4,95	471
5	14	2,2	158,5	11,52	523
6	14	8	189	13,31	523
7	14	12	250	17,24	471
8	14	14	375	23,81	523
9	14	20	630	34,24	628

NUMÉRO	DENSITÉ de courant en ampères par dm ² .	SOLUTION A CHAUD		POURCENTAGE d'acide libre.	VITESSE par minute.
		Voltage.	Gr. de SO ⁴ H ² par kilogr.		
1	14	3,5	0	0	500
2	14	1,3	63	4,95	500
3	14	0,9	126	9,43	500
4	14	0,8	189	13,51	500
5	14	0,75	250	17,24	500
6	14	0,75	317	20,66	500
7	14	0,7	375	23,81	500
8	14	0,7	630	34,24	580

AMPÈRES	VOLTS	TEMPÉRATURE
0,55	8	15°,8
4	7	21°,2
8	5	24°
10	4	25°,5
14	2	27°,8
16	1	32°,23
16	0,85	37°,8
16	0,80	49°
16	0,75	60°
16	0,70	82°
16	0,70	93°

Le tableau IV montre l'influence de la température du bain sur la baisse de la différence de potentiel. On observera sur le tableau que la résistance intérieure du bain baisse également et que, par suite, l'intensité du courant augmente en même temps que la différence de potentiel diminue ; il est probable que la température la plus favorable pour une marche normale est 60°.

La perte de cuivre dans les solutions chaudes, par dissolution chimique de la cathode et l'anode est indiquée dans le tableau V.

Cette perte est inversement proportionnelle à la densité du courant.

La solubilité du cuivre dans l'acide sulfurique à divers degrés de concentration est indiquée par le tableau VI.

TABLEAU V

NUMÉRO	DENSITÉ de courant en ampères par dm ² .	SO ² H ² libre en poids en grammes.	POURCENTAGE en poids de SO ² H ² .	PERTE sur la cathode en p. 100.	PERTE sur l'anode en p. 100.
1	3,5	284	4,95	3	7,5
2	3,5	568	9,43	2,7	8,1
3	3,5	852	13,51	2,8	7,1
4	3,5	1 136	17,24	2,2	6,7
5	3,5	1 704	23,81	1,8	5,1
6	3,5	2 840	34,24	2,5	6,7

TABLEAU VI

NUMÉRO	POURCENTAGE de SO ² H ² par litre en poids.	PERTE EN P. 100 dans solution chaude.
1	0	0
2	3,03	0,9
3	5,88	0,5
4	34,44	0,49
5	75,75	0,4
6	86,20	0,27
7	92,59	0,7
8	Acide concentré.	10,7

L'augmentation de la densité du courant que permet l'emploi du procédé centrifuge a encore un autre avantage, c'est de réduire le résidu à l'anode. Ce résidu qui, d'après MM. Færster et Liedel, est de 0,74 p. 100 à la température ordinaire pour une densité de courant de 0,3 A par décimètre carré tombe à 0,25 p. 100 quand la densité du courant est de 1 A par décimètre carré et la température de 45°. Toutefois, si la température s'élève à 60°, le résidu

augmente. M. Cowper-Coles indique la solution suivante comme lui ayant donné d'excellents résultats.

	Grammes par litre.	Pourcentage en poids.
Sulfate de cuivre $\text{SO}_4\text{Cu} + 5\text{H}_2\text{O}$	220	14,87
Acide sulfurique SO_4H^2	79	10,77
Eau.	»	74,36
		<hr/>
		100 »

Le mémoire de M. Cowper-Coles se termine par une étude des propriétés physiques du cuivre électrolytique sur laquelle nous ne croyons pas utile d'insister ; mais il donne quelques chiffres sur le coût de l'opération qui présentent un réel intérêt industriel quant au résultat définitif tout au moins. Ces chiffres sont empruntés au rapport de l'Anaconda Mining Company de Montana, d'après lequel le prix de l'affinage ressort à 76 francs la tonne environ pour une production annuelle de 27 000 tonnes.

Traitement des minerais ou mattes.

Cette partie de l'électro-métallurgie du cuivre, n'a pas encore pris une grande extension ; il ne paraît pas qu'on soit sorti jusqu'à ce jour de la période d'essai ; toutefois certains procédés comme ceux de Marchese, et de Siemens et Halske ont reçu un commencement d'application industrielle ; mais les résultats obtenus ne semblent pas encourageants.

Les minerais ou mattes de cuivre se traitent par deux méthodes principales ; par *électrolyse directe*, les minerais à traiter faisant fonction d'anodes, dont la méthode de Marchese est le type ; par *dissolution préalable de ces minerais et électrolyse ultérieure* ; le procédé Siemens et Halske en est un exemple.

Avant de décrire ces deux principaux procédés, nous disons quelques mots de ceux qui les ont précédés.

PROCÉDÉS DIVERS. — Nous connaissons déjà les recherches entreprises avant la découverte de la machine *Gramme*, par Smée, Patera. Elkington. Voici les principales tentatives qui furent faites après que cette machine fut définitivement adoptée dans l'industrie.

Procédé Keith. — L'auteur sépare le cuivre des résidus de fabrication du sulfate de cuivre qui renferment de 4 à 5 p. 100 de cuivre argent nickel, étain, zinc, antimoine, fer.

Il introduit du fer dans une solution de sulfate de cuivre acide, contenue dans des vases d'argile poreux et place ces vases dans d'autres récipients beaucoup plus grands qui contiennent la solution de cuivre et une feuille de cuivre. Le fer et le cuivre sont reliés métalliquement. On dilue de temps en temps la solution de sulfate de fer, en en retirant une partie et en la remplaçant par de l'eau.

Un établissement de Swansea exécute en grand, paraît-il, la séparation de l'or et de l'argent d'après ce procédé.

Procédé André (1877). On extrait les métaux, tels que le nickel, le cobalt, le cuivre contenus dans les mattes, speiss, etc.

On dispose, dans la dissolution de sulfate double de ces métaux, entre l'anode et la cathode, un cadre rempli de grenailles d'un métal plus électro-positif que les métaux contenus dans les mattes, dont il faut éviter le dépôt sur la cathode.

Procédé Goblely (1878). Les minerais sulfurés de cuivre sont grillés de façon à les transformer en sulfates, qu'on dissout ensuite dans l'eau.

Avant l'électrolyse, le fer que pourrait renfermer la solution est précipité par la chaux.

Procédé Blas et Miest (1881). On électrolyse directement les sulfures de cuivre et de plomb naturels qu'on dispose en anodes, après les avoir agglomérés par la chaleur et la pression combinées.

L'électrolyte est formé, d'une solution d'un sel du métal à extraire, dont le radical acide est capable de décomposer le sulfure. On emploie de préférence les nitrates.

AUTRES PROCÉDÉS. *Deligny (1881)*, propose une méthode pour le traitement des sulfures, analogue à celle de Blas et Miest.

Marchese (1883), ingénieur à Gênes, réalise industriellement le traitement par l'électricité des mattes cuivreuses avec une méthode semblable à celle qu'avait préconisée Elkington. La particularité que présente le procédé de Marchese est que l'on peut traiter, dans son application, les *mattes de cuivre renfermant une teneur quelconque de fer*.

Siemens et Halske (1887) ont adopté un mode de traitement des minerais de cuivre et de zinc au moyen de voltamètres à circulation et à *diaphragme poreux*.

Hartmann, de Swansea, empêche la polarisation dans l'électrolyse des sels de cuivre avec anode insoluble, en faisant traverser le liquide par un jet d'anhydride sulfureux SO^2 et en chauffant à la vapeur.

L'acide sulfureux se combine avec l'oxygène devenu libre au pôle positif et forme de l'acide sulfurique qui remplit la fonction de dissolvant. *Rovello* propose de précipiter le cuivre des eaux cuivreuses obtenues dans les traitements métalliques par voies humides, en formant avec la cuve électrolytique un grand élément Daniell, dont les lames négatives sont en tôle ou en fonte au lieu de zinc et sont séparées des anodes en cuivre par des cloisons poreuses.

✕ **ÉLECTROLYSE DIRECTE.** — *Procédé Marchese*. — Ce procédé est comme une extension du procédé d'affinage, en ce sens que le cuivre brut ou cuivre renfermant au maximum 10 p. 100 d'impuretés qui dans les méthodes d'affinage, est pris comme anodes, est remplacé par des mattes (sulfure double de fer et de cuivre, dont la teneur en cuivre n'excède pas 50 à 60 p. 100).

1° Les minerais sulfurés de cuivre sont grillés incomplètement de manière à obtenir un mélange de sulfure, sulfate et oxyde.

2° Le produit du grillage est lessivé avec de l'eau acidulée qui dissout les oxydes; les résidus insolubles qui contiennent les sulfures inattaqués et de l'oxyde de fer sont fondus et coulés en plaques.

3° La solution saline provenant du lessivage est électrolysée; les plaques de mattes servant d'anodes.

4° La solution électrolytique, lorsqu'elle est appauvrie en cuivre, est passée à nouveau sur les minerais grillés.

5° Les métaux, sulfures et oxydés de l'anode, non attaqués, repassent au grillage avec du minerai ; ou séparément s'ils sont riches en argent.

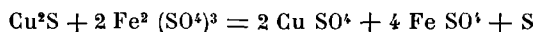
L'électrolyse du sulfate de cuivre, dans ces conditions, ne s'opère pas à moins de 1,50 volt de différence de potentiel aux électrodes ; le travail nécessaire à l'extraction d'une tonne de cuivre est au moins trois fois celui qui est suffisant pour l'affinage, cette dernière opération s'effectuant avec une différence de potentiel de 0,5 volt seulement.

En pratique, on compte une dépense de 90 à 100 chevaux pour un production d'une tonne de cuivre par jour.

Cette dépense ne serait pas exagérée et le procédé serait économique, surtout si l'on employait comme puissance motrice des forces hydrauliques, et si l'opération marchait régulièrement.

Malheureusement il n'en est pas ainsi et parmi les inconvénients de cette méthode, il en est qui, comme l'appauvrissement rapide des liqueurs, la désagrégation irrégulière des anodes, sont bien difficile à éviter.

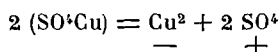
✕ MÉTHODES PAR DISSOLUTION DES MINERAIS ET ÉLECTROLYSE SÉPARÉES. — *Procédé Siemens et Halske.* — On attaque la pyrite cuprifère par une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer légèrement acide et chauffée à 90° on a :



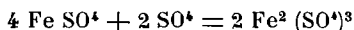
La liqueur qui renferme dès lors du sulfate de cuivre et du sulfate de protoxyde de fer est introduite dans un voltamètre à deux compartiments superposés et séparés par une cloison poreuse ou un diaphragme.

Le compartiment supérieur reçoit la cathode le compartiment inférieur l'anode.

Au passage du courant, il se produit simultanément : la décomposition du sulfate de cuivre



le cuivre se déposant sur la cathode ; et l'oxydation du sulfate de fer dans le compartiment où se trouve l'anode,



le réactif est ainsi régénéré.

L'anode est constituée par des lames de plomb, la cathode par une plaque de cuivre.

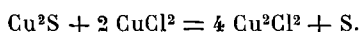
La différence de potentiel, étant donnée la réaction secondaire, ne dépasse guère 0,7 volt ; et il faut 60 chevaux pour produire une tonne de cuivre en vingt-quatre heures.

Les frais de traitement n'excèderaient pas 260 francs par tonne de cuivre produit.

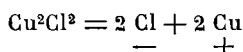
En pratique, on se heurte à de nombreuses difficultés : polarisation et usure rapide des anodes en plomb, détérioration des diaphragmes, dépôt de fer dans la liqueur.

Ce procédé, essayé à Stolberg, ne paraît pas avoir donné de bons résultats.

Procédé du Dr Hœpfner. — On emploie comme dissolvant du bichlorure de cuivre dissous dans du chlorure de calcium :



Mêmes dispositions d'appareils que dans le procédé précédent ; le cuivre se dépose dans le compartiment de la cathode par l'électrolyse,



il se produit une réaction secondaire qui transforme le protochlorure de cuivre de la liqueur en bichlorure



et le réactif est ainsi régénéré.

Théoriquement, la différence de potentiel devrait être de 0,8 volt, et la dépense en énergie pour le dépôt d'une forme de cuivre par vingt-quatre heures ne devrait pas excéder 50 chevaux ; en pratique on dépense le double.

On retrouve les mêmes difficultés qu'avec le procédé Siemens et Halske.

Le système a été essayé sans succès à la Schwarzenberger Hütte (Saxe), à Giessen et à Weidenau près Siegen.

Procédé Body (1886). — Applicable, non seulement au cuivre mais à l'extraction électrolytique de tous autres métaux ; il est antérieur à ceux de Siemens et Halske et de Hœpfner.

L'électrolyte est formé d'un mélange de sels ferriques et de chlorure de sodium.

Les métaux contenus dans le minerai sont dissous par les sels ferriques, et ceux-ci sont réduits en sels ferreux.

Ce métal dissous est précipité aux cathodes par l'électrolyse ; en même temps le chlore provenant de la décomposition du chlorure alcalin, transforme le sel de fer au minimum en sel au maximum qui se trouve ainsi régénéré et prêt à servir à d'autres réactions.

PLOMB

Le *plomb* (Pb, poids atomique 206, poids spécifique 11,4) est un métal gris bleu, brillant, peu tenace mais très malléable.

Dans la nature le plomb se rencontre le plus souvent à l'état de *galène* PbS, *cérussite* PbCO³ ; plus rarement à l'état de *plomb sulfaté* PbSO⁴, *pyromorphite* PbCl², 3Pb³ (PhO⁴)² *plomb chromé*, PbCrO⁴, *plomb molybdaté* PbMoO⁴, *plomb tungstaté* PbWO⁴.

On obtient par réaction, ou par grillage et réaction, d'abord un plomb brut, dit *plomb d'œuvre*, qu'on transforme ensuite, par affinage, en plomb pur ou *plomb mou*.

Affinage.

PROCÉDÉS CHIMIQUES. — Avec les procédés métallurgiques ordinaires, on n'obtient jamais un plomb pur, mais presque toujours des alliages de plomb avec les métaux qui se trouvaient dans les minerais, parmi lesquels il en est de précieux, comme l'argent, que l'on sépare à cause de leur valeur.

Il faut faire subir une série de réactions au plomb avant de le livrer au commerce. Parmi les métaux qui altèrent le plomb, le cuivre s'élimine le plus facilement; il forme avec le plomb un alliage plus difficilement fusible que le plomb qui, lorsqu'on fond le plomb d'œuvre, se rassemble à la surface de celui-ci et constitue le produit dénommé *abzug* qu'on enlève aisément du bain métallique.

Le fer, le nickel, le cobalt, le zinc sont éliminés sous forme d'oxydes au moyen de la vapeur surchauffée.

L'antimoine et l'arsenic qui se trouvent en assez grande quantité dans le plomb se séparent lors de la fusion oxydante, effectuée en vue de l'extraction de l'argent et de l'or (coupellation) sous la forme d'un produit désigné sous le nom d'*abstrich*. La séparation du bismuth et du plomb réclame par la méthode chimique un travail long et compliqué; elle s'opère aisément dans l'affinage électrolytique.

PROCÉDÉS ÉLECTROLYTIQUES. — *Méthode de Keith*. — Exploitée par l'Électro-Métal Refining C° à New-York, pour l'affinage du base bullion, produit brut du traitement au four à cuve des minerais du Nevada, du Colorado, de la Californie, de l'Utah de l'Arizona, etc.

La base bullion contient 90 p. 100 à 95 p. 100 de plomb en moyenne; en voici une analyse :

Plomb	96,36
Argent	0,55
Cuivre	0,31
Antimoine	1,07
Arsenic	1,22
Zinc	0,49

Cet alliage est coulé en plaques de 0,61 m. de longueur, 0,38 m. de largeur et 0,003 m. d'épaisseur que l'on place dans des sacs de mousseline et qu'on emploie comme anodes, en les disposant dans un bac contenant une solution de sulfate de plomb dans de l'acétate de soude. Les cathodes sont constituées par des tôles de plomb pur.

Le résidu inattaqué de l'anode est recueilli dans les sacs de mousseline.

Le plomb raffiné, ainsi obtenu, aurait, d'après Keith, la composition suivante :

Plomb	99,6
Argent	0,000068
Cuivre	0,0
Antimoine	traces
Arsenic	—
Zinc, fer	0,0

Voici également le résultat d'une expérience effectuée par le D^r Hampe qui employait comme électrolyte une solution d'acétate de plomb contenant 77,92 gr. de métal par litre et acidulée avec 4 p. 100 d'acide acétique.

Le résidu recueilli dans les sacs de mousseline est séché, fondu au creuset avec du nitrate de soude et de borax.

L'or et l'argent restent inattaqués ; la scorie, contenant de l'antimoniate et de l'arséniate de soude, est traitée par l'eau chaude ; l'arséniate se dissout et on le fait cristalliser pour l'employer à faire des couleurs, ou bien on le réduit par sublimation.

COMPOSITION	MÉTAL BRUT	MÉTAL RAFFINÉ	RÉSIDU argentifère.
Plomb	98,7967	99,99207	23,97
Bismuth	0,09376	0,09305	11,20
Cuivre	0,37108	0,00060	14,44
Antimoine	0,53641	0,00099	29,70
Argent	0,25400	»	18,435
Étain	0,00575	0,00041	traces
Nickel	0,00730	»	0,090
Zinc	0,00271	0,00198	1,800
Soufre	0,00132	»	»
	100,00000	100,00000	99,625

L'antimoniate restant est réduit par le charbon dans des creusets ; le fer, le cuivre, etc., que le résidu renferme ne sont pas récupérés.

La force électromotrice est d'environ 10 volts pour trente cuves ; la densité de courant est de 20 ampères par mètre carré. Un courant de 2 000 ampères et de 0,33 volts dépose par cuve et par jour 200 kilogrammes de plomb ; soit pour le dépôt d'une tonne de métal, une dépense en énergie de 4,5 chevaux-journée.

D'après Borchers, il faut compter 0,5 volt par bain et une dépense de 8 à 10 chevaux-journée pour le dépôt d'une tonne de plomb.

PROCÉDÉ D. TOMMASI. — Ce procédé destiné au traitement électrolytique des composés métalliques en général a été appliqué plus spécialement à la *désargentation des plombs d'œuvre*.

Il consiste, dans ce cas particulier, en l'électrolyse d'une solution plombique de résistance électrique très faible et de composition telle qu'il ne se produit pas à l'anode du bioxyde de plomb PbO² ; le plomb argentifère lui-même constitue l'anode et la cathode est formée d'un disque métallique inattaquable par la solution.

L'électrolyte est une solution d'un sel double de plomb et de sodium ou de potassium, additionné de certains composés dont l'inventeur garde le secret.

Au passage du courant, le plomb de l'anode entre en dissolution et se dépose à l'état de plomb spongieux sur le disque servant de cathode, tandis

que tout l'argent contenu dans le plomb, étant insoluble dans le bain, tombe au fond de ce dernier dans le récipient destiné à le recueillir.

Les figures 52 et 53 représentent la première une vue antérieure, la seconde une coupe verticale transversale de l'appareil ou électrolyseur imaginé par D. Tommasi.

Il se compose d'une cuve rectangulaire *d* dont les dimensions, dans les modèles destinés à l'industrie sont : longueur, 3,20 m. ; hauteur 1,60 m. ; largeur, 0,20 m. ; cette cuve est revêtue intérieurement d'une couche de chatteringon (mélange de : 1 partie de goudron de Stockholm ; 1, de résine ; 3, de gutta-percha).

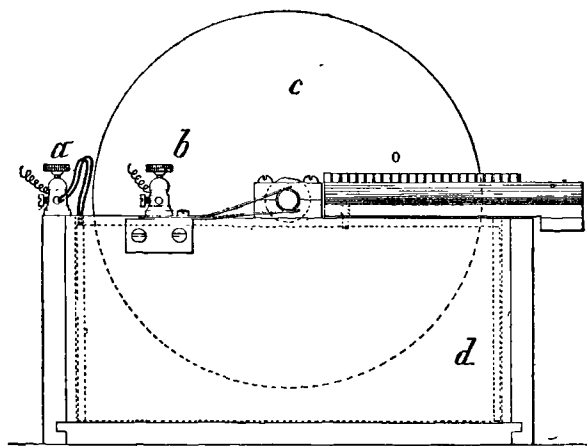


Fig. 52.

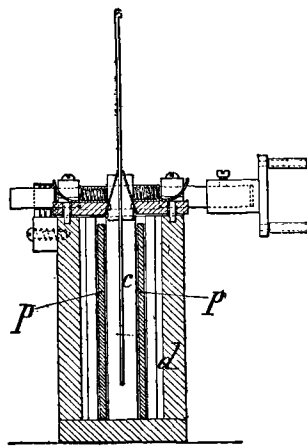


Fig. 53.

Dans cette cuve plonge deux anodes *p p* formées de plomb à désargenter ; chaque anode se compose de deux parties, affectant chacune la forme d'un quart de cercle, dont le rayon serait 1,50 m. et l'épaisseur 5 centimètres.

Entre ces anodes est disposée la cathode *c* ; celle-ci consiste en un disque de bronze aluminium, de 3 mètres de diamètre et de 2 millimètres d'épaisseur, qui est fixé par son centre à un arbre en bronze pouvant être animé d'un mouvement de rotation.

Ce disque ne plonge pas entièrement dans le bain, mais seulement par un segment, de telle sorte que chaque portion de la zone plongeante du disque, se trouve alternativement dans l'air et dans l'électrolyte.

La partie du disque qui émerge du liquide passe par suite du mouvement de rotation, entre deux râcloirs, *O*, formés de lames de laiton ou de bronze d'aluminium et disposés de façon que par un simple jeu de manivelle on puisse les approcher ou les éloigner de la surface du disque.

Ces râcloirs ont pour but non seulement d'enlever le dépôt de plomb, mais encore d'éliminer les bulles d'hydrogène de la surface cathodique et par suite d'empêcher toute polarisation.

Constantes électrolytiques. — La densité de courant à la cathode est

calculée de façon que la différence de potentiel, aux électrodes, en marche, normale, n'exécède pas un volt; dans ces conditions la quantité de plomb produite, par ampère-heure est à peu près le poids théorique, soit 3,86 gr.

Il en résulte que la dépense d'énergie nécessaire pour déposer un kilogramme de plomb est 0,35 cheval-heure, et pour produire une tonne par journée de vingt heures, 17,5 chevaux-journée (350 chevaux-heure).

Tommasi évalue à 7 francs la tonne, le coût moyen de la désargenterie électrolytique du plomb d'œuvre et en ajoutant 2 francs pour les frais de fusion des anodes et des lingots de plomb et d'argent, et 1 franc de quelques frais imprévus, il ne dépasserait pas 10 francs la tonne.

Traitement du dépôt de plomb et des Schlamm argentifères. — A partir d'une certaine densité de courant à la cathode, et d'une vitesse de rotation déterminée de cette électrode, le plomb qui s'y dépose, se présente sous forme de petits cristaux spongieux.

Après égouttage, le plomb est lavé à l'eau distillée, puis soumis à l'action d'une presse hydraulique. Le liquide qui s'écoule de la presse est réuni aux eaux de lavage, et le mélange est évaporé jusqu'à 25°-30° Baumé puis envoyé dans l'électrolyseur.

Le plomb comprimé est fondu dans des creusets avec 2 à 3 p. 100 de charbon et coulé en lingots; ou lorsqu'on le destine à la formation d'accumulateurs conservé tel qu'on le recueille, après dessiccation.

Pour retirer l'argent qui s'est déposé au fond du bain, on remonte le disque cathode au moyen d'un treuil, puis on enlève le récipient perforé qu'on a eu soin de placer au fond de la cuve au commencement de l'opération, c'est dans ce récipient que se rassemble tout l'argent séparé du plomb d'œuvre.

L'argent recueilli est lavé, séché, puis fondu dans un creuset avec de l'azotate de sodium et un peu de borax, coulé en lingots et finalement raffinés.

ARGENT

L'argent (Ag; poids atomique, 107,93; poids spécifique, 10,5) est un métal blanc, très brillant, tenace et malléable. Point de fusion, 954°.

Il se présente dans la nature : à l'état natif allié avec l'or, le cuivre, le mercure; sous forme de chlorure, dans l'argent corné (kérargyrite); de bromure Ag Br et d'iodure Ag I dans la bromite et l'iodite; de sulfure, dans l'argent sulfuré Ag²S, libre et en combinaison avec d'autres sulfures, parmi lesquels la pyrargyrite, la proustite et le cuivre gris doivent être considérés comme des sulfo-antimonites et des sulfo-arsénites.

Sous forme de sulfure, il se trouve aussi en quantités plus ou moins grandes dans presque tous les minerais sulfurés.

La *métallurgie* de l'argent est fondée sur les principes suivants qu'on applique isolément ou en les combinant entre eux :

1° Dissolution de l'argent par des métaux, suivie des opérations d'enrichissement et de séparation des alliages obtenus;

2° Séparation de l'argent par dissolution chimique, suivie d'une précipitation chimique également.

Affinage.

De nombreuses tentatives ont été effectuées pour appliquer l'électrolyse soit à l'affinage de l'argent soit à son extraction par le traitement direct de ses minerais.

Cruikshanks avait bien démontré au commencement de ce siècle que les sels solubles d'argent traversé par un courant laissait déposer le métal à l'électrode négative; mais cette découverte ne fut d'abord appliquée qu'à la galvanoplastie et à la galvanostégie.

Becquerel en 1835, entreprit des recherches en vue de hâter au moyen du courant électrique le traitement des minerais d'argent, de plomb et de cuivre; il attire plusieurs fois l'attention sur ses tentatives au sujet desquelles, il fait une communication à l'Académie des sciences en 1890.

Depuis, on a proposé de nombreux procédés en vue du traitement électrolytique direct des minerais contenant des métaux précieux, qui ne donnèrent pas de bons résultats, au moins pour ce qui concerne l'argent.

Au contraire, les applications de l'électrolyse à l'affinage des *alliages* contenant des métaux précieux présentent certains avantages.

On peut procéder de deux manières différentes :

1° L'argent est laissé à l'anode formée des alliages à affiner, tandis que les autres métaux entrent en dissolution; c'est le cas qui se présente dans l'affinage du cuivre noir au cuivre raffiné; dans celui du plomb d'œuvre, ou dans le traitement de l'écume de zinc; on trouvera les détails des procédés qui y sont appliqués dans les paragraphes réservés à chacun de ces métaux.

2° L'argent est dissous et précipité ensuite à la cathode, les autres métaux étant laissés à l'anode; les méthodes qui entrent dans cette manière sont ici examinées.

ÉLECTROLYSE DE L'ALLIAGE EN DISSOLVANT L'ARGENT A L'ANODE. — *Procédé B. Mœbius*. — Le cas le plus simple est celui de l'argent aurifère, dont l'affinage électrolytique est déjà effectué sur une grande échelle dans un grand nombre d'établissements.

Le procédé le plus répandu est celui de B. Mœbius breveté en 1884, qui était introduit d'abord au Mexique, et plus tard dans les affineries les plus importantes d'Amérique et d'Allemagne.

Il s'applique aussi bien aux alliages de cuivre-argent qu'à l'argent aurifère.

Il consiste en l'électrolyse d'une solution concentrée de chlorures alcalins, additionnée d'acide azotique et sulfurique, ou une dissolution de nitrate d'argent avec $\frac{1}{10}$ d'acide azotique libre.

L'anode est formée, par exemple, du métal cupro-argentifère à traiter; le cuivre et l'argent se dissolvent sous l'influence du courant; l'or et le platine qui peuvent s'y trouver restent à l'anode, que l'on renferme dans des sacs de mousseline.

L'argent seul se dépose sur la cathode constituée de lames d'argent pur tant que le voltage ne dépasse pas certaines limites.

Le cuivre reste dissous dans le liquide, s'il est suffisamment acide, et s'il n'est ni trop pauvre en argent, ni trop riche en cuivre.

Au début, tant que les solutions sont encore relativement pauvres en cuivre, on peut travailler avec des densités de courant très élevées ; on va jusqu'à 300 ampères par mètre carré ($D = 3$ ampères par décimètre carré) ; il est important, à mesure que s'accroît la teneur en cuivre, d'ajouter plus d'acide azotique et d'abaisser la densité jusqu'à $D = 2$ ampères par décimètre carré.

La différence de potentiel aux électrodes est de 1,4 à 1,5 volt.

A Hambourg, on dépose par ce procédé une tonne d'argent par jour avec une force de 25 chevaux.

Le schlamm aurifère qui reste dans les sacs de mousseline doit être traité par l'acide azotique pour en extraire les dernières traces d'argent.

PROCÉDÉ HOUSE et SIMON. — Semblable au procédé précédent, on ne le connaît guère que par les descriptions qu'en a faites l'inventeur, mais il n'a pas encore été introduit dans la pratique.

PROCÉDÉ BORCHERS. — Appliqué dans l'affinage de cuivre contenant des métaux précieux et des alliages d'or et d'argent.

Lorsqu'on fond ensemble de vieux objets dorés et argentés et les déchets des ateliers d'orfèvrerie, on obtient des alliages riches en métaux précieux, avec une teneur en cuivre allant jusqu'à 60 p. 100.

Dans le cours de ses recherches Borchers avait remarqué que, dans un grand nombre de cas, le résidu aurifère provenant de l'affinage électrolytique des alliages de cuivre-argent-or renferme beaucoup d'autres métaux et réclame pour son traitement presque autant de difficulté et de dépense, que si on avait de prime abord choisi pour l'alliage une autre méthode d'affinage.

Pour arriver à de bons résultats, il faut choisir avant tout, un électrolyte qui assure la dissolution du cuivre aussi bien que celle de l'argent ; de cette façon, la quantité du résidu qui se compose principalement d'or sera réduite au minimum et son traitement deviendra très facile.

Borchers, pour favoriser la dissolution du cuivre pendant l'électrolyse, emploie l'alliage à traiter sous forme de *grenailles*, qu'il obtient ainsi par fusion, et s'arrange de façon, au moyen d'une addition de cuivre, d'abaisser dans tous les cas au-dessous de 20 p. 100, le mieux jusqu'à environ 15 p. 100, la teneur en or de l'alliage.

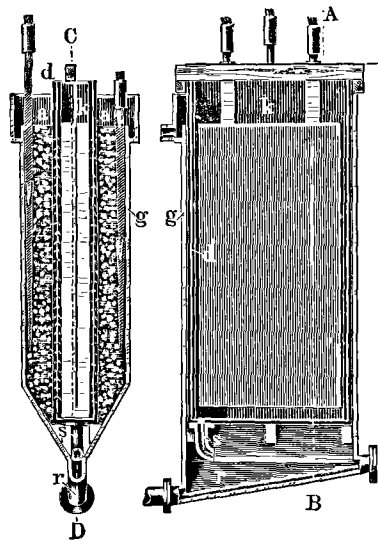


Fig. 54.

Il se sert comme électrolyte d'acide étendu ou d'une solution aqueuse d'azotates, parmi lesquels l'azotate de cuivre serait le plus convenable.

La forme de l'appareil à employer dépend de la nature du résidu d'or.

L'appareil, représenté figure 54, convient pour tous les produits qui, pendant l'électrolyse laissent un résidu insoluble spécifiquement très lourd ; il est divisé en trois compartiments ; un qui est central, c'est celui de la cathode K, les deux extrêmes constituent les compartiments anodiques *a a*.

L'électrolyte coule dans le compartiment de la cathode K où a lieu le dépôt du métal sur une plaque métallique suspendue au milieu du liquide.

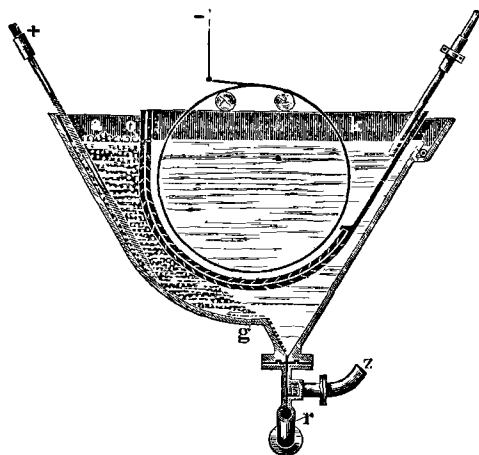


Fig. 55.

La majeure partie de la solution électrolytique est amenée ensuite par le tube S dans la caisse pointue, d'où il monte dans les compartiments des anodes *a a*.

Ce courant ascendant est réglé de façon que seuls les résidus lourds provenant de la désagrégation des anodes puissent le vaincre et tomber au fond de l'appareil.

Le courant est amené aux grenailles formant les anodes au moyen de baguettes faites avec la même matière que les grenailles elles-mêmes.

Une autre forme de l'appareil Borchers est reproduite figure 55.

Le compartiment où se trouve la cathode est cylindrique et fermé ; seule, la partie qui regarde les anodes est double et à parois perforées.

L'électrolyte est déversé dans le compartiment de la cathode K et se répand ensuite par les ouvertures *o* dans le compartiment des anodes *a* ; il descend à travers les grenailles, monte ensuite dans l'espace libre, et se déverse du côté opposé aux anodes.

Celles-ci, comme dans l'appareil précédent, sont constituées de grenailles dans lesquelles plonge une tige qui amène le courant.

On soutire les boues par le bas.

PROCÉDÉ DIETZEL. — L'appareil imaginé pour l'application de ce procédé est basé en quelques points sur la même idée que le premier des appareils Borchers décrits dans le paragraphe précédent.

MERCURE

Le mercure (Hg, poids atomique, 200 ; poids spécifique, 13,5) est un métal blanc, bleuâtre, liquide à la température ordinaire. Point de solidification, — 39°,4 ; point d'ébullition, 360°.

C'est un excellent dissolvant de la plupart des métaux.

Il se présente dans la nature à l'état natif mais en petites quantités seulement ; à l'état de sulfure HgS dans le *cinabre*, plus rarement de protochlorure Hg^2Cl^2 , dans le mercure corné ou chlorure.

Le cinabre est presque le seul minerai employé pour son extraction, qui s'opère par grillage et *volatilisation*.

Les produits de condensation sont purifiés par filtration ou distillation.

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE. — On a proposé de remplacer par l'électrolyse le traitement métallurgique des minerais de mercure qui entraîne toujours des pertes de métal et, en plus, est nuisible aux ouvriers.

Le traitement électrolytique direct des minerais de mercure présente des difficultés du même ordre que le traitement des minerais de cuivre de zinc et de plomb.

La meilleure solution serait de dissoudre le mercure et d'opérer ensuite l'électrolyse des solutions mercuriques avec anodes inattaquables. On n'a pas encore fait d'essais industriels dans ce sens.

Wortmann a indiqué un bon dissolvant du mercure, lorsqu'il se trouve à l'état de sulfure HgS , comme dans le cinabre ; c'est une solution de sulfures alcalins contenant un hydrate alcalin ; il serait intéressant d'essayer en grand une méthode basée sur ce mode de dissolution.

CADMIUM

Le *cadmium* (Cd, poids atomique 112, poids spécifique ; 8,6 à 8,7) est un métal très brillant, mou, malléable à structure cristalline ; point de fusion 320° ; point d'ébullition, 800° .

Il se rencontre presque toujours en compagnie du zinc ; les calamines et les blendes de Silésie sont les minerais les plus riches en carbonate ou en sulfure de cadmium ; il n'est l'objet nulle part d'un traitement métallurgique spécial, étant toujours obtenu comme produit secondaire du zinc.

PRÉPARATION ET AFFINAGE DU CADMIUM. — Ces opérations peuvent être pratiquées à peu près dans les mêmes conditions que celles du zinc.

Suivant Borchers, qui en a fait l'expérience en petit, l'électrolyse devrait, pour l'extraction du cadmium, être plus simple que pour l'extraction du zinc, car avec les densités du courant, auxquelles le zinc ne peut être obtenu compact que difficilement, le cadmium se précipite déjà sous une forme immédiatement utilisable (100 à 150 ampères par mètre carré).

Comme électrolytes pour l'extraction du cadmium on peut prendre les solutions suivantes : 1° chlorure ou bromure de cadmium additionné d'acide sulfurique en faible quantité ; 2° solution acidulée de chlorure, iodure ou bromure de cadmium et de calcium ; 3° solution acidulée d'hydrate de cadmium fraîchement précipité dans du cyanure de potassium à 40° .

BISMUTH

Le *bismuth* (Bi, poids atomique, 208, poids spécifique; 9,74 à 9,8) est un métal gris clair, avec reflet, légèrement rougeâtre; point de fusion 264-270°; point d'ébullition, entre 1100 et 1600°.

Il se rencontre assez rarement soit à l'état natif, soit sous forme minéralisée à l'état d'oxyde Bi^2O^3 ou de sulfure Bi^2S^3 ; il existe en outre sous forme de sulfure dans les minerais sulfurés et arsenifères de cobalt, de nickel, de plomb et d'argent.

AFFINAGE. — Les matières brutes bismuthifères dont on dispose en métallurgie se prêtent rarement à un traitement électrolytique, en vue de l'extraction du bismuth.

La séparation du bismuth d'avec le cuivre, qui est le seul cas peut-être où l'électricité peut être appliqué, a été décrite à propos de l'affinage de cuivre; c'est ce dernier métal qui était transporté; le bismuth en se détachant de l'anode se précipitait en même temps que le plomb à l'état de sulfate.

TROISIÈME GROUPE : NICKEL, COBALT, ZINC

Parmi les métaux qui font partie du troisième groupe il n'y a guère que le nickel le cobalt et le zinc qui sont susceptibles d'un traitement électro-métallurgique par voie humide; les autres métaux du groupe: fer, aluminium, chrome, manganèse et les métaux qui s'en approchent sont traités électriquement par voie sèche.

NICKEL, COBALT

Le *nickel* (Ni poids atomique 58,88; poids spécifique 9) est un métal gris très clair, très brillant, très malléable et très tenace.

Point de fusion, 1400° environ.

Il ne se rencontre que sous forme de sulfures, d'arséniures et de leurs produits de décomposition, et de silicates.

Les sulfures et les arséniures se trouvent généralement en compagnie des combinaisons correspondantes de cuivre et de fer; sa métallurgie ressemble beaucoup à celle du cuivre et du fer.

AFFINAGE. — L'affinage du nickel s'effectue comme celui du cuivre; on emploie comme anodes le nickel fondu, comme bain une dissolution d'un sel double de nickel et d'ammoniaque, dans laquelle on ajoute quelques proportions d'acides organiques, comme l'acide benzoïque ou citrique qui jouent le rôle de réducteurs.

EXTRACTION. — Pour ce qui concerne l'*extraction électrolytique* du nickel,

on ne signale guère, jusqu'à ce jour, que des tentatives plus ou moins heureuses, mais aucune application importante.

Procédé André (1877). — Le premier en date. Les mattes de nickel, les speiss ou les combinaisons impures de nickel, de cobalt et de cuivre sont suspendus comme anodes dans l'acide sulfurique étendue.

Sur les plaques de cuivre servant de cathodes et également suspendues dans le bain, il se dépose du cuivre pur, tandis que le nickel entre seulement en dissolution, et cela tant que la liqueur électrolytique reste acide.

Afin d'éliminer de celle-ci les dernières traces de cuivre, on emploie vers la fin de l'opération, une anode insoluble, une plaque de charbon par exemple, au lieu de la matte ou de l'alliage.

Finalement, il ne reste en solution légèrement acide que du sulfate de nickel, avec un peu de fer.

On additionne d'ammoniaque et on évapore la solution en y faisant passer un courant d'air ; le fer se sépare à l'état d'hydrate floconneux, qu'on élimine par décantation ou filtration ; la solution, après concentration laisse alors déposer du sulfate de nickel pur.

On peut ensuite en extraire le nickel par électrolyse.

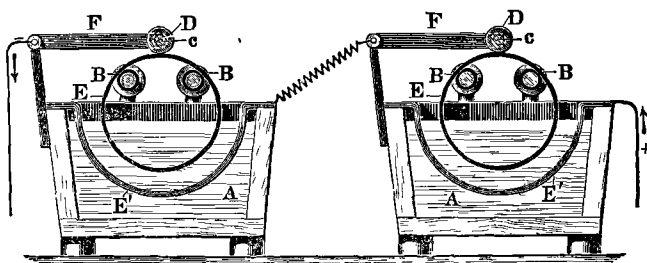


Fig. 56.

Procédé Farmer (1888). — La figure 56 donne une vue d'ensemble de l'appareil Farmer applicable plutôt à l'affinage du nickel qu'à son extraction proprement dite.

L'électrolyse est une solution de sulfate ou de nitrate double de nickel, et d'ammonium ; la pièce E, de forme mi-cylindrique, constitue l'anode en nickel brut généralement ; la pièce E de forme cylindrique, la cathode, est en laiton ou en cuivre, elle repose sur des galets BB qui lui communique un mouvement de rotation ; la pièce D métallique qui s'appuie sur sa surface extérieure, est un rouleau qui sert en même temps à comprimer le dépôt de nickel au fur et à mesure de sa formation et à conduire le courant.

Procédé Hoepfner (1892). — On traite chimiquement la matière nickelière, de façon à obtenir une solution neutre purifiée, d'un sel de nickel, qu'on électrolyse ensuite après l'avoir transformé en sel double ammoniacal, avec des anodes insolubles, plongeant dans des cellules qui renferment des chlorures de métaux plus électro-positifs que le nickel, tels que les chlorures alcalins, le chlorure de zinc.

Au lieu d'anodes insolubles, on peut également se servir d'anodes solubles, mais alors pour cela, on ne peut employer que des métaux plus électro-positifs que le nickel, c'est-à-dire des métaux qui ne peuvent pas être déplacés de leur solution par le nickel, le zinc par exemple.

On obtient de bons résultats en acidifiant la liqueur électrolytique avec un oxacide faible mauvais conducteur : acides citrique, benzoïque, phosphorique.

Ce mode de travail peut être aussi appliqué à l'extraction du cobalt, zinc, plomb, étain, cuivre.

Procédé Rickets (1894). — Non bien défini et paraissant peu applicable, il est préconisé pour la séparation du cuivre et du nickel.

On électrolyse les sulfates de ces deux métaux mélangés à des quantités suffisantes de sels alcalins pour former des sels doubles.

Par l'électrolyse, le cuivre se dépose à la cathode et le nickel se précipite au fond de l'appareil, sous forme de sulfate, à mesure que l'électrolyte devient de plus en plus acide.

Procédé Bischoff et Thielmann (1895). — Appliqué à la préparation du nickel et du cobalt chimiquement pur, destiné à la détermination du poids atomique de ces deux métaux par Winkler.

Pour le *nickel*, on employait une liqueur de composition suivante :

200 centimètres cubes d'une solution de sulfate de nickel chimiquement pure contenant 32,84 gr. de nickel par litre.

20 grammes de sulfate d'ammonium.

50 grammes d'ammoniaque, de densité 0,905.

250 centimètres cubes d'eau.

L'anode était formée d'une plaque de platine de 9,7 centimètres de longueur et 7,9 centimètres de largeur ; la cathode d'une plaque de nickel polie de mêmes dimensions ; densité de courant $D = 0,5$ ampère ; force électromotrice $E = 2,8$ volts.

On obtenait ainsi en vingt heures, 13 gr. 13 de nickel très pur qui se détachait facilement de l'électrode négative ; il était blanc, brillant ; cependant sa couleur comparée à celle du cobalt offrait un ton jaune très net.

Pour la *préparation du cobalt* (Co, poids atomique 58,9, poids spécifique 7,81) on se servait de solutions électrolytiques de diverses compositions.

Première formule :

100 centimètres cubes d'une solution de sulfate de cobalt chimiquement pur, contenant 11,64 gr. de cobalt par litre.

30 grammes de sulfate d'ammonium.

30 grammes d'ammoniaque, de densité 0,905.

500 centimètres cubes d'eau.

Les électrodes (anode et cathode) étaient formées de lames de platines de 9,4 centimètres de longueur, 5,9 centimètres de largeur. Densité de courant $D = 0,6$. Force électromotrice $E = 3$ volts. La quantité de cobalt recueillie à la cathode était de 7.3190 grammes.

Le métal du côté du platine était très brillant ; tandis que du côté opposé

il était mat et gris ; toutefois il ne présentait la couleur du recueil ; il renfermait 0,55 p. 100 d'oxyde de cobalt CO^2O^3 , $2\text{H}^2\text{O}$.

Deuxième formule :

250 centimètres cubes d'une solution de sulfate de cobalt.
30 grammes de sulfate d'ammonium.
50 grammes d'ammoniaque de densité 0,905.
250 centimètres cubes d'eau.

On employait comme anode une lame de platine et comme cathode une plaque de nickel polie de mêmes dimensions (9 centimètres de longueur ; 7,6 centimètres de largeur). Densité de courant $D = 0,6$ ampère. Force électromotrice 3,2 volts.

Le métal obtenu était partiellement très brillant, mais présentait dans beaucoup d'endroits des masses ternes bigarrées ou brunâtres ; il renfermait 0,36 p. 100 d'oxyde de cobalt.

Après chauffage dans l'hydrogène, le cobalt offrit un aspect tout à fait homogène purement métallique ; sa couleur comparée à celle du nickel, était d'un blanc très net, analogue à celle du zinc.

Procédé de la Orford Copper Company (Constable Hook New-Jersey, États-Unis). — On ne connaît du procédé employé par cette compagnie que ses résultats, c'est-à-dire le nickel électrolytique qu'elle livre au commerce qui est très malléable, très tenace et dont la pureté, après l'analyse, ne laisse rien à désirer.

	I	II	III
Cuivre.	0,10	traces	0,14
Fer.	0,48	0,66	0,58
Soufre.	0,029	0,028	0,03
Nickel	99,48	99,17	99,20

Un autre échantillon de nickel, envoyé à W. Borchers, était moins pur (cuivre, 0,02 p. 100 ; fer, 1,32 p. 100 ; nickel, 98,17 p. 100), mais offrait une ténacité considérable ; en plus il ne s'exfoliait pas ainsi que le fait généralement le nickel préparé par l'électrolyse.

ZINC

Le zinc (Zn, poids atomique, 65 ; poids spécifique, 6,9 à 7,2) est un métal blanc bleuâtre, brillant, cassant à la température ordinaire et à structure cristalline. Entre 100 et 150°, il devient malléable ; à 200° il peut être facilement pulvérisé ; il fond à 415° et entre en ébullition entre 930 et 950°.

Les combinaisons naturelles les plus importantes sont le sulfure ou *blende* ZnS , le carbonate ou *calamine* ZnCO^3 , quelques silicates comme le *zinc silicifère* $\text{Zn}^2\text{SiO}^4 + 2\text{H}^2\text{O}$, et des minerais *mixtes zincifères*, entre autres la franklinite qui renferme différents silicates et carbonates, contenant généralement 20 p. 100 de zinc.

Son extraction par la méthode métallurgique s'opère par grillage et réduction.

On connaît également quelques procédés d'extraction et d'affinage par l'électrolyse.

Affinage.

L'affinage électrolytique du zinc est une opération très délicate, tant à cause de la qualité des matières qu'on n'a le plus souvent à traiter que de la manière dont se comporte au courant les solutions aqueuses de sels de zinc; il est de plus assez coûteux, en raison même des soins minutieux qu'il faut apporter à l'opération.

PROCÉDÉ D'AFFINAGE. — Borchers reconnaît comme convenable pour le raffinage électrolytique l'*écume de zinc* qu'on obtient dans la désargenterie du plomb par le procédé Roessler-Edelmann.

Ce procédé consiste à ajouter au bain de plomb à désargenter, au lieu de zinc pur comme dans les anciens procédés, du zinc renfermant 0,5 p. 100 d'aluminium; cette petite quantité de métal étranger, non seulement empêche l'oxydation du zinc, mais aussi donne un zinc plus riche en argent et plus pauvre en plomb.

C'est ainsi que l'écume ressuée contient 20 à 40 p. 100 d'argent et jusqu'à 70 p. 100 de zinc avec de très petites quantités de cuivre et de plomb; on s'en sert comme *anodes*.

L'électrolyte se compose d'une solution de chlorure double de zinc et de magnésium à 1,2 ou 1,27 de densité, purifié de temps en temps par addition de sel basique ($\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{ZnO}$).

Les cathodes sont formées de disque de zinc laminé, fixées verticalement à un arbre horizontal à l'aide duquel on leur communique un mouvement de rotation.

Le zinc obtenu est très pur; les éléments insolubles de l'anode se précipitent au fond du vase électrolytique sous forme de schlamm qui, à l'état sec, contient environ 75 p. 100 d'argent, 12 p. 100 de plomb et de petites quantités de chlorures et d'oxydes insolubles d'argent, de cuivre, de zinc, de fer et de plomb.

On n'a aucune indication précise sur l'application en grand de ce procédé.

PROCÉDÉ HERMANN (1883 et 1885). — L'auteur recommande des solutions de sulfates double de zinc et de métaux alcalins ou alcalino-terreux, avec, comme anodes, du zinc brut.

PROCÉDÉ WATT (1887). — Mêmes anodes; l'électrolyte est constitué de sels de zinc à acides végétaux.

RECHERCHES DE KILIANI (1883). — Sans avoir donné un procédé bien déterminé, ce savant a cherché à déterminer les *densités de courant* nécessaires pour la séparation du zinc aux différents degrés de concentration de l'électrolyte, le sulfate de zinc par exemple.

Les précipités obtenus avec de grandes densités de courant étaient très denses, mais se formaient surtout au bord.

Le plus beau précipité s'était formé dans une solution à 10 p. 100 de sulfate de zinc et avec des densités de courant correspondant à un dépôt, par minute, de 20 à 40 milligrammes de zinc par décimètre carré.

Théoriquement, si tout le courant était employé à la précipitation du zinc, ces chiffres correspondraient à des densités de 1 à 2 ampères par décimètre carré; en réalité, les densités de courant sont plus grandes, une partie du courant étant employée à la décomposition de l'eau; en fait, la précipitation du zinc est toujours accompagnée d'un dégagement gazeux qui va en diminuant, ainsi que l'indique le tableau VII, à mesure que la densité du courant augmente.

Avec des dissolutions très étendues, le précipité de zinc est spongieux et le dégagement de gaz très intense.

Les chiffres suivants ont été obtenus avec une solution de densité 1,38, assez concentrée par conséquent.

TABLEAU VII

POIDS du zinc en milligrammes par minute et décimètre carré.	DENSITÉ DE COURANT ampères par décimètre carré.		GAZ dégagé en centim. cubes pour 1,5 gr. de zinc précipité.	NATURE DU PRÉCIPITÉ
	Théorique 1 ampère = 20,3 mg. de zinc par minute.	Trouvée.		
1,45	0,07	0,10	2,4	Très spongieux. — —
3,61	0,177	0,18	2,27	
7,55	0,372	0,38	0,56	
31,96	1,574	1,58	0,43	L'enduit est plus dense mais encore spongieux sur les bords. Encore facile à enlever. Très solide et blanc. Brillant avec bourgeonne- ment sur les bords.
63,93	3,130	3,16	0,33	
372,74	18,36	18,43	»	
			»	
3 877,50	191	191,8	»	

On voit que la densité de courant trouvée s'approche d'autant plus de celle que donne le calcul que sa valeur absolue est plus grande; en même temps, comme conséquence, le dégagement de gaz qui accompagne un poids déterminé de zinc (1,5 gr.) va en diminuant.

RECHERCHES DE MYLIUS et FROMM (1895). — Ces physiciens ont déterminé les conditions dans lesquelles on peut obtenir du zinc absolument pur; si leurs prescriptions ne constituent pas à proprement parler un procédé, elles n'en donnent pas moins des indications précieuses pour la pratique.

Ils recommandent comme électrolyte une solution de sulfate de zinc *légèrement acide*; on évite ainsi, avec une densité de courant d'au moins 1 ampère par décimètre carré, la formation de zinc spongieux et lorsque l'anode est constituée déjà de zinc pur, on obtient à la cathode des dépôts compacts de métal jusqu'à une épaisseur de 2 millimètres.

AUTRES RECHERCHES. — Le D^r Cahen améliore le dépôt de zinc en employant des courants intermittents ; Lindemann réussit des dépôts compacts en maintenant en suspension dans l'électrolyte du sulfure de zinc fraîchement pulvérisé ; il emploie des électrodes en plomb et un courant de 1,08 ampère par décimètre carré.

Le meilleur électrolyte serait, d'après Karl Richter, une dissolution neutre de sulfate (densité 1,20), le dépôt est sain et compact avec des densités de courant de 2 à 7 ampères.

Traitement des minerais.

Cette partie de l'électro-métallurgie du zinc comprend deux sortes de procédés ; dans les uns, les anodes sont constituées des minerais de zincs eux-mêmes, ce sont les méthodes d'extraction par *électrolyse directe* ; dans les autres, les minerais de zinc sont dissous par les procédés chimiques ordinaires et la dissolution obtenue est ensuite électrolysée : ce sont les méthodes par *dissolution chimique et électrolyse combinées*.

MÉTHODES PAR ÉLECTROLYSE DIRECTE DES MINERAIS DE ZINC. — On ne compte guère que deux procédés de ce genre : le procédé Luckow et le procédé Blas et Miest.

Procédé Luckow. — On emploie comme électrolyte une solution de chlorure de zinc ou de chlorure de sodium ; l'anode est constituée par du minerai de zinc concassé (blende par exemple) mélangé de coke et placé dans un cadre grillagé, la cathode par des feuilles de zinc laminé.

Au passage du courant le chlorure de zinc qui se trouve dans la solution électrolytique est décomposé ; le zinc se dépose à la cathode, le chlore qui se dégage à l'anode attaque le minerai de zinc et le transforme en chlorure de zinc qui se trouve ainsi régénéré.

Procédé Blas et Miest (1882). — La blende broyée à une grosseur de grains de 5 millimètres est transformée en plaques à l'aide d'une pression de 100 atmosphères, chauffée, puis soumise à une nouvelle pression ; on se sert comme anodes de ces plaques ainsi préparées qu'on plonge dans un électrolyte formé de sels de zinc.

MÉTHODES PAR DISSOLUTION CHIMIQUE ET ÉLECTROLYSE COMBINÉES. — Les méthodes qui entrent dans cette catégorie, sont assez nombreuses et ont reçu plusieurs applications industrielles ; les minerais de zinc sont préalablement amenés à l'état dissous, par les méthodes chimiques connues, puis les solutions obtenues sont électrolysées avec des *anodes insolubles*.

Procédé Létrange (1881). — On grille modérément la blende (sulfure de zinc) de façon qu'il se dégage aussi peu que possible de soufre et que le sulfure soit transformé en sulfate.

Ce dernier est dissous dans de l'eau et décomposé par le courant.

Les bassins de décomposition sont en bois, revêtus de plomb, en verre ou en ciment ; ils contiennent des plaques minces de zinc (de cuivre ou de laiton) servant de cathodes ; les anodes sont en charbon.

Procédé Squirre et Currie (1886). — On électrolyse des solutions alcalines de métal, en employant du mercure comme cathode, et décomposant ensuite l' amalgame par distillation.

Procédé Siemens et Halske. — Ces savants ont essayé d'appliquer à la blende le procédé qu'ils ont indiqué pour le traitement des mattes cuivreuses et des minerais sulfurés du cuivre ; mais ici la présence du fer empêche un dépôt compact du zinc.

Procédé Currie (1892). — L'auteur cherche à obtenir à l'anode, pendant l'électrolyse du chlorure de zinc, d'autres métaux sous forme de chlorures insolubles.

Procédé C. Hœpfner (1891). — L'appareil électrolytique comprend deux compartiments séparés par un diaphragme et contenant, la cellule anodique des chlorures alcalins, la cellule cathodique une solution alcaline de zinc, obtenue en lessivant des minerais de zinc oxydés pauvres ou des produits métallurgique avec des alcalis caustiques ; pendant l'électrolyse en même temps qu'il se dépose du zinc, il se formerait à l'anode des chlorates alcalins.

Procédé Lange et Kossmann. — On cherche à préparer en même temps que le zinc, de l'acide sulfurique, en soumettant à l'électrolyse des solutions de sulfate de zinc ; celles-ci sont préparées par un grillage de la blende ; les gaz résultant du grillage sont conduits dans du minerai grillé délayé avec de l'eau ; on obtient ainsi l'électrolyte.

Procédé Pertsh. — Electrolyse de mélanges de sels haloïdes de zinc avec des oxalates ; ce procédé, qui donne de bons résultats en analyse électrolytique, ne serait peut-être pas économique au point de vue industriel.

Cassel et Kjellin (1892). — L'appareil électrolytique comprend deux compartiments : la cellule anodique reçoit une solution de sulfate de fer dans laquelle plonge une anode de fer ; le compartiment cathodique une plaque de zinc plongeant dans une solution de sulfate de zinc.

Un diaphragme sépare les deux cellules ; on connaît les inconvénients du diaphragme et surtout ceux du fer, avec lequel on ne saurait obtenir un bon dépôt de zinc.

Nouveau procédé Siemens et Halske. — Afin d'éviter la formation de zinc spongieux, on ajoute à l'électrolyte des solutions faibles d'acides hypochloreux ou hypobromeux.

Les auteurs attribuent la formation d'éponge de zinc à la production d'hydrure de zinc à la cathode, et ils pensent pouvoir oxyder par ces acides l'hydrogène et éviter ainsi la production d'hydrure.

Il semble que la formation de zinc spongieux résulte plutôt de l'oxydation partielle de zinc, oxydation qui est augmentée par la présence de métaux étrangers et que le procédé qu'emploie Mylius et Fromm pour la prévenir est préférable et plus rationnel que celui de Siemens et Halske.

Recherches de Cowper-Coles (1894). — L'auteur considère comme favorable à la formation de dépôts de zinc compacts l'irrégularité du courant ; c'avait été l'observation de Cœhn.

L'électrolyse est commencée avec une densité de 5 ampères par décimètre carré, et ensuite toutes les huit minutes on exagère la densité du courant pendant une minute.

Cowper-Coles maintient de la poudre de zinc en suspension dans le bain.

Borchers fait remarquer que ces prescriptions doivent s'appliquer au cas où ce procédé est appliqué à la galvanisation du fer plutôt qu'au traitement de minerais.

Recherches de Nahnsen. — Ces recherches ont touché plusieurs points de l'électrolyse des sels de zinc, en particulier des sulfates doubles de zinc et d'un métal alcalin.

On a reconnu que la quantité de sulfate de zinc ($Zn SO_4 \cdot 7H_2O$), contenue dans l'électrolyte ne devait pas dépasser 45 à 90 grammes par litre de la liqueur, suivant la densité de courant ; cette solution est ensuite additionnée de toute la quantité de sulfate alcalin qui peut se dissoudre à la température de 50°, l'électrolyse devant s'opérer à 60°.

La densité de courant est de 5 ampères par décimètre carré.

Avec cet électrolyte, Nahnsen prétend qu'il est possible, en se servant comme force-motrice de machines à vapeur à condensation, d'extraire une tonne de zinc des minerais, avec une dépense de charbon de 3 à 3,5 tonnes suivant le pouvoir calorifique de combustible.

Ce physicien a reconnu également que plus la température de l'électrolyte est basse, plus la densité du courant doit être faible.

Voici quelques chiffres d'expériences :

AVEC UNE DENSITÉ de courant de ampères par décimètre carré.	AVEC UNE TEMPÉRATURE DE			
	0°	10°	20°	30°
	Le précipité de zinc est			
0,10	Dense.	Commence à devenir spongieux.	Spongieux.	Spongieux.
0,50	—	Spongieux.	Commence à devenir spongieux.	—
1	—	Dense.	Spongieux.	Commence à devenir spongieux.
1,50	—	—	Dense.	Spongieux.
2	—	—	—	Dense.

Recherches de Hæpfner. — L'électrolyte est un chlorure de zinc ; la cathode est un plateau circulaire de zinc ou de laiton, monté sur un arbre qui peut lui donner un mouvement de rotation ; on obtiendrait ainsi une homogénéité parfaite de l'électrolyte, et facilement un dépôt dense de zinc.

RECHERCHES DE BORCHERS. — L'auteur fait remarquer que le traitement des *pyrites zincifères* et des cendres de ces minerais offre un très grand intérêt ;

il s'est aussi occupé du traitement des *galènes blendeuses*, toutes matières qui jusqu'à présent ne sont pas utilisées dans l'extraction du zinc par la méthode chimique ; c'est-à-dire par grillage et par distillation.

Les points les plus importants à étudier étaient la *dissolution du zinc* et la *purification des liqueurs* obtenues, la précipitation électrolytique du zinc de solutions purifiées étant suffisamment bien établie par les travaux cités plus haut.

Dissolution du zinc. — Le zinc est dissous à l'état de chlorure ou de sulfate.

Les cendres des pyrites zincifères sont soumises à un grillage sulfatisant ou chlorurant ; dans ce dernier cas, on élimine tout sulfate, en employant des lessives de chlorure de calcium provenant des fabriques de soude à l'ammoniaque qui convertissent le sulfate de zinc en chlorure avec formation de sulfate de chaux.

Purification des solutions de zinc. — On neutralise aussi complètement que possible la solution de zinc obtenue comme il vient d'être dit, en la mélangeant avec des minerais de zinc oxydés des produits de grillage ou des déchets zincifères.

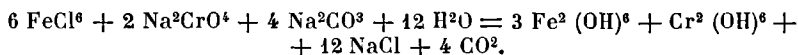
Lorsque la solution est devenue neutre ou faiblement acide, elle contient généralement encore du fer à l'état de ferrosels.

On ne parvient à éliminer complètement le fer qu'en transformant complètement les ferrosels en ferrisels.

D'après un procédé breveté par la Société *Egestorff's Salwerke*, on pourrait éliminer de grande quantité de fer par addition de carbonate de calcium et insufflation d'air.

Dans le cas où on a affaire à un chlorure de zinc on peut éliminer le fer si sa teneur n'est pas trop élevée avec un peu de chlorure de chaux pour l'oxydation et la précipitation ; le chlorure de calcium, ainsi introduit ne nuirait pas à l'électrolyse finale.

Lorsque la teneur en fer est très faible, on peut précipiter ce dernier en ajoutant de la soude, de l'oxyde de zinc ou du carbonate de zinc et une solution de chromate de sodium ; le chrome est précipité en même temps que le fer à l'état d'hydrate



Peleger recommande pour la précipitation des métaux étrangers des sels basiques de zinc : $\text{Zn Cl}^2 3\text{ZnO}$ ou $\text{ZnSO}^4 4\text{ZnO}$, qu'il obtient en dissolvant de l'oxyde de zinc dans des sels neutres.

TRAITEMENT DES MINERAIS DE BROKEN HILL ET DU COLORADO. — Il existe à Broken-Hill, dans la Nouvelle Galle du Sud (Australie) et au Colorado (États-Unis) d'importants gisements de *galènes blendeuses et argentifères* pour le traitement desquels, plusieurs électro-métallurgistes ont essayé d'établir un procédé rationnel, sans qu'on puisse affirmer qu'ils soient arrivés à des résultats véritablement industriels et économiques.

Nous citerons plus particulièrement les tentatives de Siemens et Halske

et celles de Ashcroft auxquelles on pourrait joindre la méthode de Lorenz, basée sur l'électrolyse du chlorure de zinc fondu et qui est décrite dans la partie du présent qui traite l'*électro-métallurgie par voie sèche*.

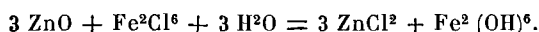
Procédé Siemens et Halske. — La Société *Siemens et Halske*, a offert à la Broken-Hill Company, de précipiter le zinc de sa solution sulfatée, sans excéder une dépense de 90 francs par tonne de métal produit.

Dans un brevet pris en Angleterre, en 1895, les inventeurs prétendent retirer le zinc, à l'état compact, c'est-à-dire empêcher la production d'éponge de zinc, même dans le traitement d'électrolytes impurs, alcalins ou très acides en soumettant la solution à une très vive agitation par insufflation d'air.

Procédé Ashcroft. — *Ashcroft* a imaginé également un procédé destiné à l'extraction électrolytique du zinc des minerais de Broken-Hill et du Nevada; il comprend trois opérations :

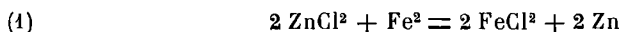
1° Les minerais sont soumis à un grillage oxydant qui transforme le sulfure de zinc en sulfate basique et oxyde ;

2° Le minerai grillé est mélangé avec des solutions de sels ferriques, additionnés de chlorures ou sulfates de métaux alcalins ou de magnésium. Il se produit la réaction :

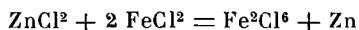


Le chlorure de plomb qui se forme en même temps est transformé en sulfate de plomb, par les sulfates qui se trouvent dans la solution ;

3° Les solutions de sels de zinc, ainsi obtenues sont électrolysées dans deux vases sur trois avec anodes en fer; le zinc est précipité et il se forme du chlorure ferreux.



le troisième vase renferme deux séries de cellules séparées par des diaphragmes; les compartiments anodiques reçoivent la solution provenant des deux premiers vases, dans laquelle plonge une anode insoluble; le chlorure ferreux de cette solution, produit d'après la réaction (1) se transforme en chlorure ferrique



qui sert à une nouvelle lixivation, pendant qu'une nouvelle quantité de zinc est mise en liberté.

La densité de courant est 0,5 ampère par décimètres carré; la force électromotrice est 1,1 volt avec anodes en fer, dans chacun des deux premiers appareils, 2,7 volts avec anodes en charbon dans le troisième appareil. La dépense nécessaire pour déposer un kilogramme de métal est 2,5 chevaux-heure; le zinc déposé est compact, il se détache facilement des cathodes; sa teneur en fer est faible.

DEUXIÈME PARTIE

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE SÈCHE

INTRODUCTION

L'électro-métallurgie par voie sèche est de date relativement récente ; il est vrai de dire qu'on ne pouvait songer à en faire une application industrielle sérieuse avant d'avoir réussi à produire facilement et surtout économiquement des courants de grandes puissances.

On peut faire la même observation au sujet des autres applications de l'électricité : l'éclairage et la transmission de l'énergie, qui ne se répandirent, peu d'années avant l'électro-métallurgie, que lorsqu'on eût trouvé un type de machine électrique véritablement pratique.

Il faut dire aussi que l'utilisation des *forces hydrauliques*, comme puissances motrices contribuèrent pour beaucoup à l'expansion des méthodes d'électro-métallurgie par voie sèche ; mais ces méthodes ne devaient entrer définitivement dans le domaine industriel qu'à la suite de la création d'un appareil nouveau : le *Four électrique*.

C'est à Siemens (1879) qu'on doit la construction du premier *four électrique* pratique, que ce savant appliqua à la fusion de l'acier, du platine et de quelques métaux réfractaires.

Un peu plus tard, Cowles (1885), Héroult (1886) appliquèrent le four électrique à la formation de divers alliages, et particulièrement des alliages d'aluminium : ferro-aluminium, cupro-aluminium.

Ces nouvelles tentatives étaient du domaine des réactions *électro-thermiques*, c'est-à-dire que l'électricité y agissait beaucoup plus comme *agent calorifique* que comme *agent de décomposition* ; les méthodes électriques appliquées dans ces dernières années à la production des carbures et siliciures métalliques où s'illustrèrent Borchers, Willson, Moissan, Bullier, entrent dans cette catégorie.

L'année 1887 voit apparaître les premières méthodes d'*électrolyse par fusion ignée* pour la production de l'aluminium par MM. Minet, Héroult, Hall, bientôt suivies de la production électrolytique du magnésium par Grätzel, du sodium par Grabau et plus tard par Vautin et Hulin, du lithium par Hiller et Guntz, du glucinium par Lebeau.

Les difficultés à surmonter pour arriver à la solution de ces divers problèmes résultaient moins de l'incertitude des méthodes à appliquer, sur lesquelles ou possédait déjà des données théoriques suffisantes, grâce aux

travaux de Davy, Berzélius, Ørsted, Bunsen, Wöhler, Henry Sainte-Claire Deville, Matthiessen, Troost, etc. que de l'insuffisance de l'outillage.

Les fabricants d'aluminium, en particulier, auxquels on doit les premières installations de quelque importance, eurent longtemps à lutter, avant d'établir des appareils robustes, capables de retenir, pendant l'électrolyse, les sels en fusion, très corrosifs la plupart, et portés à une température voisine de 1 000°.

Ces appareils ne devant pas se détériorer et être assez résistants pour que l'opération se poursuive sans interruption pendant une longue durée.

Le problème ainsi posé fut complètement résolu par les promoteurs de l'électro-métallurgie de l'aluminium, et les fours qu'ils imaginèrent peuvent s'appliquer aussi bien aux réactions électro-thermiques qu'aux procédés électrolytiques.

C'est du moins ce qui a été constaté dans ces derniers temps ; on sait, en effet, que les fabricants d'aluminium produisent le carbure de calcium, par exemple, dans les mêmes appareils qui leur servent pour l'aluminium.

Le four électrique a reçu dans ces derniers temps divers autres applications : formation du carborundum (siliciure de carbone) par Acheson ; production simultanée du carbure de calcium et des alliages métalliques comme les ferro-manganèse ferro-chrome par Heibling, transformation du charbon ordinaire en graphite par MM. Charles Street et Girard, production directe du fer ou de l'acier par Hérault et Stassano, préparation des alliages métalliques par François Clerc, Gin et Leleux, etc.

A côté de ces questions qui sont du domaine de l'électro-métallurgie proprement dit, il en est un certain nombre qui s'y rattachent comme le *calcul des conducteurs*, le *chauffage électrique*, la *formation de l'arc voltaïque*, la *fabrication des électrodes en charbon*, le *travail électrique des métaux*.

Nous consacrons d'abord à chacun de ces derniers sujets un chapitre spécial.

CHAPITRE PREMIER

CALCUL DES CONDUCTEURS

TRAVAUX CALORIFIQUES DU COURANT ÉLECTRIQUE

Lorsqu'un conducteur, homogène et isolé, est traversé par un courant électrique, il se produit un dégagement de chaleur, T_c , qui, suivant la loi de Joule peut se calculer en fonction de la résistance R du conducteur, de l'intensité I du courant, et de la durée θ de la réaction

$$(1) \quad T_c = \frac{R I^2 \theta}{g \times J} = 9,81 \times 427,2 \frac{R I^2 \theta}{\text{grandes calories.}}$$

I étant exprimée en ampères, R en ohms, θ en secondes.

On donne aussi à la formule (1) les formes

$$(2) \quad T_c = \frac{E I \theta}{g \times J} \quad \text{ou} \quad (3) \quad T_c = \frac{E^2 \theta}{R (g \times J)}$$

E , la différence de potentiel aux extrémités du conducteur, est exprimée en volts.

Pour les valeurs de E , R , θ égales à l'unité :

$$T_c = \frac{1}{g \times J} = \frac{1}{9,81 \times 427,2} = 0,00024 \text{ grandes calories ;}$$

ou 0,2387 petites calories.

Les travaux calorifiques du courant sont très souvent exprimés en travaux mécaniques équivalents,

$$T_r = \frac{R I^2 \theta}{g} \text{ kilogrammètres} \quad \text{ou} \quad T_{ch} = \frac{R I^2 \theta}{736} \text{ chevaux-seconde}$$

ou encore en fonction de la *puissance électrique du courant* dont l'unité, le watt (volt-ampère), est représentée par le symbole W ($W = EI$), et *du temps* θ en secondes ou en heures.

On se sert aussi fréquemment en pratique d'unités de puissances multiples du watt, l'hecto-watt qui vaut 100 watts, le kilo-watt qui vaut 1000 watts.

Le tableau VIII renferme les équivalences des travaux électriques, en watts-seconde et watts-heure; des travaux mécaniques en kilogrammètres et chevaux-heure; des travaux calorifiques en grandes calories (calories-kilogrammes) et petites calories (calories-grammes).

TABLEAU VIII

Équivalences des travaux électriques mécaniques et chimiques.

1 watt-seconde (Joule)	{	0,40194 kilogrammètre.
	{	0,2387 petite calorie.
1 watt-heure (3 600 watts)	{	367 kilogrammètres.
	{	859 petites calories.
1 hecto-watt-seconde.	{	40,494 kilogrammètres.
	{	0,136 cheval-seconde.
	{	23,87 petites calories.
1 hecto-watt-heure.	{	36,684 kilogrammètres.
	{	0,136 cheval-heure.
	{	85,9 grandes calories.
1 kilo-watt-seconde.	{	401,94 kilogrammètres.
	{	1,36 cheval-seconde.
	{	238,7 petites calories.
	{	0,2387 grande calorie.
1 kilo-watt-heure.	{	1,36 cheval-heure.
	{	859 grandes calories.
1 kilogrammètre.	{	9,8094 watts-seconde.
	{	2,341 petites calories.
1 cheval-seconde.	{	75 kilogrammètres.
	{	736 watts-seconde.
1 cheval-heure.	{	270 000 kilogrammètres.
	{	736 watts-heure.
	{	632 grandes calories.
1 petite calorie (calorie gramme). {	{	4,191 watts-seconde.
	{	0,4272 kilogrammètre.
1 grande calorie	{	4,191 watts-seconde ou joules.
	{	427,2 kilogrammètres.

CALCUL DE LA RÉSISTANCE DES CONDUCTEURS

La résistance R , à 0° centigrade et par suite la résistance R_t à t° , d'un conducteur de dimensions données (l , longueur, en mètres ; d , diamètre, en millimètres ; s , section, en millimètres carrés), se calcule facilement lorsqu'on connaît sa *résistance comparative*, r ou r_1 , adoptée pratiquement pour les conducteurs métalliques⁴.

Cette dernière valeur se détermine par comparaison avec l'*ohm légal* (colonne de mercure de 1 millimètre de section et de 1,063 m. de longueur) ; elle représente la résistance r d'un fil de même nature que celle du fil considéré, d'une longueur de 1 mètre et de 1 millimètre carré de section ou la résistance r_1 d'un fil de même longueur et de 1 millimètre de diamètre, les deux résistances prises à 0° centigrade.

⁴ La *résistance spécifique* K présente des dimensions 10^{-4} fois plus petites que la *résistance comparative* r , par exemple ; c'est la résistance d'une colonne d'un centimètre de longueur et d'un centimètre carré de section. Pour le cuivre $r = 0,016$ ohm ; $K = 1,6$ microhm.

La résistance R sera donnée par les expressions : $R = \frac{r_1 l}{d^2}$ ou $R = \frac{r l}{s}$, suivant qu'on adoptera r ou r_1 , comme résistance spécifique ; l'une ou l'autre de ces deux valeurs se trouvent dans les tables dressées par l'expérience.

La résistance R_t à la température t de la détermination est donnée par l'équation : $R_t = R (1 + \alpha t)$; α , le coefficient de variation de résistance avec la température se trouve aussi dans les tables (voy. *Traité théorique et pratique d'électro-chimie* ; premier volume, p. 53, tableau 5).

CALCUL DU DIAMÈTRE DES CONDUCTEURS

Cette question peut s'envisager à deux points de vue différents : *l'économie de l'installation*, et *la température maximum* que devra atteindre le conducteur.

Le premier de ces problèmes est très complexe et sa solution dépend d'une foule de conditions dont les principales se rapportent à la longueur des conducteurs, à la nature et à la puissance de la force motrice dont on dispose.

Lorsqu'on emploie, par exemple, les machines à vapeur comme source d'énergie, dans une station électrique d'où doivent partir des fils de distribution, et que la puissance du courant à distribuer est très voisine de la puissance des machines à vapeur, le diamètre des conducteurs doit être calculé de façon que les pertes dans ces fils soient réduites au minimum, sans cependant que les frais d'installation dépassent une certaine limite¹.

On marche, dans ce cas, avec de très faibles densités de courant (intensité par millimètre carré de section) et il est rare qu'on ait à se préoccuper de la température du conducteur formant la ligne générale de distribution, les densités de courant adoptées étant bien inférieures aux densités de la température critique, c'est-à-dire de la température à laquelle le conducteur commence à se détériorer.

On ne s'y intéressera que pour les lignes partielles de distribution, et particulièrement pour les fils isolés, ou enfermés dans des moulures.

Si, au contraire, on dispose d'une force indéfinie, pour ainsi dire, et à bon marché comme celle d'une station hydraulique, on cherchera avant tout à économiser le cuivre et on marchera avec des densités de courant voisines de la densité correspondant à la température critique.

Les températures que peuvent supporter les conducteurs varient avec leur nature et leurs dispositions.

C'est ainsi qu'un fil de fer s'oxydera plus rapidement qu'un fil de cuivre à températures égales.

On admet pour les fils nus de cuivre, suspendus dans l'air, une température maximum de 100° centigrades ; pour les fils isolés ou sous moulure, une température de 40° ; pour les fils des machines électriques à faibles tensions, 70° ; à hautes tensions, 50° centigrades.

¹ Pour les conducteurs métalliques on a adopté une *unité de densité de courant* 100 fois plus faible que pour les électrolytes ; avec ces derniers la densité de courant est l'intensité rapportée en centimètre carré ; c'est l'intensité rapportée en millimètre carré qui mesure la densité de courant dans les conducteurs métalliques.

Lorsque le conducteur doit présenter une résistance invariable, malgré les changements de densité du courant qui le traverse, changements qui sont accompagnés de variations dans sa température, on emploie de préférence des fils de maillechort dont la résistance varie peu avec la température (3 à 4 p. 100 pour une variation de température de 100° centigrades).

Le cas d'un conducteur à résistance invariable, se présente fréquemment : dans les rhéostats de machines électriques, par exemple, dans les shunts ou résistances additionnelles des instruments de mesure.

Plusieurs formules ont été proposées pour calculer l'échauffement d'un conducteur parcouru par un courant électrique, ou en d'autres termes pour connaître l'intensité I , qui avec un diamètre d , provoque une élévation de température déterminée.

Suivant les uns, il faudrait prendre $\frac{I}{d} = \text{constante}$; suivant d'autres, $\frac{I}{d^2}$, ou encore $\frac{I^2}{d^3} = \text{constante}$.

Cette dernière formule proposée par Frobés est celle qui se rapprocherait le plus de la réalité ; elle n'est cependant pas rigoureuse, étant basée sur la loi de Newton relative à la vitesse de refroidissement, loi qui n'est exacte qu'entre des limites de températures très peu étendues.

FILS DE CUIVRE SOUS MOULURE. — A. E. Kennelly a vérifié la formule de Frobés, pour le cas particulier d'un fil de cuivre enfermé dans une moulure en bois.

Il admettait que la température initiale du cuivre était de 24° et que l'élévation de température déterminée par le passage du courant n'excédait pas 16° ; la température finale étant par conséquent de 40° centigrades.

Kennelly a proposé les formules suivantes pour la détermination des intensités et des diamètres des fils de cuivre correspondant à la température limite :

$$\frac{I^2}{d^3} = 19,4$$

d'où

$$I = 4,4 \sqrt[3]{d^3} \text{ ou } d = 0,37 \sqrt[3]{I^2}.$$

d étant exprimés en millimètres, I en ampères.

Le tableau IX donne le diamètre en millimètres que doit avoir un fil de cuivre, enfermé sous moulure, pour une intensité de courant donnée et une élévation de température de 16° centigrades.

Si l'on examine les chiffres extrêmes, on remarque que, pour une même élévation de température, il passe dans le fil du plus faible diamètre ($d = 0,38$ mm., d'où $S = 0,11$ mm²) un courant d'une densité égale à 9 ampères par millimètre carré ; tandis que pour le fil de plus grand diamètre ($d = 37,30$ mm., d'où $S = 1\ 100$ mm²), la densité du courant est descendue à $D = \frac{1\ 000}{1\ 100} = 0,9$ ampère.

La conductibilité moyenne des fils qui avaient servi à ces expériences était d'environ 99 p. 100, et le coefficient de température était égal à 0,00388.

TABLEAU IX. — *Fils de cuivre enfermés sous moulure (Kennelly).*

INTENSITÉ en ampères.	DIAMÈTRE minimum en mm.	INTENSITÉ en ampères.	DIAMÈTRE minimum en mm.	INTENSITÉ en ampères.	DIAMÈTRE minimum en mm.	INTENSITÉ en ampères.	DIAMÈTRE minimum en mm.
1	0,38	50	5,08	140	10,10	450	22
5	1,09	60	5,72	150	10,50	500	23,60
10	1,75	70	6,35	200	12,80	550	25,10
15	2,29	80	6,96	225	13,80	600	26,60
20	2,77	90	7,52	250	14,90	700	29,50
25	3,20	100	8,08	275	15,80	800	32,30
30	3,61	120	9,09	300	16,80	900	34,80
35	4,01	130	9,58	350	18,60	1 000	37,30
40	4,37			400	20,30		

FIL NON ISOLÉ. — Kennelly a dressé aussi un tableau des intensités de courant minimum capables d'élever la température de fils aériens en cuivre nu, *brillants* ou *noircis*, à 98 p. 100 de conductibilité, de 10°, 20°, et 40° centigrades, l'air étant calme.

Avec les fils fins, la densité de courant est 8 à 10 ampères par millimètre carré pour une élévation de température de 20° ; elle n'est que 3 ampères avec les fils de grands diamètres.

TABLEAU X. — *Fils de cuivre non isolés, suspendus dans l'atmosphère (Kennelly).*

DIAMÈTRE en millimètres.	INTENSITÉS EN AMPÈRES					
	10° C		20° C		40° C	
	Brillant.	Noirci.	Brillant.	Noirci.	Brillant.	Noirci.
2	29	31	40	44	55	59
4	71	75	100	105	139	145
6	125	132	175	184	244	256
8	192	200	268	280	370	388
10	264	276	367	380	506	533
12	343	360	478	501	560	600
14	432	453	602	632	816	877
16	525	553	728	765	1 000	1 060
18	625	660	870	910	1 190	1 260
20	728	765	1 010	1 060	1 400	1 470
22	839	880	1 160	1 220	»	»
24	950	995	1 300	1 380	»	»

Des expériences analogues ont été effectuées par Barbicri, à la station

d'essai de Munich, sur des fils nus dont le diamètre variait entre 0,5 et 2 millimètres et pour des élévations de température s'élevant à 200°.

TABLEAU XI. — *Expériences de Barbieri.*

DIAMÈTRE du fil. en mm. d	INTENSITÉ en ampères. I	ÉLÉVATION de température.	$\frac{I^2}{d^3}$	DIAMÈTRE du fil en mm. d	INTENSITÉ en ampères. I	ÉLÉVATION de température.	$\frac{I^2}{d^3}$
0,52	3,2	10°	0,0151	1,52	13,30	10°	0,0234
»	4,5	20	0,0154	»	18,80	20	0,0273
»	6,2	40	0,0167	»	24,70	40	0,0275
»	8,4	80	0,0176	»	32	80	0,0325
»	9,8	120	0,0194	»	36,40	120	0,0371
»	10,9	160	0,0210	»	39,50	160	0,0405
»	11,9	200	0,0220	»	42	200	0,0420
1	7,7	10	0,0206	2,04	14,30	5	0,024
»	10,7	20	0,0215	»	19	10	0,027
»	14,5	40	0,0228	»	25,2	20	0,031
»	18,6	80	0,0270	»	33,7	40	0,036
»	21,3	120	0,0360	»	39	60	0,039
»	23,5	160	0,0360	»	43	80	0,043
»	25,7	200	0,0375	»	47	100	0,046
				»	51	120	0,047

On déduit de ce tableau que pour la même élévation de température, il faut lancer dans un fil nu, suspendu dans l'air, une intensité de courant deux fois plus grande que dans un fil de même diamètre, enfermé dans une moule.

Il en ressort aussi que, pour des élévations de température relativement assez considérables, le facteur $\frac{I^2}{d^3}$, est loin d'être constant ; ce résultat avait été prévu.

On remarque également que les densités de courant indiquées par Barbieri sont plus faibles pour un diamètre de fil et une élévation de température donnés, que les chiffres de Kennelly ; toutefois, avec les fils très fins ($d = 0,5$ mm.), la densité de courant atteint, dans ces dernières expériences, 16 ampères, l'élévation de température étant de 10° ; et 60 ampères pour une élévation de 20° centigrades.

Les tableaux précédents permettent de déterminer approximativement la densité du courant qui devra traverser un fil d'un métal autre que le cuivre, pour une élévation de température donnée ; il suffira d'affecter le chiffre indiqué pour le cuivre d'un coefficient variant avec la résistance spécifique du métal employé ; en d'autres termes, la densité du courant qui devra traverser des fils de même diamètre mais de nature et par suite de résistance spécifique différente, variera en *raison inverse* de la racine carrée de cette dernière quantité.

CHAPITRE II

CHAUFFAGE ÉLECTRIQUE

La transformation de l'énergie électrique en chaleur, en même temps qu'elle était appliquée à l'électro-métallurgie (phénomènes électro-thermiques) donnait naissance à un grand nombre d'appareils de chauffage d'une grande ingéniosité et d'une adaptation facile aux recherches de laboratoire et aux besoins domestiques.

Une des premières utilisations du chauffage électrique a été faite par M. Carpentier, suivi rapidement dans cette voie par MM. Duret de Kennedy, Dewey, Dreves, Schindler, Guillot, Ullmann, Parvillée, Leroy, etc.

On doit également à M. Charpy et à M. Colin de très intéressantes études sur ce sujet.

APPAREILS CARPENTIER (1890)

M. Carpentier a indiqué, en 1890, une application de l'électricité à un fourneau de cuisine.

Le courant est employé à chauffer un fil métallique en forme de *filigramme*, de dessins variés, pris entre un carton d'amiante épais et une feuille de mica qui transmet la chaleur à la plaque métallique d'un fourneau.

Sous le carton d'amiante se trouve une couche épaisse d'un isolant qui empêche la chaleur de se dissiper autrement que par la plaque.

Celle-ci est en plusieurs pièces, ce qui lui permet de résister sans se rompre aux dilatations inégales produites par des variations brusques de température.

APPAREILS DURET DE KENNEDY (1890)

Les appareils proposés à la même époque par M. Duret de Kennedy, se distinguent du précédent, en ce que la chaleur y est produite presque entièrement dans l'objet même à chauffer, et par les moyens les plus simples, à condition de disposer d'un courant alternatif.

La figure 57 reproduit un fer à repasser placé sur l'un des pôles d'une électro-aimant lamellaire, excité par un courant alternatif, et enveloppé par

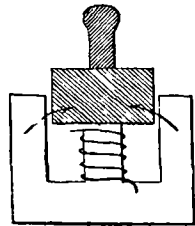


Fig. 57.

l'autre pôle, de manière que les lignes du champ le traversent entièrement.

On peut appliquer ce principe sous les formes les plus diverses ; c'est ainsi que M. Duret de Kennedy a imaginé une bouillotte chauffée électriquement, où l'eau circule dans un tube en U en cuivre, emmanché dans le corps de l'aimant et constituant le secondaire d'un transformateur.

CHAUFFERETTE ÉLECTRIQUE DEWEY (1891)

Ici le chauffage est produit par l'incandescence d'un fil de platine, développé en forme de serpentín dans une garniture d'amiante, suffisamment conductrice de la chaleur pour empêcher la fusion du fil, et enfermé dans une caisse de fonte dont la chaleur rayonne par le haut.

APPAREILS EDWARDS L. NICHOLS (1894)

Ce physicien a signalé quelques applications de chauffage électrique dans la pratique du laboratoire.

La méthode consiste à chauffer les corps, ou l'appareil d'étude, à l'aide d'une bobine à fils non recouverts. Le fil, qui peut être en maillechort, est traversé par des courants intenses qui le portent à une température élevée ; la température de l'intérieur de la bobine peut être facilement amenée à une valeur déterminée, et maintenue constante pendant tout le temps de l'expérience.

Cette méthode s'applique bien à la détermination des coefficients de dilatation des métaux.

POÊLES INÉE (1893)

Ces appareils sont formés d'une enveloppe percée de trous, pour l'admission de l'air, et dans laquelle on a superposé un certain nombre d'anneaux réfractaires (fig. 58) pourvus chacun de radiateurs (fig. 59).

Chaque radiateur est constitué par une barre métallique qui en assure

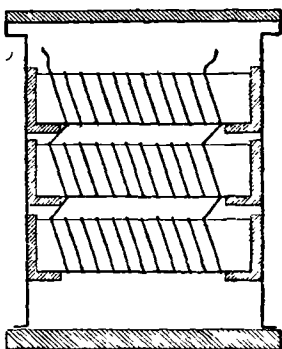


Fig. 58.

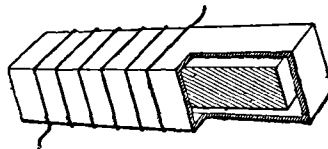


Fig. 59.

la stabilité, entourée d'une gaine d'amiante sur laquelle est enroulé le fil de platine que doit traverser le courant électrique.

APPAREILS SCHINDLER (1891)

M. Schindler-Jenny a imaginé plusieurs appareils applicables aux besoins domestiques : fer à repasser, fourneaux électriques qui ressemblent à ceux qu'avait proposés M. Carpentier.

POÈLE DIEVS (1891)

Cet appareil est basé sur un principe différent des précédents ; il est constitué par deux cylindres en poteries concentriques, dans l'espace annulaire desquels est disposée une série de pièces métalliques, entre lesquels le courant se transmet par un jaillissement d'étincelles de pointe à pointe.

L'air pénètre dans l'espace annulaire et en sort surchauffé.

Cet appareil présente l'inconvénient de ne pouvoir fonctionner qu'avec des tensions élevées ; il y a lieu, en outre, de craindre qu'il soit mis rapidement hors d'usage, par suite de la détérioration des pièces métalliques par la chaleur et l'oxydation, ou qu'il se produise de fréquentes interruptions de courant.

APPAREILS DE GUILLOT ET DE J. ULLMANN (1892)

Ces physiciens ont imaginé divers types de chauffoirs : chauffe-pieds, bouillotte, théières, poêle à frire, fer à repasser, chauffe-fer à friser, etc., etc.

A l'aide d'un de ses fourneaux électriques qui fonctionnaient à l'exposition d'électricité du Palais de Glace, tenue à Londres en 1892, M. Guillot a pu préparer tous les mets d'un banquet auquel on avait destiné 150 côtelettes et 30 poulets.

M. Ullmann a ménagé ses chauffoirs de façon qu'ils puissent être mis en service sur la même conduite que les lampes à incandescence.

APPAREILS MITCHELL (1893)

La partie électrique de ces chauffoirs consiste en un fond pourvu de projections tronconiques creuses entourées de bobines de résistance concentriques, qui s'emboîtent entre des garnitures d'amiante ; le tout est maintenu par une garniture en tôle.

Mitchell a monté, avec ce dispositif, une marmite, un bain-marie, un chauffe-chapeau.

Le creuset, en plombagine, est divisé longitudinalement en deux parties, séparées par une bande réfractaire isolante ; chacune de ces parties est reliée au pôle d'un circuit par l'intermédiaire des mâchoires d'une pince ; le courant traverse le creuset et le corps qu'il contient, portant le tout à une température dont il est facile de régler la hauteur.

CHAUFFERETTES DEWEY (1893)

Ces chaufferettes sont divisées en deux parties, renfermant chacune une plaque de tôle, entourée d'un isolant, sur lequel on enroule une résistance ;

le tout est contenu dans une enveloppe percée de trous de circulation d'air, plus grands à la partie supérieure.

CHAUFFOIR COOK (1893)

Le fond de cet appareil est muni d'une spirale, sur laquelle on enroule le fil, d'abord à l'intérieur, puis à l'extérieur, de manière que les courants se contrarient et ne produisent aucune aimantation ; il s'emboîte dans un couvercle facile à découvrir.

FER A REPASSER JENKINS (1893)

La partie électrique est formée d'une sole creusée de rainures garnies chacune d'un crayon de graphite, enveloppé d'une gaine isolante.

Les crayons sont réunis deux par deux en quantité, par des blocs métalliques, et le courant traverse tous les groupes ainsi formés, disposés en tension.

APPAREIL SCHINDLER (1892)

Ce chauffeoir se compose d'une plaque isolante réfractaire, creusée de rainures en spirales dans lesquelles se trouvent logés des fils de platine recouverts d'une feuille de mica qui supporte un couvercle en tôle.

CHAUFFOIR CROMPTON ET DOWING (1892)

La surface de chauffe est divisée en plusieurs compartiments ondulés et émaillés, pourvus d'autant de commutateurs, de façon qu'on les puisse relier individuellement au circuit et faire varier à volonté l'intensité ou la distribution du chauffage.

CHAUFFAGE ÉLECTRIQUE DES WAGONS

Parmi les procédés connus appliqués au chauffage des compartiments de voyageurs, on peut citer celui de M. Courcelles.

L'inventeur emploie des chaufferettes ayant extérieurement la même forme que les bouillottes à eau chaude, contenant une série de petites lames de cuivre de 0,06 m. à 0,07 m. de longueur et 0,02 m. de largeur.

Ces lames sont placées perpendiculairement à l'axe longitudinal de la chaufferette, à une distance de 0,03 m. les unes des autres.

Deux fils de fer de 0,001 m. de diamètre environ sont disposés parallèlement au même axe et s'appuient sur les lames de cuivre.

Enfin d'autres lames d'étain, ou mieux de plomb, sont placées au-dessus des lames de cuivre et rivées avec ces dernières de façon à serrer les fils de fer longitudinaux.

Si on fait passer dans ces fils un courant alternatif, ils s'échauffent et la

chaleur se transmet aux plaques, qui peuvent ainsi être portées facilement à une température de 85°.

RECHERCHES DE M. CHARPY (1896)

M. Charpy a créé une four électrique, où la température peut varier entre 200 et 1300°, et qui lui a rendu de grands services dans ces expériences sur la trempe de l'acier.

Cet ingénieur a présenté lui-même, dans ces termes, son appareil, au Congrès d'Electro-chimie tenu à Paris en août 1896 :

« Le résultat à atteindre était d'élever à une température uniforme, et pouvant être portée des points les plus bas aux plus élevés, un barreau métallique de 20 centimètres de longueur et de 2 centimètres de diamètre.

« L'appareil, employé dans ce but, se compose d'un tube réfractaire, de 60 centimètres de longueur, du modèle de ceux qu'on emploie en chimie; sur sa surface extérieure sont enroulés deux fils de platine de 0,5 mm. de diamètre, dont les spires sont distantes de 2 millimètres, et qui peuvent être reliées, en parallèle, à une source d'énergie électrique.

« Le tube de terre et ces fils sont entourés d'un manchon d'amiante et d'un cylindre métallique de 10 centimètres environ de diamètre, et l'espace compris entre ce dernier tube et le manchon est rempli d'une substance calorifuge,

« Le tube de terre est prolongé par des garnitures métalliques, entourées d'un serpentín où circule de l'eau froide, de manière à éviter un échauffement exagéré des extrémités de l'appareil; celles-ci reposent par deux tourillons sur deux traverses métalliques fixées au tube enveloppe; une poulie actionnée par un petit moteur électrique, permet de faire tourner le tube de terre autour de son axe

« Les fils de platine aboutissent à deux bagues métalliques sur lesquelles frottent deux balais amenant le courant : un rhéostat, intercalé dans le circuit de la source permet de faire varier l'intensité du courant circulant dans les fils de platine, et par conséquent la température.

« Enfin le tube enveloppé qui dans sa position ordinaire est horizontal, peut tourner autour d'un axe transversal horizontal, de manière à pouvoir être rapidement amené dans une position verticale, et permettre ainsi de faire tomber le barreau métallique dans un récipient froid, pour en opérer la trempe. »

Des mesures de température, faites avec un pyromètre de M. le Châtelier ont montré que dans la partie moyenne du tube de terre, la température est uniforme, à 2 degrés près, sur la longueur de 20 centimètres occupée par le barreau, et pouvait être maintenue constante pendant plusieurs heures.

D'ailleurs dans la plupart des cas, on peut se dispenser de pyromètre pour l'évaluation de la température, et se servir à la place, de la variation de résistance qu'éprouve le fil de platine sous l'influence de la température.

Dans ce but, on établit en dérivation, entre deux spires un voltmètre, et l'on place un ampèremètre dans le circuit d'un des fils de platine; le quotient des indications du premier instrument par celles du second donne la résistance de la longueur du fil de platine, comprise entre les deux points d'attache du voltmètre; la variation de cette résistance avec la température étant déterminée une fois pour toutes, on déduit de ces données la valeur de la température avec une approximation suffisante.

La rotation imprimée au tube de terre, a pour but d'augmenter l'uniformité de la température du barreau métallique, car la partie inférieure du barreau en contact direct avec le tube se trouverait nécessairement portée à une température plus grande que celle des parties inférieures, si l'on n'avait pas soin de changer d'une façon continue, les surfaces en contact.

La nécessité de cette précaution est mise en évidence par ce fait que les barreaux restent parfaitement droits après leur trempe, lorsque le tube est mis en rotation pendant leur chauffe, tandis qu'ils sont toujours déformés, lorsque le tube est maintenu dans la même position.

Pour maintenir cet appareil à une température de 850° à 900° C., il faut un courant de 70 volts et d'un peu moins 8 ampères, soit 500 watts environ ou encore 0,66 cheval.

Pour maintenir la même température avec un four à gaz à trois brûleurs de 600 litres à l'heure au maximum, la dépense de gaz est de 500 litres.

En supposant que le watt-heure coûte le même prix que le litre de gaz, la dépense de chauffage avec l'appareil électrique est sensiblement la même qu'avec le four à gaz.

D'autre part, si l'on tient compte que pour produire un cheval électrique soit 736 watts, avec une machine actionnée par un moteur à gaz, il faut environ 700 litres de gaz, on arrive à ce résultat que les 500 watts exigés par le chauffage électrique, correspondant à une absorption de force par la machine électrique équivalente à 550 watts, demandent une dépense de 520 litres de gaz ; ce qui veut dire qu'on ne dépense pas plus de gaz à convertir son énergie potentielle en énergie électrique, qu'en l'utilisant directement par combustion.

Il n'y aurait donc aucun avantage à employer un procédé plutôt que l'autre, au point de vue économique ; mais il y en a un très grand au point de vue de la régularité du chauffage et du règlement de la température à employer l'appareil de M. Charpy.

On remarque, chose intéressante à noter, que son enveloppe extérieure reste à une température inférieure à 150°, après une chauffe de six heures, la partie centrale se trouvant à 1200° et 1300°.

RECHERCHES DE M. L. COLIN (1897)

M. Colin, a raît, au mois de février 1897, à la Société internationale des Électriciens, une conférence où il cite les nombreux perfectionnements qui ont été apportés à la fabrication des appareils de chauffage électrique par la Société du Familistère de Guise, dans ses usines de Guise, en France, et de Laeken-lez-Bruxelles, en Belgique, et par la Société Crompton et C^{ie} de Londres ; c'est ainsi qu'on a pu construire, non seulement des appareils de chauffage et de cuisine d'un fonctionnement parfait, mais aussi des rhéostats industriels simples, peu encombrants et peu coûteux.

PRINCIPE DES APPAREILS DE CHAUFFAGE. — M. Colin établit d'abord le principe de construction de ces appareils ; après avoir rappelé l'expression qui donne la quantité de chaleur dégagée, selon la loi de Joule, en fonction des constantes du courant qui traverse une résistance métallique, il fait ressor-

tir que l'air, comme tous les gaz, étant mauvais conducteur de la chaleur, celle-ci ne pouvant se dégager suffisamment vite, malgré la circulation de l'air autour du fil, il se produit une élévation de température quelquefois très grande, dans la résistance métallique.

En pratique, cette température ne doit guère dépasser 150° à 200° C. dans les résistances et rhéostats industriels, et l'on n'arrive à ce résultat, dans bien des cas, qu'en employant des fils de gros diamètres et par suite très longs.

Quelquefois on enroule le fil en hélice, ce qui est encore plus mauvais au point de vue du dégagement de chaleur, moins bien diffusée par convection de l'air, qu'au moyen d'un fil droit tendu.

Mais si, au lieu d'enlever la chaleur par convection, on l'enlève par conduction, au fur et à mesure de sa production, on pourra diminuer le diamètre du fil et par suite sa longueur, sans craindre une grande élévation de température ; ou, ce qui revient au même, on pourra, avec un fil de même diamètre et de même longueur que dans les rhéostats ordinaires, convertir en chaleur plus d'énergie électrique.

En somme, ce principe est aussi celui qui a servi de guide à la construction de la majeure partie des chauffoirs électriques construits depuis 1890 ; nous allons voir comment les fabricants, dont M. Colin a étudié les appareils, en ont tiré parti.

Comme le fait remarquer M. Colin, pour résoudre le problème, il suffit de mettre le fil résistant en contact avec une surface conductrice de la chaleur dont il sera isolé électriquement.

La matière intermédiaire, entre la résistance et la surface conductrice, devrait donc être en même temps bonne conductrice de la chaleur et mauvaise conductrice de l'électricité, conditions qu'on n'a pu encore réaliser.

On tourne la difficulté en réduisant l'épaisseur de l'isolant, et en le rendant aussi conducteur de la chaleur que possible.

On a essayé, comme isolant, l'amiante, le mica, la silice, la terre réfractaire, la porcelaine, etc. Aucun d'eux ne répond aux nécessités ci-dessus ; de plus ces corps sont poreux et non homogènes, ce qui donne lieu à des contacts, à la masse ou des courts-circuits qui mettent rapidement les appareils hors d'usage.

Les substances vitrifiées paraissent seules devoir remplir ce but.

Le problème est donc ramené à la fixation d'une résistance sur une plaque métallique, au moyen d'une terre.

Ce problème qui paraît simple au premier abord, offre de nombreuses difficultés, lorsqu'on veut établir un appareil répondant aux conditions suivantes :

1° La surface métallique, très conductrice doit offrir beaucoup d'adhérence à l'isolant.

2° L'isolant doit présenter une grande élasticité, afin de résister sans se rompre aux dilatations et aux contractions nombreuses auxquelles il sera soumis.

3° Il doit être aussi peu fusible que possible afin de ne pas fondre dans le cas d'une élévation brusque de température, lorsqu'un fil rougit par exemple.

4° Conducteur si possible de la chaleur, il doit être assez bon isolant électrique pour être employé sous un fort voltage.

5° Le fil doit y être parfaitement noyé et très voisin de la plaque conductrice, tout en conservant un isolement pratique suffisant.

6° Aucune bulle d'air ne doit exister dans l'appareil qui, en se dilatant, ferait éclater l'isolant.

7° La dilatation du fil doit être atténuée et en rapport avec celle de l'isolant.

CONSTRUCTION DES APPAREILS DE CHAUFFAGE. — Pour répondre à ces exigences, la Société Crompton et la Société du Familistère ont combiné des appareils de la manière suivante :

La fonte a été choisie comme plaque conductrice, bien que son coefficient de conduction soit près du tiers seulement de celui du cuivre, en raison de son coefficient de dilatation linéaire qui est de 0,000 01, très voisin de celui de l'isolant trouvé égal à 0,000 009 ; tandis que le coefficient de dilatation du cuivre est bien supérieur à ce dernier, étant égal à 0,000 0178.

Le côté extérieur de la plaque est garni de nervures très minces, pour augmenter la surface radiante ; dans les appareils où le chauffage a lieu par contact, ces nervures sont supprimées.

La résistance électrique de l'isolant est celle du verre ; il peut donc supporter un haut voltage ; les appareils alimentés avec un courant alternatif à 230 volts fonctionnent très bien.

Le point de fusion de l'isolant est compris entre 800° et 900°.

Un appareil établi dans ces conditions résiste très bien aux mises en marches et aux arrêts répétés.

L'un d'eux a fonctionné pendant quatorze mois à raison de 8 heures par jour, sans présenter ni fentes, ni craquelures d'aucune sorte ; le courant était envoyé et supprimé alternativement toutes les cinq minutes, c'est dire que ces résistances sont tout indiquées pour la mise en route de moteurs à arrêts répétés, comme ceux de tramways par exemple.

Le fil de résistance employé est généralement en maillechort, platine, fer, ou ferro-nickel.

Le fil des petits appareils présente une résistance spécifique de 78 microhms-centimètre ; ce qui donne 98 à 99 ohms de résistance par mètre de longueur d'un fil ayant $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre.

On sait que la résistance spécifique K du cuivre est de 1,6 microhm, et que par suite la résistance d'un mètre de fil de cuivre de $\frac{1}{10}$ de millimètre de diamètre est égale à 2 ohms ; la résistance des métaux employés est donc 50 fois environ celle du cuivre.

On est parvenu à noyer, dans les isolants des fils relativement gros ($\frac{7}{10}$ à $\frac{8}{10}$ de millimètre).

Avec les intensités de courant qu'ils reçoivent, ces fils rougiraient rapidement, s'ils étaient simplement suspendus dans l'air ; dans les appareils au contraire, ils ne dépassent pas le rouge sombre, à condition toutefois que la surface de rayonnement de la plaque soit suffisamment grande.

Le maximum de température à l'intérieur de la plaque conductrice pourrait être de 450° ; en pratique, on ne dépasse guère 300 à 350° C. L'épaisseur de l'isolant étant faible on peut admettre que si la température exté-

rière de la plaque est de 250°, celle du fil n'excédera pas 300° ; c'est le cas des appareils ordinaires.

Dans les grils et les réchauds, la température de la plaque est de 350° ; celle du fil ne dépasse pas 450°.

CALCUL DES DIMENSIONS DES APPAREILS. — M. Colin a donné quelques modèles de calcul qui déterminent les dimensions des plaques conductrices, pour la transformation en chaleur d'une énergie électrique donnée, à une température déterminée.

Premier exemple. — *Quelle surface faudra-t-il donner à la plaque conductrice, pour transformer en chaleur un hectowatt, la température intérieure étant de 250°, et celle de la surface extérieure 200° ?*

$$1 \text{ hectowatt-heure} = \frac{100 \times 3\,600}{981 \times 427,2} = 85,9 \text{ grandes calories.}$$

D'après Dulong, la quantité de chaleur rayonnée par mètre carré de surface métallique non polie au contact de l'air, est par heure :

$$R = ma^\alpha (a^t - 1) + m't^{1,233}$$

dans cette formule : R = chaleur émise ou rayonnée par le métal ; $m = 124,72$ K ; K, d'après Péclet, étant un nombre constant qui est 3,36 pour la fonte oxydée.

a , coefficient constant = 1,0077 ;

α = température de l'enceinte ;

t = excès de la température du corps sur celle de l'enceinte m' , d'après Péclet, est représenté pour les surfaces planes verticales de hauteur h par l'expression :

$$m' = 0,552 \left(1,764 + \frac{0,636}{\sqrt{h}} \right)$$

pour $h = 1$ mètre on a : $m' = 1,3248$.

Si nous supposons la température de l'enceinte $d = 15^\circ$, celle de la plaque étant 250°, on aura :

$$t = 250 - 25 = 235^\circ, \text{ d'où } R = 3\,491,80 \text{ grandes calories}$$

émises par mètre carré de plaque et par heure.

Pour le calcul de la quantité de chaleur R' qui s'écoule du côté du verre, car dans les appareils de chauffage les dispositions sont prises pour utiliser la chaleur dégagée des deux côtés de la plaque, on aura, en appliquant la formule précédente et en posant $K = 2,91$ pour le verre : $R' = 3\,172,75$ grandes calories émises par mètre carré-heure de verre.

Soit en totalité $R + R' = 6\,664,75$ grandes calories.

Donc pour écouler 86,75 calories, conditions du problème, il faudra une surface de :

$$\frac{1 \times 85,90}{6\,664,75} = 0,013 \text{ mètre carré.}$$

Mais la présence des nervures sur la surface extérieure doublant la quantité de chaleur émise, on peut affirmer qu'un décimètre carré de surface transmettra aisément à l'heure 1 hectowatt, d'une source de chaleur à la température de 250°.

On peut même transporter, dans ces conditions 115 à 120 watts par décimètre carré de surface extérieure.

C'est sur ces bases que sont construits les appareils comme les chauffe-plats, chauffe-pieds, chauffe-ettes, etc.

Deuxième exemple. — *Quelle sera la surface extérieure d'émission pour transformer en chaleur un hectowatt, la température intérieure étant de 350°, celle de la surface 280°.*

Par un calcul semblable au précédent, on trouve :

Calories émises par mètre carré-heure de plaque, $R = 8235$.

— — — — — de verre, $R' = 7375$.

Nous supposons qu'en réalité l'émission de chaleur de verre n'est que la moitié du nombre R' , grâce à deux couches d'air, séparées par une plaque métallique et destinées à diminuer justement le dégagement de chaleur du côté du verre.

On a alors $R + \frac{R'}{2} = 11\ 922$ calories.

C'est-à-dire que dans ces conditions, 1 mètre carré-heure de surface émet 12 000 calories environ; pour écouler 85,9 calories développées par 1 hectowatt-heure il faudra 0,0072 mètre carré de surface; 1 décimètre carré de surface émet donc par heure, dans ce cas, une quantité de chaleur équivalente à 140 watts-heure.

C'est dans ces conditions qu'on établit des grils à côtelettes, des réchauds, etc.

La quantité de chaleur développée par heure dans un appareil de ce genre étant de 420 watts, il faut pour l'écouler, prévoir une surface de 3 décimètres carrés.

COUT DE L'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE. — M. Colin a donné quelques chiffres qui permettent de comparer les dépenses, qu'entraîne l'usage des chauffoirs électriques, à celles des appareils de chauffage ordinaire.

Dans les villes ayant un secteur, par exemple, le courant se vend en général à raison de 0,10 fr. l'hectowatt-heure; le chauffage à l'électricité se répandant, ce prix pourra être abaissé à 0,06 fr.

Dans les installations privées d'éclairage, des grandes villes, le prix de revient de l'hectowatt-heure est de 0,05 fr. environ.

Ce prix est six fois plus faible chez les industriels qui disposent d'une force motrice; le cheval-heure, par année de 3 000 heures, peut alors être produit à raison de 0,07 fr., correspondant à une dépense de 0,009 fr. par hectowatt-heure.

Avec les forces naturelles le cheval-heure-électrique ne revenant plus qu'à 0,011 fr., l'hectowatt-heure ne coûterait plus que 0,0015 fr.

Il ressort de ces chiffres, et pour ne retenir que les cas où la force motrice est fournie par la machine à vapeur, que l'on peut admettre comme limite du coût du chauffage correspondant à 1 hectowatt-heure, 0,06 fr. dans une grande ville ou un secteur, 0,02 fr. chez un industriel.

M. Colin divise en plusieurs catégories les chauffoirs électriques pour déterminer les dépenses qu'ils entraînent.

Dans le premier groupe, il comprend les appareils qui comme le chauffe-plat rond ou carré (fig. 60), la chaufferette à poignée, et le chauffe-pieds fixe (fig. 61), absorbent environ 260 watts, soit 2,25 ampères et 110 volts.

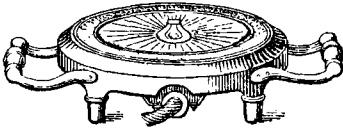


Fig. 60.

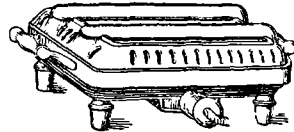


Fig. 61.

Pour un fonctionnement d'une heure, la dépense sera de 0,15 fr. avec le tarif de la ville et de 0,05 fr. chez un industriel.

Le deuxième groupe renferme les chauffoirs qui, comme les grils (fig. 62), ne fonctionnent que dix minutes environ, mais absorbent une quantité double d'énergie électrique : 5 hectowatts, par 4,5 ampères et 110 volts.

La dépense sera pour une cuisson, de 0,05 fr. sur le secteur, 0,017 fr. chez l'industriel.

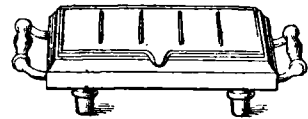


Fig. 62.

M. Colin a déterminé les dimensions de plusieurs autres chauffoirs électriques, appareils de chauffage pour appartements, ainsi que rhéostats pour installations électriques.

Bouilloires. — Dans un appareil d'un litre, on ne peut guère donner une surface de contact de plus de 15 centimètres de diamètre, ce qui donne 1,76 dcm² si l'on veut avoir une bouilloire maniable.

En prenant comme chauffoir le grille-bifteack, c'est-à-dire un appareil où le fil est porté à une température de 450°, 300° ou 350° étant la température de la plaque chauffeuse, le calcul indique que la bouilloire peut absorber 3 hectowatts par décimètre carré et, par conséquent 5,28 hectowatts pour 1,76 dcm², surface de la base de la bouilloire considérée.

Cette bouilloire fonctionne avec 5 ampères et 110 volts, soit 550 watts, et le temps nécessaire pour porter 1 litre d'eau de 15° à 100° est de 10'40'', soit 11 minutes environ.

Appareils de chauffage pour appartements. — M. Colin envisage le chauffage d'un appartement de dimensions 4^m × 4^m × 3^m,1, c'est-à-dire de 50 mètres cubes de capacité.

La pièce est occupée par quatre personnes ; ce qui nécessite une ventilation de 40 mètres cubes par heure ; si l'on suppose que la température de l'air qui circule s'élève de 5° à 27°, soit 22° d'élévation, la quantité de chaleur à fournir sera $0,238 \times 1,293 \times 40 \times 22 = 270$ calories.

La perte de chaleur par rayonnement d'une telle pièce, peut être évaluée à 2300 calories par heure, et la perte par les vitres à 225 calories ; on arrive à une perte totale de $270 + 2300 + 225 = 2795$ calories.

En comptant 2800 calories par 50 mètres cubes et par heure, il vient 56 calories par mètre cube et par heure ou 65 watts-heure.

La pratique a fait admettre 80 watts pour les appartements bien ventilés et 65 watts pour les petites pièces ordinairement entourées par des espaces chauffés.

Le coût du chauffage de 1 mètre cube de capacité est donc de 0,04 fr. sur le secteur, et de 0,013 fr. chez l'industriel.

Les modèles les plus courants appliqués au chauffage des appartements sont les calorifères (fig. 63) où l'appareil chauffe à la fois par rayonnement et par circulation d'air. Ce modèle absorbe 22 hectowatts (20 ampères et 110 volts).

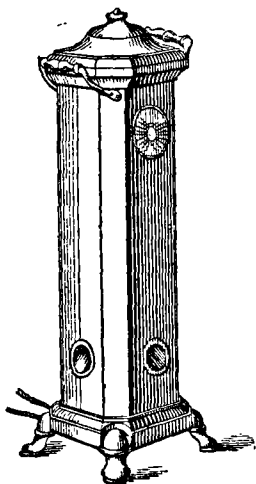


Fig. 63.

On classe dans cette catégorie le radiateur de salon formé de deux plaques chauffeuses parallèles pouvant fonctionner séparément et absorbant aussi 22 hectowatts, soit 3 chevaux électriques.

Petits appareils. — Les principes si bien étudiés par M. Colin ont été appliqués à un grand nombre de petits appareils d'un usage courant, qui fonctionnent ainsi :

Le chauffe-fer à friser, avec un courant de 0,75 ampère et de 110 volts, pendant cinq à six minutes ;

La cuisinière électrique, absorbant à volonté 6 ou 15 hectowatts.

Le chauffe-assiette pour restaurant, 30 watts par décimètre carré de plaque ;

Le fer à souder, 2 hectowatts ;

Le chauffe-couteau pour boucher, 165 watts ;

Enfin toute une série de modèles complétés par les chauffe-fers pour tailleurs, chapeliers et lingères, par la poêle à frire, la bassinoire, le pot à colle, etc.

Application du procédé à la construction des résistances et des rhéostats. — M. Colin a construit quelques types de rhéostats dont les dimensions varient suivant l'énergie absorbée.

Type d'un kilowatt (10 ampères, 110 volts) ; 0,30 m. sur 0,30 m. et 0,25 m. d'épaisseur.

En plaçant les plaques dans l'eau on arrive facilement, pour 10 kilowatts, à 0,20 m. sur 0,20 m. avec une épaisseur de 0,15 m.

Application aux tramways. — Ces rhéostats trouvent leur application dans les tramways électriques :

1° Comme résistance de mise en marche des voitures ;

2° Comme radiateurs pour le chauffage de l'air de la voiture ;

3° Comme plaques chauffeuses placées sous les pieds des voyageurs.

APPAREILS DE MM. PARVILLÉE

MM. Parvillée sont parvenus à obtenir des substances possédant une grande résistance sous un faible volume et pouvant supporter une haute

température à l'air libre ; ce sont là précisément les desiderata du chauffage électrique. Ces résistances, appelées par les inventeurs *résistances métallo-céramiques*, sont fabriquées en incorporant une poudre métallique dans une pâte isolante et réfractaire, telle que le kaolin. Le métal ainsi dilué dans la masse offre une conductibilité d'autant plus faible qu'il se trouve en moins grande quantité dans le mélange ; on peut ainsi obtenir toutes les résistances depuis celle du métal fondu jusqu'à des valeurs considérables ; et l'on voit immédiatement le parti que l'on peut en tirer pour la production de rhéostats occupant un faible volume, qui trouveront leur emploi pour le démarrage des automobiles, par exemple, pour lampes à arc, etc. Nous ne citons ces quelques exemples qu'afin de montrer toute la souplesse du procédé de fabrication.

Le métal employé de préférence dans les poudres métallo-céramiques est le nickel, à cause de sa grande résistivité et de l'élévation de son point de fusion ; on l'incorpore dans une pâte réfractaire, on comprime ensuite à des pressions considérables et l'on cuit à haute température ; la substance acquiert ainsi une grande solidité, elle peut être portée au rouge blanc sans s'altérer et peut supporter 1 400 heures de marche même avec des surcroits de débit sans présenter de modifications appréciables. Ces résistances pouvant être ainsi à l'air libre portées à de hautes températures, il s'ensuit qu'elles permettent de dégager des quantités de chaleur considérables et cela dans un espace très restreint. Ainsi, avec trois baguettes ayant environ 17 centimètres de longueur, 1,5 de largeur et 0,4 d'épaisseur, on peut faire passer 25 ampères sous 110 volts, c'est-à-dire absorber 2 750 watts et par suite dégager 2 400 grandes calories à l'heure.

A surface égale, les résistances Parvillée dégageraient 10 à 15 fois plus de chaleur que les appareils décrits précédemment.

Les baguettes métallo-céramiques sont maintenues dans des pinces de cuivre qui servent à conduire le courant ; pour éviter un échauffement trop considérable de ces pinces, échauffement qui entraînerait l'oxydation du métal et affaiblirait le contact, on construit les baguettes de façon que les extrémités présentent une conductibilité croissante depuis celle de la partie médiane jusqu'à celle du métal pur ; par suite, les extrémités ne s'échauffent pas autant que le reste de la baguette et restent noires. Cette augmentation de conductibilité s'obtient en faisant varier la teneur métallique du mélange de 0,50 par exemple à 0,95.

Citons, avant de terminer, un exemple de la résistance des produits obtenus : une plaquette de 0,5 cm. de longueur, 0,1 de largeur et 0,3 d'épaisseur peut avoir une résistance totale de 100 ohms, soit une résistance spécifique cinq cent mille fois plus grande que celle du métal.

Les résistances Parvillée offrent donc les avantages suivants :

1° Rayonnement calorifique lumineux sans interposition d'aucune enveloppe et permettant d'obtenir un dégagement considérable de chaleur par unité de surface ;

2° Indépendance de la partie chauffante et de l'objet chauffé permettant de remplacer à peu de frais et très simplement les résistances mises hors de service et d'utiliser les ustensiles de cuisine déjà en usage.

Pour faciliter la disposition de ces résistances et obtenir l'emploi le plus avantageux de la chaleur dégagée, différents appareils ont été construits.

Voici la description de deux types de fourneau de cuisine :

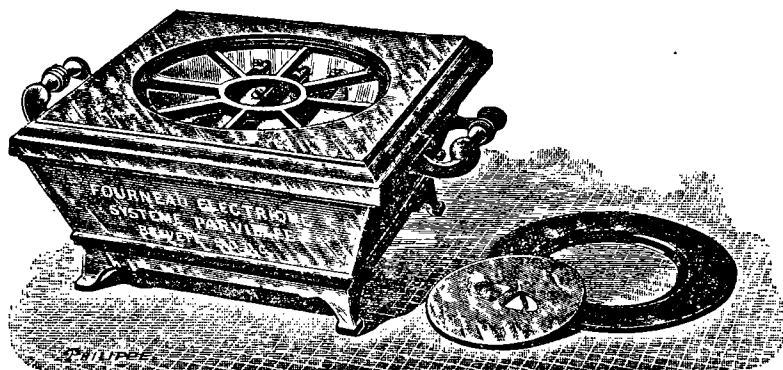


Fig. 64.

Le fourneau électrique n° 1 (fig. 64) est un appareil en fonte émaillée avec

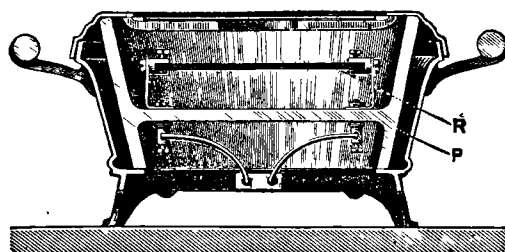


Fig. 65.

disques mobiles pour recevoir le matériel ordinaire de cuisine. La figure 65



Fig. 66.

montre la coupe de l'appareil, 3 ou 4 résistances R sont maintenues par des

pincés en cuivre montées sur des lames flexibles pour permettre la dilatation et fixées sur la plaque de porcelaine P qui sert à la fois de support isolant et de réflecteur ; cette disposition renvoie vers la partie supérieure la presque totalité de la chaleur dégagée.

Le fourneau n° 2 (fig. 66 et 67) est destiné à l'ébullition des liquides, la

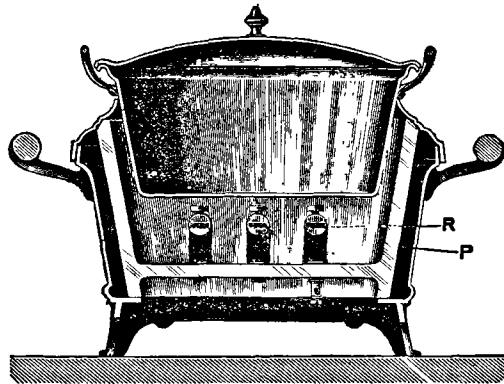


Fig. 67.

chaleur y est mieux utilisée que dans le précédent, mais il ne peut recevoir qu'une seule forme de récipient.

Enfin, l'emploi de gril chauffé par des résistances au rouge blanc permet d'obtenir une cuisson toute spéciale de la viande ; la surface saisie instantanément par la chaleur ne laisse pas sortir le sang, celui-ci reste à l'intérieur et s'échappe lorsque l'on coupe le morceau.

Avec tous ces avantages, il ne reste plus qu'à souhaiter l'abaissement du coût de l'énergie électrique pour que ce mode de chauffage se répande rapidement.

CHAPITRE III

L'ARC VOLTAÏQUE ET LES CHARBONS ÉLECTRIQUES

L'ARC VOLTAÏQUE

L'arc voltaïque constitue un four électrique à haute température dans sa forme la plus élémentaire.

Produit pour la première fois vers 1813, par Humphry Davy, il a été le premier genre de lumière électrique connu.

L'intensité lumineuse de l'arc provient des particules matérielles très divisées qu'il renferme et qui sont portées au blanc éblouissant.

Ces particules sont arrachées et entraînées d'un pôle à l'autre par le courant. Les deux points de rupture du circuit qui constituent l'entrée et la sortie de l'arc étant portés à une haute température, il fallait choisir comme conducteur un corps qui pût supporter les températures les plus élevées, sans se déformer ; le charbon était tout indiqué pour former ces points d'entrée et de sortie qui prennent le nom de *pôles de l'arc*.

La figure 68 reproduit l'image de deux charbons entre lesquels jaillit un arc voltaïque appliqué comme source de lumière ; les petits globules et les stries que l'on voit près des extrémités des charbons proviennent des impuretés de ces derniers, impuretés composées en général de silice et d'oxyde métallique.

On remarque que le charbon positif, c'est-à-dire le charbon par lequel entre le courant, s'use en cratère, et le charbon négatif en forme de pointe.

L'arc voltaïque a été étudié par un grand nombre de physiciens qui, entre autres choses, ont cherché à déterminer *son intensité lumineuse en fonction de l'intensité du courant ; sa résistance ; sa force électromotrice ; sa température*.

Si l'on a des données précises relatives à l'intensité lumineuse et à la température développée par l'arc, il n'en est pas de même pour ce qui concerne sa résistance et sa force électromotrice. Malgré les travaux remarquables de Jamin, Leroux, Frolich, Thomson-Houston, Ayrton et Perry, enfin les savants Louis Duncan, A.-J. Rowland et R.-J. Dodd.

RECHERCHES DE PREECE ET DE JOUBERT

Preece constata que la résistance de l'arc diminue avec l'intensité du courant : pour un courant de 10 ampères, la résistance est de 2,77 ohms, tandis qu'elle n'est plus que de 1,07 ohm avec un courant de 21,5 ampères, et enfin de 0,54 ohm pour un courant de 38,12 ampères.

Il est facile de voir que d'après ces chiffres, la résistance de l'arc, r , diminue beaucoup plus vite que n'augmente l'intensité du courant, I , la différence de potentiel, E , devrait diminuer en même temps que la résistance, si l'arc n'était le siège d'aucune force électromotrice, car dans ce cas la différence

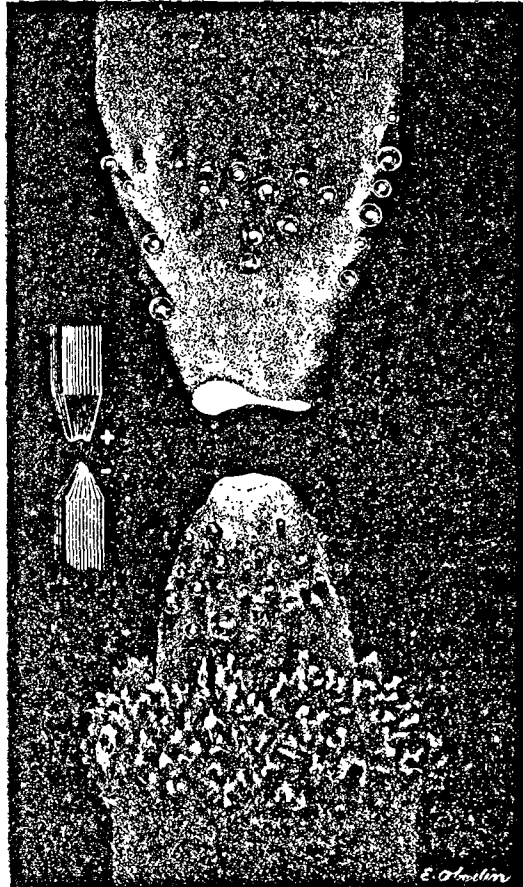


Fig. 68.

de potentiel serait représentée par le produit des deux facteurs, r et I ; $E = rI$ d'après la *loi de Ohm*.

Or il n'en est pas ainsi ; la différence de potentiel tend au contraire à augmenter avec l'intensité du courant ; ce fait ne peut s'expliquer que par la présence dans l'arc d'une force contre-électromotrice e ; la différence de potentiel sera dès lors exprimée par l'équation $E = rI + e$ dans laquelle r et e sont fonction de I .

L'existence d'une force électromotrice de l'arc résulte également d'expériences effectuées par M. Joubert sur une bougie Jablochhoff.

M. Joubert constata que la bougie s'éteignait lorsque l'intensité du courant descendait au-dessous de 5 ampères et que les charbons rougissaient sur toute leur longueur lorsque l'intensité atteignait 11 ampères (le diamètre de ces charbons étaient de 4 millimètres et leur résistance métrique de 3,5 ohms).

Entre ces limites, il constata qu'il régnait entre les charbons une différence de potentiel sensiblement constante et égale à environ 45 volts.

Cette différence de potentiel étant indépendante de l'intensité, il fallait qu'elle provint non pas seulement de la résistance, d'ailleurs trop faible, de l'arc, mais qu'elle résultât d'une véritable force contre-électromotrice, développée sans doute par une polarisation des électrodes analogue à celles des électrodes d'un voltmètre, et occasionnée par le transport de matière qui s'opère constamment d'un pôle à l'autre.

L'arc voltaïque du reste est une véritable portion de circuit mobile et avec lequel on peut reproduire toutes les expériences d'Ampère des courants et des aimants sur les courants.

On a constaté également que si l'arc est produit dans un *champ magnétique* soumis aux mêmes variations que le courant, et dont la direction soit normale au plan du charbon, comme dans la bougie Jamin, par exemple, la chute de potentiel est plus grande que dans le cas ordinaire et croît avec l'intensité du courant.

RECHERCHES DE MM. LOUIS DUNCAN A.-J ROWLAND ET R.-J. DODD

Vers l'année 1871, Edlund voulant expliquer quelques-uns des phénomènes qui accompagnent l'arc voltaïque, admit qu'il existait dans l'arc, une force *contre-électromotrice constante*, et établit la formule $E = e + bil$, dans laquelle : E représente la différence de potentiel aux pôles de l'arc ; e la force contre-électromotrice ; b une constante ; i l'intensité du courant, l la longueur de l'arc.

Cette expression n'est pas rigoureuse. D'autres furent proposées : celle de S.-P. Thompson $E = e + \frac{bi}{l}$ et de Cross et Shepard $E = ei + bil$.

D'après Duncan, Rowland et Dodd, ces formules, tout en étant exactes pour les expériences sur lesquelles elles sont basées, ne sont plus applicables lorsque les conditions expérimentales sont changées.

En fait, on peut obtenir à peu près tous les résultats en modifiant ces conditions, dont les principales se rapportent à la *densité* du courant ; à la *nature* des électrodes à leur *cohésion* ou *résistibilité* aux actions mécaniques du courant ; toutefois, on n'a pas encore complètement réussi, même en se mettant dans les conditions normales, à trouver la partie du phénomène qui est constante et à la distinguer de la partie variable¹.

L'existence de la force contre-électromotrice dans l'arc, ajoutent ces savants, a été expliquée de deux façons : par l'évaporation du charbon posi-

¹ Sans doute aucune des quantités constituant l'arc, même la force électromotrice, n'est rigoureusement constante.

tif, ou par l'effet thermo-électrique du couple : *Charbon-vapeur* et *charbon-solide* ou *mi-fluide*.

Pour l'élucider, Duncan, Rowland et Dodd, ont procédé à un grand nombre de mesures d'arcs voltaïques, à diverses pressions, et ils sont arrivés aux conclusions suivantes :

1° La force électromotrice de l'arc est formée de deux parties : une force électromotrice due à la volatilisation du charbon, indépendante de la longueur de l'arc de l'intensité du courant et des dimensions des charbons, ne dépendant que de la pression, et par conséquent constante sous la pression atmosphérique, ce qui est le cas des arcs à l'air libre ; et une force électromotrice thermo-électrique, essentiellement variable, puisqu'elle dépend de la longueur de l'arc, du courant, des dimensions des charbons et de la pression.

Les tableaux suivants renferment quelques valeurs de la force contre-électromotrice trouvées par ces savants, à une intensité de 6 ampères.

PRESSION en atmosphères.	VALEUR DE ε pour des écartements en millimètres.		
	1,5 et 3	1,5 et 4,5	1,5 et 6
vide.	13,91	19,90	21,65
1	36,28	35,94	37,58
2	35,94	38,48	39,43
4	34,50	36,20	38,00
6	43,32	44,49	»
8	46,53	45,40	»
10	48,10	48,50	»

PRESSION en atmosphères.	VALEUR DE ε pour des écartements en millimètres.	
	3 et 4,5 mm.	4,5 et 6 mm.
vide.	»	»
1	37,86	35,61
2	38,94	42,66
4	45,18	45,36
6	48,00	45,90
8	42,11	»
10	50,70	»

La formule de régime de l'arc voltaïque adoptée par eux était.

$$\varepsilon = e + f(l) f(i) + bf(l) f'(i).$$

Comme l'intensité du courant i était restée constante dans la plupart des expériences et égale à 6 ampères, la valeur de e considérée comme une constante pouvait être calculée par l'expression réduite $\varepsilon = e + bl f(i)$.

2° Comme la tendance de l'arc est d'accroître sa section quand le courant augmente, sa résistance doit diminuer avec l'augmentation de l'intensité du courant.

3° La diminution apparente de la force électromotrice avec l'augmentation du courant est probablement due à la diminution de la force thermo-électrique, causée par l'échauffement du charbon négatif, et à la diminution de la résistance.

4° La différence de potentiel augmente constamment avec la pression, au-dessus de la pression atmosphérique ; au-dessous, la différence de potentiel varie inversement.

5° La force contre-électromotrice semble augmenter avec la pression, tandis que la résistance ohmique ne varie pas beaucoup.

TEMPÉRATURE DE L'ARC VOLTAÏQUE
RECHERCHES DE VIOLE

Le fait capital qui ressort des travaux de Violle, c'est que l'arc voltaïque serait le siège d'un phénomène physique parfaitement défini : *l'ébullition du carbone*.

Ce phénomène est attesté, suivant ce savant, par la *constance de l'éclat et de la température de l'arc*, ainsi que par toutes les circonstances qui caractérisent à l'ébullition normale.

La constante de l'éclat avait été signalée par Rossetti, qui avait aussi indiqué que les deux extrémités polaires des charbons sont portées à des températures fort différentes l'une de l'autre ; elle fut également affirmée par Sylvanus Thomson, d'après les expériences inédites du capitaine Abney.

Violle a trouvé que l'éclat du charbon positif est rigoureusement indépendant de la puissance électrique dépensée, en opérant dans des limites très étendues :

Amperes.	Volts.	Watts.	Chevaux-vapeur.
10	50	500	0,7
400	85	3 400	46

Un grand nombre d'expériences auraient donné à ce savant : pour l'extrémité polaire positive du charbon la température maximum de 3 500° centigrades environ ; pour l'extrémité négative 3 150° ; pour l'arc voltaïque qui jaillit entre ces deux extrémités la température serait plus grande et varierait avec l'épaisseur de l'arc et l'intensité du courant, et sans doute la pression.

M. Blondel a démontré que les impuretés qui peuvent contenir les charbons ordinaires n'altèrent pas l'éclat du cratère positif.

On s'en rend compte aisément, dit Violle, si l'on remarque que les impuretés se volatilisent à des températures relativement basses, c'est exclusivement du carbone qui bout au pôle positif.

Dans ses expériences, Violle s'attacha surtout à éviter les causes d'erreur qui pouvaient provenir des courants d'air en opérant dans un four de disposition spéciale (fig. 69).

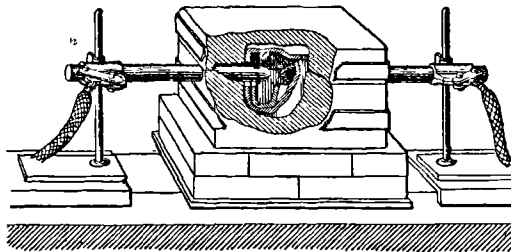


Fig. 69.

Si l'on prend pour cathode un charbon creux, on peut constater au pôle négatif la condensation du carbone qui vient former à l'intérieur du tube une trame cristalline, se développant, à la manière des dépôts électrolytiques du

plomb et de l'argent, pour disparaître ensuite quand la cathode sera suffisamment échauffée.

D'une façon générale, on peut juger de la température obtenue dans le four par le simple aspect de charbon négatif qui se nettoie d'autant mieux

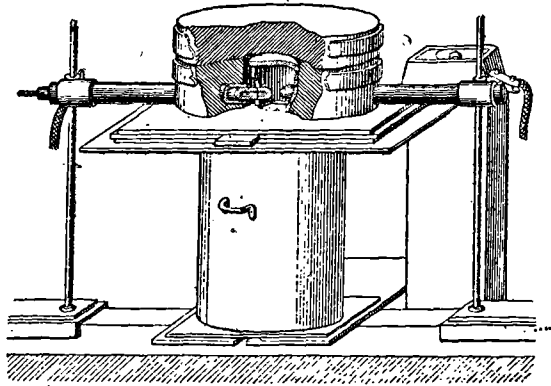


Fig. 70.

que cette température est plus élevée ; en même temps, l'éclat de charbon positif s'uniformise remarquablement, la taille restant parfaitement nette et sans trace de fusion.

Une conséquence de la fixité de l'éclat du charbon positif est l'emploi de ce charbon comme étalon photométrique secondaire.

Violle a déterminé également la température d'ébullition du carbone ; il a employé pour cette détermination la méthode calorimétrique avec les dispositions particulières du four électrique (fig. 70 et 71).

L'électrode positive est formée d'un gros tube logeant lui-même un deuxième tube qui contient une baguette terminée intérieurement par un bouton de même diamètre que le deuxième tube.

Quand le bouton aura pris la température voulue, il suffira de tirer vivement sur la baguette pour l'en détacher.

- Il sera alors reçu dans un petit vase en cuivre placé au milieu de l'eau du calorimètre amené sous le four.

La chaleur apportée est mesurée suivant le procédé habituel.

Si l'on connaissait rigoureusement la chaleur spécifique du carbone dans ces conditions, il serait aisé de déduire la température cherchée ; mais comme elle est encore mal connue, il ne faut regarder que comme approximatif le nombre 3 500° trouvé par Violle.

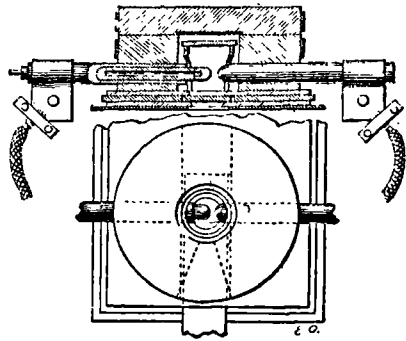


Fig. 71.

INTENSITÉ LUMINEUSE DE L'ARC VOLTAÏQUE

Voici les chiffres admis généralement pris en fonction de la puissance électrique dépensée :

1 régulateur de 500 becs ou 5 000 bougies.	3 chevaux-vapeur.
— 150 — 1 500 —	1,5 —
— 80 — 800 —	1 —
— 30 — 300 —	0,5 —

USURE DES CHARBONS ÉLECTRIQUES DANS L'ARC VOLTAÏQUE

L'usure des charbons électriques pris comme pôles de l'arc voltaïque varie avec la densité de courant (intensité par centimètre carré de section des charbons); cette densité n'est pas la même aux deux pôles, elle est plus petite aux charbons positifs qu'aux charbons négatifs.

Le tableau XII donne l'usure des charbons aux deux pôles, en fonction de la densité de courant.

TABLEAU XII. — Usure des charbons électriques dans l'arc voltaïque.

NUMÉROS	INTENSITÉ du courant.	PÔLE POSITIF			PÔLE NÉGATIF		
		Diamètre.	Densité du courant.	Usure horaire.	Diamètre.	Densité du courant.	Usure horaire.
		Millimètres.	Ampères.	Millimètres.	Millimètres.	Ampères.	Millimètres.
1	4	10	5	18	6	14	18
2	7	10	8,8	22	10	8,8	12
3	8	13	6	16	13	6	8
4	8	14	5	15	10	10	13
5	8	15	4,5	12	10	10	12
6	10	15	5,5	15	15	5,5	8
7	10	17	4,5	12	14	10,5	12
8	10	19	3	10	13	7	9
9	20	19	6	16	13	14	16
10	25	25	5	10	18	10	9
11	50	25	10	20	18	20	20

L'expérience indiquant qu'il s'use une *masse* de charbons positifs deux fois plus grande que de charbons négatifs, le courant étant continu, il s'ensuit que l'*usure linéaire* devra être la même aux deux charbons lorsque la section du positif sera double du négatif; ou ce qui revient au même lorsque la densité de courant au positif sera deux fois plus petite qu'au négatif; c'est ce que montre les n^{os} 5, 7, 8, 9, 10, 11 auxquels correspondent des densités de courant deux fois plus petites aux positifs qu'aux négatifs.

Aux numéros 2, 3, 6, au contraire la section des charbons étant la même, l'usure linéaire est deux fois plus grande au positif qu'au négatif.

Le cuivrage, selon son épaisseur, peut augmenter les durées des charbons de 15 à 30 p. 100.

Les usures correspondant aux courants alternatifs sont la moyenne environ de celles ci-dessus indiquées.

Suivant M. G.-W. Parker on peut obtenir la même usure avec des charbons d'inégale dureté, en diminuant dans un rapport convenable le diamètre du charbon le plus dur.

Le directeur des ateliers de la Société Gramme a fait une série d'expériences sur des crayons de diverses compositions et dont les diamètres variaient entre 7,5 mm. et 20 millimètres; il a trouvé des usures horaires oscillant entre 3, 1 cm. et 6 centimètres.

En comptant une usure moyenne de 8 centimètres, la dépense horaire correspondant à un arc de 100 carrels était en 1890 de 0,10 fr.; étant donnés les progrès incessants qui ont été faits dans la fabrication des charbons, la dépense est moitié moindre aujourd'hui.

DURETÉ, CONDUCTIBILITÉ. — Les charbons durs ont une meilleure conductibilité que les charbons tendres et conviennent mieux aux systèmes à bas potentiels; dans les cas où l'on emploie des courants intenses, avec un arc long, la dureté et la conductibilité du charbon sont de moindre importance.

ÉCLAT DE LA LUMIÈRE. — A diamètre égal, les charbons tendres donnent plus de lumière que les charbons durs, et ceux-ci, dans certaines limites donnent d'autant plus de lumière, pour une dépense donnée d'énergie électrique, qu'ils sont plus minces.

C'est du moins ce qui résulte d'une communication de M. G.-W. Parker, à la convention de Pittsburg.

Voici les diamètres de crayon de charbon pour lampe à arc, en fonction de l'intensité du courant.

Pour de très gros arcs on emploie des faisceaux de 4 millimètres de diamètres ou des crayons cannelés :

INTENSITÉ	DIAMÈTRE	DENSITÉ maximum.	INTENSITÉ	DIAMÈTRE	DENSITÉ maximum.
Ampères.	Millimètres.	Ampères.	Ampères.	Millimètres.	Ampères.
3 à 5	4	40	16 à 25	14	16
5 à 6	5	30	25 à 30	15	16
7 à 10	7	25	30 à 45	17	20
10 à 11	8	20	45 à 60	19	16
11 à 15	10	19	60 à 80	20	21
12 à 16	11	16	80 à 120	25	24
13 à 20	12	17	120 à 140	30	20
15 à 24	13	18			

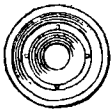
La densité moyenne serait de 20 ampères environ par centimètre carré

c'est-à-dire 3 fois plus forte au positif, 2 fois plus forte au négatif que dans les expériences dont les résultats sont contenus dans le tableau XII.

L'ARC VOLTAÏQUE EN VASE CLOS. — RECHERCHES DE M. MARKS

Une étude approfondie de cette question nous éloignerait trop de notre programme, nous dirons seulement quelques mots des recherches effectuées à ce sujet.

Les premières expériences d'un arc enfermé sont dues à Staite, et datent de 1846; trente ans plus tard, en 1878, F.-H. Varley inventa une lampe formée d'une chambre close dans laquelle un filet de poudre de charbon tombait d'une électrode sur l'autre à la manière d'un sablier.



Le jet de poudre se trouvait porté à l'incandescence par le courant.

En 1879, George André imagina une lampe électrique dans laquelle les charbons étaient enfermés dans un large globe, où aucun dispositif n'était ménagé, ni pour l'entrée, ni pour la sortie de l'air.

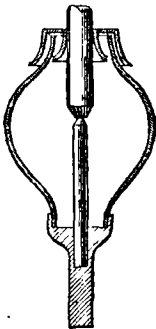


Fig. 72.

Vers cette époque l'auteur de cet ouvrage a essayé de faire brûler une bougie Jablochhoff dans un espace confiné et a constaté que les parois intérieures du globe contenant la bougie étaient rapidement recouvertes d'une couche de charbon mélangé à de la matière du colombin (baguette qui sépare les deux charbons parallèles de la bougie et qui est composée d'un mélange de sulfates de baryte de chaux) au point que la lumière se trouve rapidement interceptée.

Citons encore, pour mémoire, quelques types de lampes à arc comme les modèles de Jansou, 1875; Scott, 1878; Wedermann, 1882.

En Amérique, la première tentative d'application de l'arc en vase clos remonte à 1880, époque où Beardlee produisit sa lampe et où William Baxter fit des essais de lampes en vase clos de longue durée.

M. Marks commença ses recherches en collaboration avec M. Howard, vers 1892 et en présenta les résultats, à la Société internationale des Électriciens, dans la séance de février 1897.

Il étudia la manière dont se comporte un arc jaillissant au centre d'un globe (fig. 72) hermétiquement fermé, à la partie inférieure, par un disque de laiton, et disposé de façon que l'air, ou tout autre gaz confiné, pussent être facilement et rapidement renouvelés.

À la partie supérieure se trouve un bouchon métallique, en forme de double cloche, qui constitue la nouveauté de l'appareil.

La cloche extérieure prend la forme du globe de verre et laisse un très faible espace annulaire par lequel passe l'air qui pénètre dans l'appareil.

Le tableau XIII indique la durée des charbons positifs et négatifs en fonction de l'ouverture pratiquée dans le bouchon métallique, fermant le globe.

TABLEAU XIII

DIAMÈTRE de l'orifice du bouchon en millimètres.	USURE HORAIRE EN MILLIMÈTRES	
	• Charbon positif.	Charbon négatif.
11,15	2,222	0,102
11,905	1,905	0,312
12,7	1,988	0,424
14,287	2,328	0,424
17,46	2,753	0,534
28,575	11,556	8,077

Voici quelles étaient les conditions de l'expérience : diamètre charbons, 11 millimètres ; intensité du courant, 8 ampères ; densité du courant 8,3 ampères par centimètre carré ; différence de potentiel, 62 volts.

L'orifice qui donnait passage au charbon supérieur était sensiblement du même diamètre que le charbon pour les quatre premières expériences ; dans l'avant-dernière, le diamètre de l'orifice dépassait de 6,35 millimètres le diamètre du charbon, et enfin dans le dernier essai, le bouchon était enlevé totalement.

On remarque que l'usure croît à mesure que le diamètre de l'orifice augmente et, lorsque l'air peut rentrer librement dans l'appareil, l'usure est près de 6 fois plus grande au positif, et 80 fois plus grande au négatif, que lorsque le globe est hermétiquement fermé.

On remarque aussi que le rapport entre l'usure du charbon positif et l'usure du négatif est 22 dans ce dernier cas et descend jusqu'à 1,43, l'arc brûlant à l'air libre.

M. Marks introduit ensuite dans le globe différents gaz.

Avec l'hydrogène, l'intensité du courant variant de 6 à 11 ampères et les volts aux bornes de 60 à 77, la longueur de l'arc oscillait entre 1,65 mm. et 2,56 mm.

L'hydrogène a pour effet d'augmenter la résistance de l'arc.

L'iode a une action semblable à celle de l'hydrogène : le courant variait de 5,5 à 8 ampères ; le voltage de l'arc de 70 à 75 volts ; la longueur maximum de l'arc était de 3,17 mm. et la longueur minimum 2,79 mm.

Le chlore agit différemment et diminue la résistance de l'arc ; le courant variant de 2,3 à 8 ampères ; le voltage était compris entre 80 et 96 volts ; la longueur de l'arc entre 6,55 mm. et 36,32 mm.

M. Marks essaya également des charbons enduits de diverses matières, comme le carbonate de soude, le chlorure d'ammonium, la magnésie, etc.

Un des points les plus importants étaient de voir si l'intensité lumineuse fournie par une lampe à atmosphère confinée était différente de l'intensité de la lampe à air libre.

Les observations faites à ce sujet par M. Marks sont fort intéressantes ; mais elles s'écartent trop de notre programme pour le suivre dans cette voie.

M. Arnoux a fait remarquer, à propos de ces recherches, que si l'arc électrique en vase clos ou à peu près, comparé aux arcs à l'air libre, consomme moins de charbons sous forme de crayons, il en consomme en revanche davantage sous forme d'énergie électrique, puisque, pour un même courant, il faut porter de 42 à 85 volts la différence de potentiel aux bornes de la lampe.

CHARBONS ÉLECTRIQUES

Le charbon est une des rares matières, et on peut même dire la seule qui remplissent toutes les conditions nécessaires au maintien d'un arc puissant; il serait également difficile de concevoir un four électrique dont les électrodes ou au moins l'une d'elles ne seraient pas constituées par du charbon.

Mais, il existe des charbons de bien des sortes, et leur nature ainsi que leur qualité doivent être appropriées à leur usage.

C'est ainsi que les charbons destinés à l'éclairage doivent être particulièrement, *purs, denses, homogènes* et *bons conducteurs* de l'électricité.

Leur densité est 1,5 environ; leur résistance spécifique 40 microhms, celle du cuivre étant 1,62 microhm.

Les charbons appliqués à l'électro-métallurgie par voie sèche, au contraire, peuvent n'avoir qu'une pureté, une densité et une homogénéité moyennes; mais, il y a toujours intérêt à ce qu'ils soient bons conducteurs.

CHARBONS POUR L'ÉCLAIRAGE ÉLECTRIQUE

Ici Humphry Davy avait employé des charbons de bois éteints dans l'eau ou du mercure; les baguettes formées avec le charbon s'usaient trop vite pour fournir un éclairage de longue durée; on chercha alors une matière plus compacte.

Foucault proposa le *charbon de cornue*, c'est-à-dire le charbon qui se dépose le long des parois des cornues à gaz et s'y accumule.

Ce charbon était plus dur que le charbon de bois, mais il manquait d'homogénéité; il renfermait aussi des matières terreuses, notamment de la silice qui fondait, faisait souvent éclater le charbon, et excitait des évolutions dans une lumière déjà trop agitée, en produisant des sifflements.

On songea alors à produire un charbon artificiel; c'est Bunsen qui y réussit le premier, vers 1838 ou 1840, en cherchant une matière convenable pour constituer le cylindre de charbon qui est une des parties constituantes de sa pile à acide azotique.

Il agglomérât, avec de la colle, de la houille sèche finement pulvérisée, et faisait cuire au four les blocs ainsi obtenus; mais, comme les blocs se fendillaient, il eut l'idée pour leur donner plus de solidité, de les tremper dans un sirop de sucre et de les soumettre à une seconde cuisson; au besoin même, il faisait plusieurs immersions et cuissons successives.

En 1846, Staite et Edwards brevètent un procédé qui rappelle celui de Bunsen, mais en spécifiant que les charbons agglomérés sont appliqués à l'arc voltaïque.

En 1849, le Molt ajoute du goudron au sirop du sucre et emploie des poudres de charbon différentes qu'il fait cuire trente heures et purifie ensuite par immersion dans les acides.

En 1852, Watson et Slater recommandent des brindilles de bois, purifiées à la chaux, cuites plusieurs fois, après avoir été trempées, avant chacune des deux cuissons, dans l'alun et dans la mélasse.

Plus tard, en 1857, Lacassagne et Thiers reviennent au charbon de cornue à gaz qu'ils purifient; vers la même époque, Jacquelain fabrique un charbon très pur, avec du goudron provenant de la distillation de la houille et des schistes.

Un peu plus tard, Archereau recommande de mélanger au charbon quelques proportions de magnésie; et a, le premier l'idée de comprimer la pâte et de la passer à travers une filière.

Vers 1876, Carré réalise de grands perfectionnements dans la fabrication des charbons agglomérés, en employant pour les comprimer une presse hydraulique de grande puissance.

La pâte des charbons Carré se composait de quinze parties de coke, réduit en poudre très fine, cinq parties de noir de fumée calcinée, et cinq à huit parties de sirop de sucre additionnées d'un peu de gomme.

E. Carré qui prit la suite des expériences de son frère, réussit à faire des charbons de toutes longueurs et de tous diamètres; c'est autant à E. Carré qu'à Gramme, qui réalisa rapidement un bon type de machine à courants alternatifs, que la bougie Jablochhoff a dû son expansion rapide de 1878.

Parmi les collaborateurs de la première heures de Jablochhoff qui ont réussi à rendre la bougie ce qu'elle est encore aujourd'hui, il faut citer Alexandroff qui trouva l'allumage, Parent la nature du colombin fixé entre les deux charbons et la manière de le façonner (1878).

L'aggloméré qui réunit les deux douilles et assure le parallélisme des charbons est dû à l'auteur du présent ouvrage (1879).

La maison Carré est actuellement dirigée par M. Berne.

En 1877, Gaudoin a réussi également la fabrication de charbons d'excellente qualité; un peu plus tard, Napoli réalisa de nouveaux progrès, en fabriquant des baguettes destinées aux lampes d'incandescence à l'air libre du système Regnier-Wedermann.

Son but était d'obtenir un charbon brûlant moins vite que les charbons Carré ou Gaudoin.

Il y arriva, et l'usure de ses crayons était descendue à 5 centimètres seulement par heure d'éclairage, tandis que dans les mêmes conditions les autres charbons brûlaient cinq fois plus vite.

Ce résultat fut atteint, tout à la fois par un choix judicieux des matières premières employées et des moyens mis en œuvre pour les agglomérer.

Parmi les ingénieurs français qui se sont occupés aussi de la question des charbons, il convient de citer Godwin, dont l'usine située à Asnières-Courbevoie appartient actuellement à M. Mors; Mainbostel à Pont-à-Mousson; Lacombe qui a réussi la fabrication de charbon de toutes sortes pouvant s'appliquer aussi bien aux fours électriques qu'à l'éclairage, et dont les procédés sont exploités par la société « Le Carbone » à Levallois-Perret et en Savoie.

Cette société fabrique des charbons de toutes dimensions, de toute forme, et pour tous les usages.

C'est dans l'usine de Levallois-Perret que MM. Street et Girard ont poursuivi les expériences qui devaient les amener à la production du charbon graphitique.

CHARBONS POUR FOURS ÉLECTRIQUES

Le charbon employé dans les fours électriques ne diffèrent pas sensiblement des charbons à lumières ; il est cependant plus facile à fabriquer et moins coûteux, étant données ses dimensions.

Il se livre en général sous la forme de gros cylindres de 1 mètre à 1,50 de longueur et de 100 à 400 centimètres carrés de section.

Nous ne conseillons pas l'emploi de charbon de section plus grande ; pour le cas où l'intensité du courant nécessite une section supérieure à 400 centimètres carrés, il est préférable d'employer un faisceau de charbons, qu'un seul charbon de grand diamètre.

C'est ainsi que, pour la production électrolytique de l'aluminium, nous utilisons comme anodes, pour un courant de quatre mille ampères, huit crayons de charbon de forme parallépipédique, de 40 centimètres de longueur et de 100 centimètres carrés de section.

Ce charbon était plutôt tendre ; il réussissait très bien dans un bain fondu, où la différence de potentiel aux électrodes n'excède guère huit volts ; son emploi serait moins avantageux dans un four à arc, qui réclame des charbons plus durs, sauf peut-être dans la fabrication des carbures.

En général, les électro-métallurgistes façonnent eux-mêmes leurs électrodes.

Cependant, on trouve aujourd'hui, facilement et à des prix modiques, des charbons pour four électrique, dans les diverses Sociétés nommées plus haut, au point qu'il n'y a de réelle économie à fabriquer soi-même le charbon que pour des entreprises considérables.

Pour réussir à faire de bons charbons, il faut, du reste, un apprentissage long et coûteux, par lequel ont passé tous les fabricants.

APPLICATIONS DES CHARBONS A L'ÉLECTROLYSE

Les charbons agglomérés, employés comme anodes dans l'électrolyse par voie humide, résistent mal en général ; aussi emploie-t-on plus souvent le platine, comme dans la fabrication du chlorate de potasse, par exemple avec le procédé Gall et de Montlaur.

Plusieurs tentatives ont été faites dans ces derniers temps, pour augmenter la résistance des charbons à l'attaque des agents chimiques ; Kellner, Lessing, Street et Girard, Fleischmann qui, chacun de son côté, ont obtenu déjà des résultats très intéressants.

L'objectif de ces ingénieurs était d'obtenir des charbons plus denses, et de modifier en même temps leur structure, de façon qu'elle se rapprochât le plus possible de la structure graphitique.

Kellner y arrive en lançant dans le charbon à transformer un courant

puissant qui le porte à la température du rouge blanc, et il prend la précaution de l'entourer de poudre de charbon qui le protège contre l'oxydation de l'air.

Le D^r Lessing partant de l'idée que l'attaque des charbons et leur détérioration rapide résulte surtout de leur porosité, s'est proposé de créer une substance absolument compacte, littéralement du charbon fondu, dit-il, possédant dans toute sa masse une structure d'une parfaite homogénéité ; en d'autres termes, faire des anodes en charbon chimiquement pur, présentant aux influences mécaniques la résistance la plus grande possible et une conductibilité électrique parfaite.

Fours Girard et Street

Les charbons graphiques de MM. Girard et Street répondent aussi à ces desiderata ; nous avons décrit le procédé employé par ces ingénieurs¹ ; nous reproduisons ici le four dont ils se sont servis dans leurs recherches.

La figure 73 montre, partie en coupe, partie en élévation, cet appareil qui est applicable au chauffage des matières solides sous forme de tiges, barres ou fils.

Il est constitué par un bloc en matière réfractaire *a*, divisé en une ou plusieurs parties, maintenues par une enveloppe métallique extérieure *b*.

Le bloc réfractaire représente dans son centre une cavité *c*, qui est la chambre de chauffe proprement dite.

A cette chambre de chauffe viennent aboutir un orifice recevant un charbon *d* et un couloir ou canal, qui traverse la matière réfractaire d'outre en outre, et dans lequel la barre *e*, à soumettre au traitement, est introduite.

Cette barre *e* est animée d'un mouvement de translation à travers le four et la chambre de chauffe, avec une vitesse qui est fonction de sa masse et de la température à laquelle on veut la porter.

La chambre de chauffe proprement dite est constituée par un bloc de charbon, en une ou plusieurs pièces, suivant les dimensions de l'appareil.

Dans le modèle représenté par la figure 73, le circuit est constitué par la pièce à chauffer *e*, d'une part, et par le charbon *d*, d'autre part.

L'arc jaillit entre les deux électrodes, se maintient fixe dans l'espace, malgré le mouvement de translation de la pièce *e*, et prend naissance successivement sur tous les points d'une génératrice de la pièce à chauffer, portant ces points à une température très élevée.

Un fait qui rendra compte de la haute température atteinte dans le four Girard et Street : le charbon, transformé en graphite, sort du four, parfois, complètement déformé, sans présenter la plus petite fissure, comme s'il avait subi un commencement de fusion.

On comprend aisément que la vitesse avec laquelle la pièce est mise en mouvement commande la température moyenne qui atteint chaque élément de cette pièce.

Dans le cas où la chauffe doit se produire dans une atmosphère de gaz appropriée, la pièce *e* traverse des presse-étoupes *g* et *h*, à son entrée et à sa sortie du four.

¹ Voir *Traité théorique et pratique d'électro-chimie*, p. 406 à 409.

Le charbon *d* traverse également un presse-étoupe *k*.

Des orifices d'entrée et de sortie pour les gaz sont figurés en *l* et *m*.

Enfin on voit en *n* une prise pour un manomètre. Le courant est amené à la pièce en mouvement au moyen du frotteur *O*.

La longueur de l'arc, entre le charbon *d* et la pièce *e*, peut être maintenue constante au moyen de l'un des dispositifs couramment employés dans ce but dans les lampes à arc.

La pièce *e* chemine, avant son entrée, et après sa sortie du four proprement dit, dans des tubes ou chambres appropriées *p* lui permettent d'être préparée à l'action du four, d'une part, par un séjour dans l'atmosphère spéciale qui y est créée, et de se refroidir, d'autre part, avant de traverser le presse-étoupe à la sortie.

Le fonctionnement de l'appareil est absolument continu, puisqu'on peut y faire succéder sans interruption les barres ou pièces à traiter.

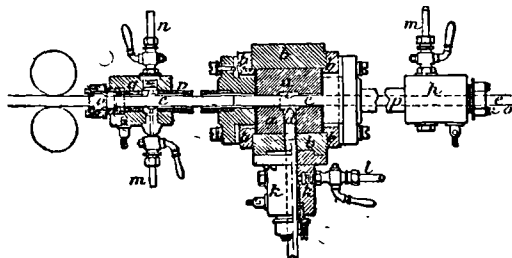


Fig. 73.

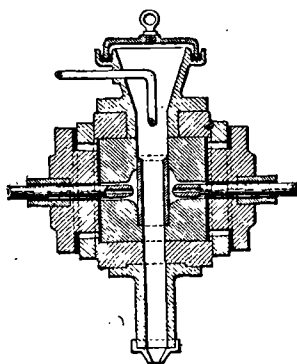


Fig. 74.

La figure 73 représente le cas où la pièce à chauffer est soumise à l'action d'un seul arc ; mais, généralement, le four fonctionne avec deux arcs en série, la pièce à chauffer servant d'électrode commune aux deux arcs.

Dans le cas où l'on doit faire passer dans le four des matières pulvérulentes, susceptibles ou non d'entrée en fusion, la pièce *e* peut être constituée par un tube en charbon, fermé aux deux extrémités et contenant la matière à traiter.

Ce cylindre se meut à travers le four de la manière déjà décrite.

Au lieu de circuler avec un récipient ou creuset, la matière en traitement peut, au contraire, être mise au mouvement au sein de son enveloppe qui alors reste fixe.

MM. Girard et Street emploient alors la disposition représentée par la figure 74, dans laquelle la chambre de chauffe est constituée par un charbon tubulaire, qui sert à la fois de récipient et d'électrode pour l'arc.

Dans le cas où les matières, après leur passage dans la chambre de chauffe ou creuset, sont susceptibles de se présenter à l'état de fusion, MM. Girard et Street emploient le type de four représenté par la figure 75 ; ce dispositif présente un orifice de coulée, aménagé de telle façon que, malgré cette ouverture, les gaz spéciaux peuvent être maintenus à l'intérieur du four.

Ces ingénieurs ont continué leurs travaux, en imaginant un quatrième

four où l'on peut répartir également l'arc électrique sur les matières en traitement.

Ils arrivent à ce résultat, en faisant tourner l'arc à l'intérieur du four et en déterminant dans l'appareil un champ magnétique convenable.

Ils ont réussi également un four chauffe-creuset basé sur leur étude des arcs tournants.

L'usure des électrodes dans les différents fours Girard et Street est extrêmement faible ; elle est de 5 millimètres par heure pour un courant de 300 ampères, le diamètre des électrodes étant de 40 millimètres.

Le courant employé est alternatif, dans le cas du four à défilement des pièces à traiter entre deux électrodes fixes ; il est continu dans le cas des appareils à arcs tournants.

Pour une même intensité et une même vitesse de translation, la capacité de transformation du *charbon ordinaire* en *graphite* varie avec la nature de la matière traitée.

Un charbon façonné avec du coke de cornue aggloméré au goudron est, après traitement au four électrique, moins graphité qu'un charbon contenant 2 p. 100 de silice ou d'acide borique.

Du fer porphyrisé, mélangé au coke de cornue dans les mêmes proportions, donne un résultat analogue.

La conductibilité électrique des charbons ainsi traités augmente dans la proportion de 1 à 4.

La densité d'un charbon de 14 millimètres, qui était de 1,98 avant le traitement, atteignait 2,6 à la sortie du four ; la proportion du charbon transformé en graphite étant de 85 p. 100.

La densité d'un autre charbon de 25 millimètres a été trouvée de 2,36, après le traitement, la teneur en graphite étant de 80 p. 100.

Les propriétés particulières de ces nouveaux charbons permettent de les employer avec avantage comme électrodes pour lampes à arc, comme anodes dans les opérations électrolytiques, et comme balais collecteurs de courant dans les machines électriques.

Employés comme charbons négatifs dans les lampes à arcs, ils présentent, toutes choses égales d'ailleurs, une usure moitié moins grande que les charbons ordinaires.

Employés comme anodes, ils se comportent d'une manière tout à fait remarquable, tant dans l'électrolyse par voie humide que dans l'électrolyse par fusion signée.

On pourra calculer aisément le coût de leur transformation, en se basant sur une dépense en énergie électrique, équivalente à dix chevaux-heure environ, par kilogramme de matières traitées.

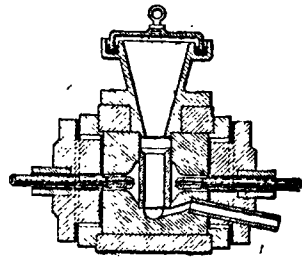


Fig. 75.

CHAPITRE IV

TRAVAIL ÉLECTRIQUE DES MÉTAUX

On comprend sous cette rubrique les méthodes de chauffage électrique appliquées plus particulièrement au soudage d'objets métalliques, et à d'autres opérations effectuées à chaud dans les forges et les ateliers de réparation.

La manière dont les pièces sont chauffées varie avec les procédés, qui forment ainsi cinq groupes bien distincts :

1° *Chauffage par le passage du courant électrique dans le corps même de la pièce* ; procédés : Angell et Burton, Elihu Thomson ;

2° *Chauffage par le passage du courant à la surface de la pièce* ; procédés : électro-hydrothermique Lagrange-Hoho et Julien, Bernardos ;

3° *Chauffage par rayonnement d'un fil porté au rouge par le passage d'un courant* ; procédé Ries ;

4° *Chauffage par l'arc voltaïque jaillissant entre deux charbons distincts du métal à travailler* ; procédés : Coffin, Mountain, Zerener ;

5° *Chauffage par l'arc voltaïque jaillissant entre une électrode de charbon et la pièce à travailler* ; procédés : Bernados, Slavianoff.

CHAUFFAGE PAR LE PASSAGE DU COURANT ÉLECTRIQUE DANS LE CORPS MÊME DE LA PIÈCE A TRAVAILLER

Les procédés basés sur ce mode de chauffage paraissent à première vue devoir être les plus rationnels et les plus avantageux ; l'énergie apportée par le courant étant tout entière transformée en chaleur, suivant la loi de Joule, au sein même de la pièce, les pertes par rayonnement sont réduites au minimum.

Forge à l'étampe Angell et Burton.

Nous en trouvons la description dans une étude très intéressante et très documentée sur le travail électrique des métaux que M. Brillié a fait paraître dans la *Revue générale des sciences pures et appliquées*¹ étude à laquelle

¹ Neuvième année, n° 24, p. 805 ; novembre 1899.

nous empruntons une grande partie des descriptions du présent paragraphe.

La barre à étamper est conduite sous le marteau par un laminoir ; elle passe entre deux paires de rouleaux reliées chacune à l'un des pôles d'une dynamo, et se trouve ainsi chauffée, par le courant qui la traverse, immédiatement avant son passage à l'étampe.

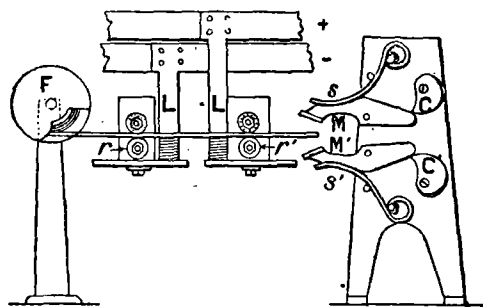


Fig. 76.

La figure 76 représente un dispositif analogue au précédent, employé plus spécialement dans la fabrication à l'étampe des clous.

Le fil de fer se dévide sous l'action des rouleaux r, r' ; il est chauffé par le courant amené par les barres L, L' et est étampé à la forme voulue, par les mâchoires M, M' . Ces dernières sont pressées par les ressorts s et s' et soulevées pour permettre au fil de s'engager entre elles, par les canes c et c' .

Procédé Elihu Thomson.

De tous les procédés de chauffage électrique des métaux, celui d'Elihu Thomson est le plus important, tant par le nombre, que par la variété de ses applications industrielles.

Il est surtout employé dans la soudure des métaux, et le courant est, dans certains cas, fourni directement par une machine électrique, dans d'autres par un transformateur, alimenté lui-même par une dynamo.

APPAREIL DIRECT POUR SOUDURE ÉLECTRIQUE. — Appliqué au travail des objets de petites dimensions. Qu'on imagine deux barres de fer BB' (fig. 77), disposées bout à bout, et maintenues en un contact plus ou moins parfait, au moyen de deux crampons métalliques MM' , mis en communication avec les deux pôles d'une source électrique de grande intensité de courant.

La source d'électricité n'est autre chose qu'une machine à courants alternatifs, qu'on choisit à alternances peu rapides, 50, 30 et même 20 cycles par seconde, afin de réduire le plus possible l'influence de la self-induction :

Pour se rendre compte de l'importance que peuvent avoir les effets de la self-induction, il faut savoir que, pour la soudure du cuivre par exemple, on emploie des courants allant jusqu'à 10 000 ampères par centimètre carré.

La figure 78 marque les différentes phases du chauffage provoquées par

le passage du courant, au point de contact de deux tiges de fer, pour arriver à les souder.

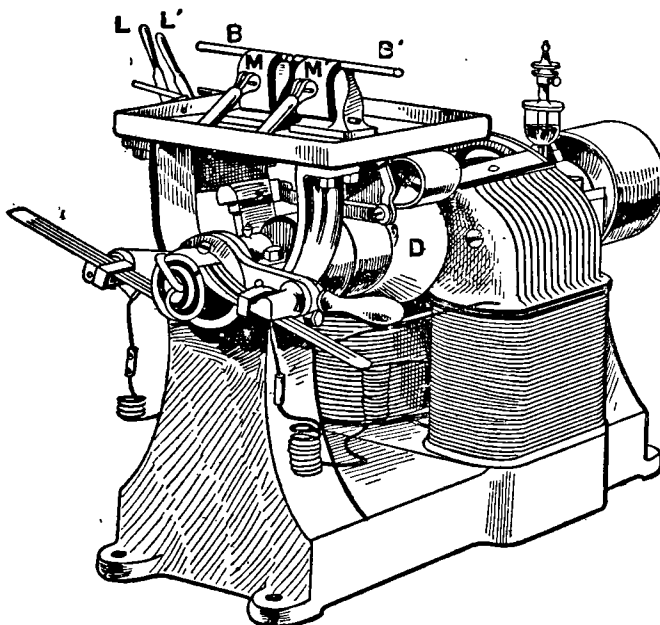


Fig. 77.

Les extrémités de ces barres n'ayant pas été travaillées de façon qu'elles puissent s'adapter exactement l'une contre l'autre, c'est-à-dire se toucher

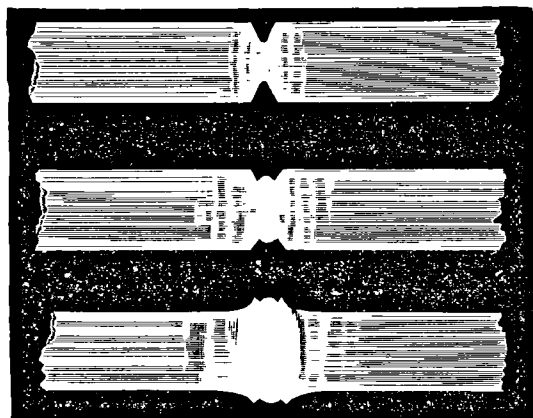


Fig. 78.

par leur section tout entière, il s'ensuit que la section, au point de jonction, est fortement diminuée et qu'il s'y est créé une résistance parasite, accrue

encore par une mince couche d'oxyde ; les points de contact sont par suite portés rapidement à une haute température ; dès que la température du soudage est atteinte, les barres sont fortement pressées l'une contre l'autre et l'opération est terminée à la manière ordinaire.

La soudure électrique du fer ainsi obtenue, n'a pas encore donné des résultats exempts de toute critique.

Disons que pour appliquer cette méthode la densité du courant aux points attaqués doit être pour le fer de 15 ampères par millimètre carré.

Nous savons qu'avec les objets en cuivre, la densité atteint 100 ampères.

APPAREIL A TRANSFORMATEUR. — Lorsque les pièces à travailler sont de grandes dimensions, le courant n'est plus emprunté directement à la dynamo, mais à un *transformateur*.

Un courant, de voltage et d'intensité moyens, fourni par une machine électrique, alimente la bobine primaire d'un de ces appareils, et se trouve transformé en un courant de faible voltage et de grande intensité c'est-à-dire un courant dont les constantes sont appropriées à la soudure électrique.

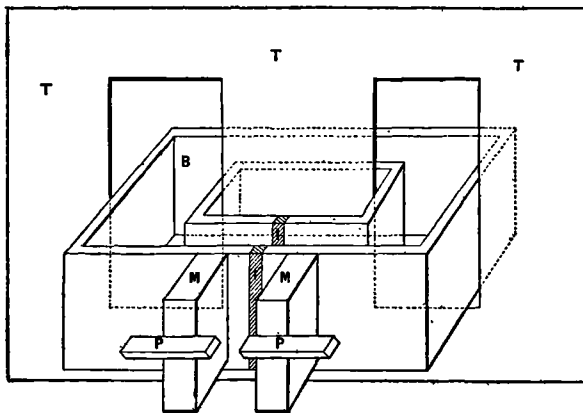


Fig. 79.

Pour les petites applications, l'appareil à souder comprend deux transformateurs, formés chacun d'une boîte en cuivre B, à l'intérieur de laquelle se trouve le circuit primaire parcouru par le courant de la dynamo (fig. 79).

C'est la boîte qui constitue le circuit secondaire ; elle est interrompue, à cet effet, par une coupure I, remplie de matières isolantes ; le circuit est fermé par les pièces à souder PP, maintenues dans les mâchoires MM, qui glissent sur une table solidaire des transformateurs.

L'intensité du champ magnétique est augmentée par les feuilles de tôle T empilées les unes à côté des autres.

Pour les appareils un peu puissants, il est indispensable de refroidir intérieurement par une circulation d'eau les mâchoires en cuivre qui amènent le courant aux pièces à souder.

Pour les grands appareils la disposition est différente ; les deux moitiés

du transformateur sont assemblées l'une contre l'autre, les évidements formant une chambre intérieure dans laquelle est logé le circuit primaire et qui est remplie le plus souvent d'une huile qui complète l'isolement du circuit primaire tout en laissant librement la chaleur s'échapper par les parois du transformateur.

CONSTANTES DU COURANT. — Voici quelques indications recueillies par M. Brillié.

L'énergie électrique à fournir pour obtenir la soudure d'une barre dépend à la fois de sa nature et de sa section.

La durée de l'opération dépend de la puissance dont on dispose ; plus cette puissance est grande, plus l'opération est rapide.

TABLEAU XIV. — Énergie dépensée dans la soudure électrique.

SECTION en centimètres carrés.	WATTS dans le circuit primaire.	TEMPS en secondes.	PUISSANCE en chevaux absorbée par la dynamo.	KILOGRAM- MÈTRES pour la soudure.	KILOGRAM- MÈTRES par centimètre carré de barre soudée.
BARRES DE FER ET D'ACIER					
3,22	8 550	33	14,4	36 000	11 200
6,45	16 700	45	28	95 000	14 700
9,67	23 500	55	39,4	165 000	17 100
12,9	29 000	65	48,6	238 000	18 400
16,12	34 000	70	57	304 000	18 900
19,35	39 000	78	65,4	386 000	20 000
22,59	44 000	85	73,7	475 000	21 000
25,8	50 000	90	83,8	574 000	22 000
BARRES DE BRONZE					
1,61	7 500	17	12,6	16 200	10 100
3,22	13 500	22	22,6	39 000	12 000
4,84	19 000	29	31,8	70 000	14 400
6,45	25 000	33	42	105 000	16 300
8,06	31 000	38	52	150 000	18 600
9,67	36 000	42	60,3	192 000	19 800
11,29	40 000	45	67	229 000	20 200
12,9	44 000	48	73,7	267 000	20 600
BARRES DE CUIVRE					
0,81	6 000	8	10	6 090	7 500
1,61	14 000	11	23,4	19 600	12 200
2,41	19 000	13	31,8	31 500	13 000
3,22	23 000	16	42	51 000	15 800
4,03	31 000	18	51,9	71 000	17 600
4,84	36 500	21	61,2	97 500	20 100
5,64	43 000	22	72,9	122 000	21 600
6,45	49 000	23	82,1	143 000	22 200

Il y a toujours avantage à souder rapidement les métaux qui se décomposent à haute température ou qui sont facilement fusibles comme le cuivre, le bronze, l'acier à outils.

D'autre part, la rapidité de l'opération, en même temps qu'elle assure une plus grande production, augmente l'économie du système.

D'après les renseignements fournis par la *Thomson Electric Welding Co*, il faut compter en moyenne 2000 kilogrammètres, soit, en chiffres ronds, un *demi-cheval-minute* pour porter à la température de soudure 1 centimètre cube de fer, cuivre ou bronze.

Pour chauffer des tiges de fer ou d'acier, en vue des opérations de forge, il faut compter environ 0,2 à 0,3 cheval-minute, soit 900 à 1 350 kilogrammètres par centimètre cube pour le rouge naissant, et environ le double pour le rouge blanc.

Le tableau XIV donne l'énergie dépensée dans la soudure électrique de barres de nature et de sections diverses.

Il résulterait d'expériences calorimétriques que l'on utilise environ 75 p. 100 de l'énergie du courant passant par les contacts ; les 25 p. 100 non utilisés correspondent aux pertes par conductibilité du métal et par rayonnement.

APPLICATIONS DIVERSES DES PROCÉDÉS DE SOUDURE ÉLECTRIQUE ELIHU THOMSON. — Les tréfileries en Amérique emploient les appareils Thomson, soit pour utiliser les bouts de fil, soit pour satisfaire à la demande de câble de très grande longueur.

On arrive à opérer par appareil et par journée de dix heures, 1 000 à 3 000 soudures.

Le procédé Thomson peut être employé également en carrosserie, pour souder les bandages, les ferrures des traits, les marche-pieds, les essieux, etc.

On arrive même, dans la fabrication des roues métalliques, à souder avec des machines spéciales les rayons à la jante ; quant au moyeu, il est formé de deux pièces soudées, entre lesquelles sont prises les extrémités des rayons.

Soudures des projectiles. — Il s'est formé en Amérique une compagnie, *American projectile company*, dans le but d'appliquer le procédé Thomson à la fabrication d'obus soudés.

Chaque obus (fig. 80) est formé de trois parties distinctes : la pointe, en acier dur à haute teneur de carbone, le corps et le culot en acier ordinaire.

Ces deux dernières pièces peuvent être obtenues économiquement de forge, à l'aide de presses hydrauliques.

Une soudeuse Thomson d'un type spécial permet de souder ces trois pièces.

Soudure des rails de tramways. — L'expérience a prouvé qu'une voie ferrée peut être établie par des rails placés bout à bout sans qu'aucun jeu soit ménagé, et même par des rails soudés l'un à l'autre, à condition d'être solidement tenue dans le sol.

Le procédé Thomson peut être appliqué à la soudure de jonction des

rails, et la compagnie Johnston, des États-Unis, a constitué, dans ce but, tout un matériel capable d'opérer en grand.

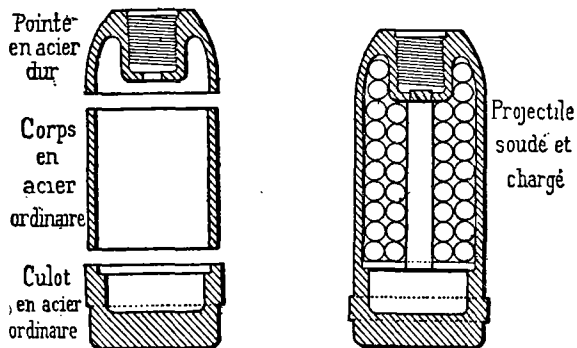


Fig. 80.

En voici la description telle que la donne M. Brillé :

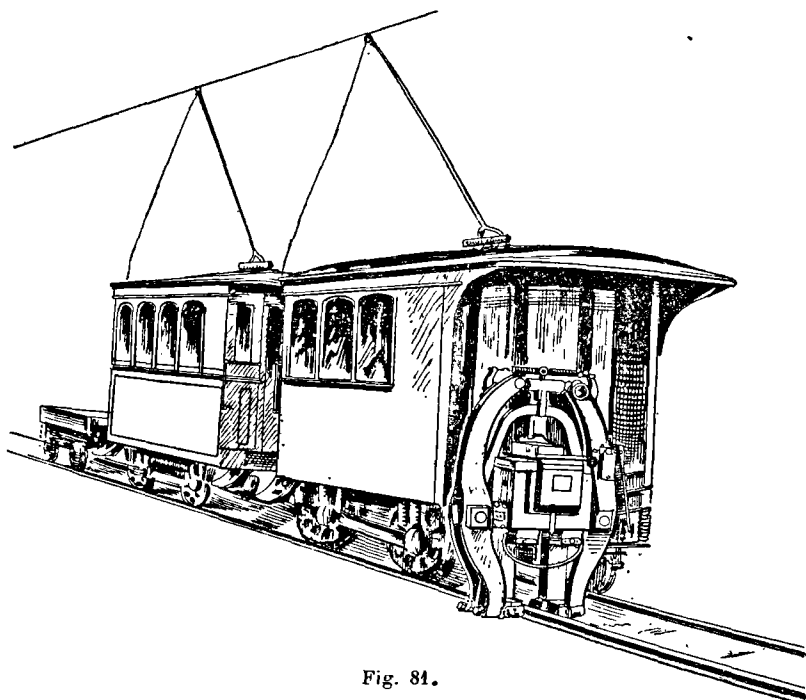


Fig. 81.

L'installation comporte deux voitures roulant sur les rails (fig. 81) et renfermant, la première une dynamo, la seconde un transformateur.

La dynamo reçoit par trolley un courant continu de 500 volts et environ 275 ampères et le transforme en courant alternatif.

L'appareil à souder (fig. 82) est un transformateur double, en forme de boîte remplie d'huile, et peut être manié impunément sous la pluie. Un verin

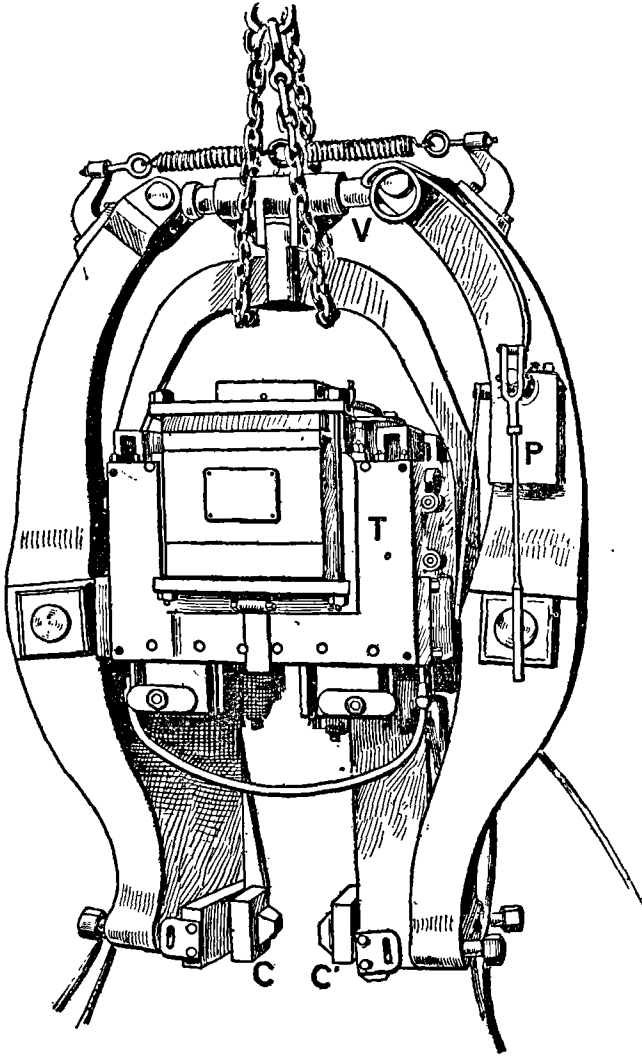


Fig. 82.

hydraulique V, manœuvré par une pompe à main P, assure la pression voulue au contact.

Les rails sont disposés bout à bout à se toucher et l'on soude par côté deux blocs convenablement gabariés.

La jonction ne se fait pas seulement par l'intermédiaire de ces blocs ; par suite de la pression exercée latéralement, le métal des rails chauffé à une

température élevée est repoussé et les deux rails font corps l'un avec l'autre.

On peut faire en moyenne quatre soudures à l'heure.

Cintrage des tuyaux. — Le tuyau est pincé entre deux mâchoires formant les pôles d'un circuit secondaire du transformateur et l'élévation de température nécessaire à son cintrage est obtenue par le passage du courant.

Recuit des plaques de blindage harveyées. — On sait que pour résister à l'action destructive des projectiles, les plaques de blindage doivent avoir une surface extérieure très dure de façon à provoquer l'explosion du projectile avant qu'il n'ait pénétré dans le corps de la plaque.

D'autre part, il importe que seule la surface du blindage présente cette dureté ou sinon la plaque se briserait en fragments sous l'effet du choc.

On a imaginé alors l'emploi de plaques *compound* obtenues en soudant l'une à l'autre deux plaques de métaux différents, et ayant chacune des propriétés concordant avec leur position.

Le dernier progrès réalisé dans la construction des plaques de blindage est dû à l'ingénieur américain Harvey ; il consiste en une carburation superficielle des plaques en acier doux et une trempe du métal ainsi obtenu.

La carburation de la plaque à la surface est réalisée en portant le métal à une haute température, en présence de charbon pulvérisé au milieu d'une atmosphère carburante.

On obtient ainsi, et après la trempe à l'eau, une plaque dont la surface est formée d'un acier d'une dureté comparable à la dureté de l'acier pour outil.

La profondeur de la partie de la plaque durcie est d'environ 25 millimètres.

Les plaques harveyées ont été trouvées supérieures aux autres plaques Compound, fabriquées suivant la première méthode ; mais si elles résistent au choc des projectiles, on éprouve à les travailler de sérieuses difficultés en raison de leur dureté ; or, il peut arriver qu'on soit forcé d'y percer des trous, soit pour y fixer des boucles ou des accessoires de coque quelconques, soit pour les relier aux ponts des tourelles ou aux membrures qui les soutiennent.

On a essayé de recuire les parties de la plaque à travailler avec des chalumeaux à gaz tonnant ou par l'arc électrique, sauf à les retremper après réfection, mais cela sans grand succès ; on n'a pas obtenu de meilleur résultat en se servant d'outils en métal spécial, capable de mordre sur l'acier harveyé.

On a très bien réussi au contraire en appliquant au travail de ce blindage un appareil de chauffage électrique, analogue aux fours à souder qui viennent d'être décrits.

Si l'on fait passer par un point de contact un courant de grande intensité de façon à porter ce point à une température de 500 à 600°, le métal sera détrempe ; il suffira alors d'abaisser progressivement l'intensité du courant ce qui revient à refroidir lentement le point attaqué, pour obtenir un recuit suffisant, rendant le travail facile.

On obtient la retrempe en chauffant à nouveau par le courant électrique

et en interrompant brusquement ce dernier ; la masse environnante produit alors le refroidissement instantané de la partie surchauffée.

La figure 83 montre la forme des contacts ; les flèches indiquent le passage du courant ; la partie hachée et limitée par la ligne pointillée II correspond au métal recuit, la ligne HH' à la zone harveyée.

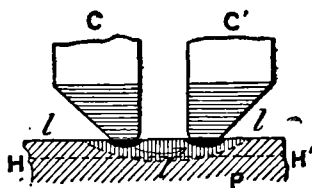


Fig. 83.

Comme pour la soudure électrique, les appareils se composent d'une machine à courants alternatifs, d'un transformateur et d'un rhéostat.

Le procédé de recuit des plaques harveyées par l'électricité est employé dans la marine de tous les pays.

CHAUFFAGE PAR LE PASSAGE DU COURANT A LA SURFACE DE LA PIÈCE

Admettons qu'on intercale la pièce à chauffer dans le circuit d'un courant électrique, et que par un moyen quelconque on arrive à augmenter sa résistance à la surface ; il se produira à cette surface un dégagement de chaleur qui par conductibilité se répandra dans l'intérieur de la pièce.

Tel est le principe sur lequel sont fondées les méthodes de ce groupe.

PROCÉDÉ ÉLECTRO-HYDROTHERMIQUE LAGRANGE, HOHO ET JULIEN

La pièce à travailler est plongée dans une solution légèrement acidulée

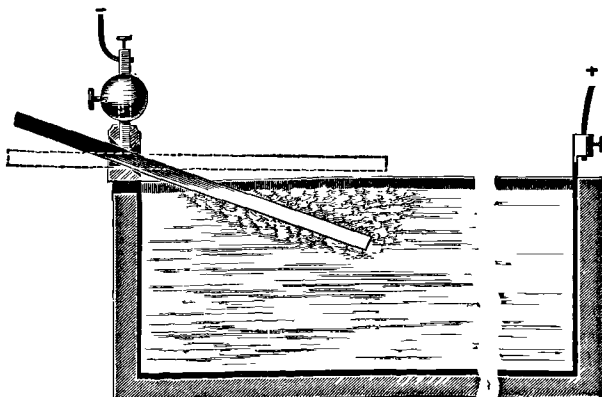


Fig. 84.

par l'acide sulfurique ; elle constitue l'électrode négative de l'appareil ; c'est-à-dire celle où se dégage l'hydrogène ; l'électrode positive est formée d'une

lame de plomb libre dans la solution, ou constituant les parois intérieures de la cuve qui renferme l'électrolyte (fig. 84).

Sous l'action du courant, la pièce, la barre de fer dans les cas particuliers se recouvre d'une gaine d'hydrogène, d'où résulte une augmentation de résistance sur toute la surface de la barre, et par suite un fort échauffement du métal qui se trouve rapidement porté au rouge blanc, si l'intensité du courant est suffisante.

La barre étant au milieu d'un gaz réducteur, conserve une surface nette exempte d'oxyde.

Le procédé est surtout utilisé pour la trempe. On l'emploie aussi avantageusement dans le chauffage des rivets (fig. 85).

Au lieu d'une solution acide on peut employer des dissolutions de carbonates de sodium ou de potassium ou encore de borax.

La force électromotrice du courant est de 110 volts.

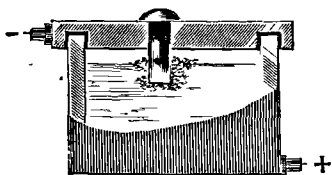


Fig. 85.

CREUSET BERNARDOS

Ce procédé est basé sur la résistance offerte au courant par un métal en grenaille ; la température obtenue par le passage du courant dans la masse du métal est assez élevée pour entraîner la fusion de celui-ci.

Le creuset Bernardos, est d'après Brillié, formé de parois réfractaires et rempli de métal en grenaille ou brasure (fig. 86).

Le courant est amené par deux plaques P, fixées aux parois latérales du creuset ; une lame réfractaire E force le courant à passer par la partie inférieure ; le fond du creuset est percé d'un orifice O par lequel s'écoule le métal fondu.

On déplace devant cet orifice la pièce qui doit recevoir le métal en fusion, ou la brasure.

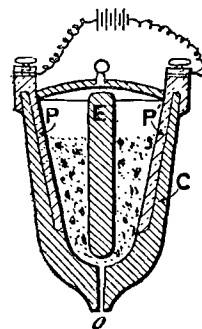


Fig. 86.

FOURS FAURE ET COWLES. — Les dispositifs de ces appareils sont analogues à ceux du creuset Bernardos, nous ne ferons donc que les mentionner.

CHAUFFAGE PAR RAYONNEMENT D'UN FIL PORTÉ AU ROUGE PAR LE PASSAGE D'UN COURANT

On aurait pu ajouter : *à l'air libre*, pour distinguer les appareils de cette classe de certains autres déjà décrits dans le chapitre du *chauffage électrique*, tels que le four Charpy et les appareils du familistère de Guise, étudiés par M. Colin.

PROCÉDÉS

Cette méthode ne peut guère être employée que dans des travaux de faible importance, tel par exemple que la soudure de petites pièces ou pour des travaux d'orfèvrerie.

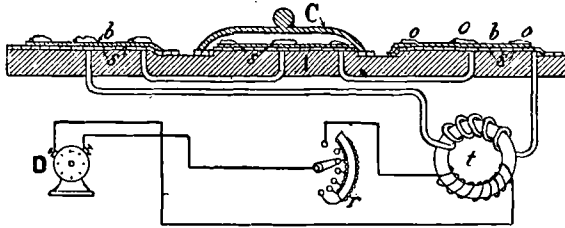


Fig. 87.

La figure 87 reproduit une installation pour la soudure d'ornements métalliques sur boîtiers de montre, où D est la dynamo à courants alternatifs ; r un rhéostat ; t le transformateur ; s s les spirales en platines portées au rouge ; b b les boîtiers de montre ; o o les ornements métalliques à souder ; c une cloche préservant les boîtiers de l'air ambiant.

On peut supprimer le transformateur et employer des courants continus.

CHAUFFAGE PAR L'ARC VOLTAIQUE JAILLISSANT ENTRE DEUX CHARBONS DISTINCTS DU MÉTAL A TRAVAILLER

Les méthodes qui entrent dans cette catégorie, peuvent être appliquées de deux façons ; ou bien, l'arc jaillit dans un espace clos, à une distance plus ou moins grande de la pièce à chauffer et l'appareil constitue un véritable *four électrique* ; ou la flamme de l'arc est dirigée sur la pièce et c'est un *chalumeau électrique* qui se trouve ainsi combiné.

SOUDEUSE OU FOUR ÉLECTRIQUE COFFIN

L'arc jaillit entre deux charbons verticaux ; le charbon inférieur est fixe, le charbon supérieur est maintenu à une distance convenable du précédent par un régulateur.

Les deux charbons, dit Brillié, pénètrent par de petites ouvertures dans une chambre, ou *four*, formé de plaques réfractaires. Deux autres ouvertures ménagées dans les parois latérales, servent à introduire les barres à souder ; celles-ci sont tenues par des mâchoires et appliquées fortement l'une contre l'autre.

Des regards en mica permettent de suivre l'opération. La figure 88 donne une vue d'ensemble de la soudeuse Coffin.

En F se trouve le four électrique ; en R le régulateur auquel est directement fixé le charbon supérieur C ; c'est par les ouvertures *oo* que sont introduites les pièces à souder, qu'on surveille par le regard en mica *f*.

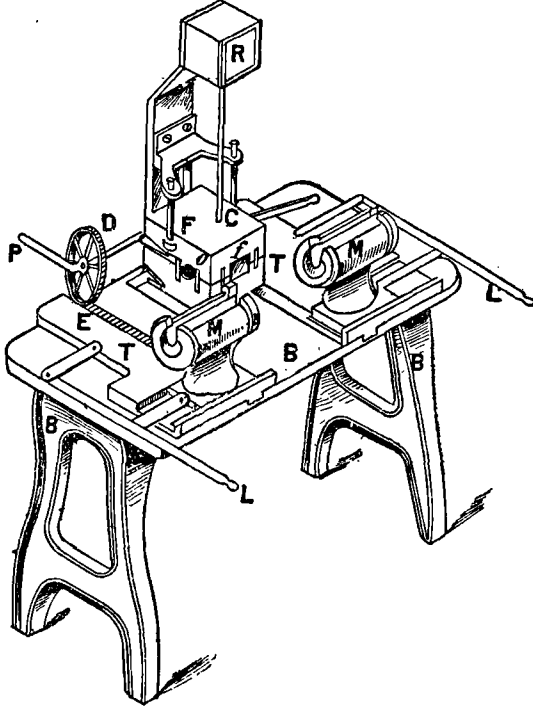


Fig. 88.

M M sont les deux mâchoires dans lesquelles sont serrées les barres, et qui sont supportées par une tablette T qui peut glisser sur les bâtis et dont le mouvement est commandé par une crémaillère E et une roue dentée D. Les mâchoires peuvent elles-mêmes glisser sur la tablette dans le sens perpendiculaire au précédent.

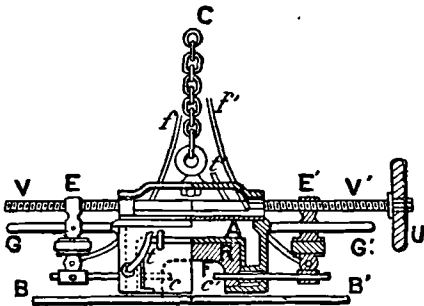


Fig. 89.

SOUDEUSE MOUNTAIN

C'est un appareil portable basé sur le même principe que la soudeuse Coffin.

Le four F (fig. 89) est formé d'une boîte métallique à double paroi A, refroidie par une circulation d'eau et garnie intérieurement de brique réfractaire R.

L'arc jaillit entre les deux charbons *c c'* traversant les parois de la boîte, et dont la distance est réglée à main par une tige munie de deux filets de pas contraires.

Tout l'ensemble est soutenu par une chaîne, et quand les briques sont portées au rouge blanc on promène la boîte sur les objets à travailler.

CHALUMEAU ÉLECTRIQUE ZERENER

Dans cet appareil, la flamme même de l'arc est utilisée comme source de chaleur. Zerener a surmonté les difficultés d'une telle méthode de chauffage, en déviant l'arc voltaïque, qui se produit entre deux baguettes de charbon, disposées obliquement au moyen d'un électro-aimant agissant perpendiculairement au plan de l'arc.

La figure 90 est une représentation schématique des parties les plus importantes de cet appareil qui constitue un véritable chalumeau électrique; on voit qu'il est disposé de façon que le bord de l'arc soit dévié par en bas.

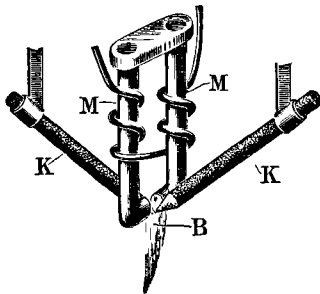


Fig. 90.

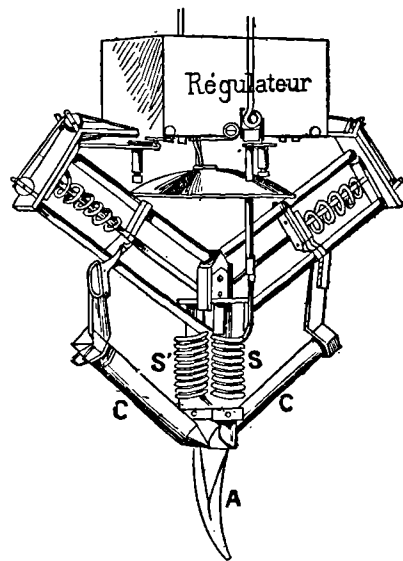


Fig. 91.

Les plus petits appareils sont munis d'une poignée, afin qu'on puisse s'en servir comme d'un fer à souder, et le réglage des charbons se fait à la main.

Pour les appareils de plus d'importance, le mouvement des charbons est obtenu par un régulateur (fig. 91).

Le chalumeau électrique est assez répandu, surtout en Angleterre, où l'on s'en sert pour braser des cadres de bicyclettes, pour souder des tubes d'acier, des tôles épaisses (15 millimètres), pour réparer des tôles de chaudières, etc.

Il est peu encombrant, de maniement facile, et s'il permet de porter rapidement un point donné à une température très élevée, on peut aussi régler sa puissance d'action en modérant l'intensité du courant et en éloignant suffisamment l'arc de l'objet à chauffer.

La consommation du courant varie naturellement suivant les effets à obtenir, entre 20 et 250 ampères, 60 et 65 volts.

Pour les petites soudures un courant de 20 ampères et 60 volts est suffisant.

CHAUFFAGE PAR L'ARC VOLTAÏQUE JAILLISSANT ENTRE UNE ÉLECTRODE DE CHARBON ET LA PIÈCE A TRAVAILLER

C'est dans cette classe d'appareils qu'on rencontre le premier de tous les systèmes de soudure électrique qui aient reçu une application ; il est dû à Bernardos ; il a été perfectionné par Howard et appliqué avec quelques modifications par Slavianoff.

PROCÉDÉ BERNARDOS

Cette méthode peut être appliquée au soudage, au forage, au rivetage et à la réparation des pièces métalliques.

La pièce à travailler forme le pôle négatif de l'arc voltaïque ; une baguette de charbon muni d'une poignée ou autre dispositif permettant de le saisir constitue le pôle positif (fig. 92).

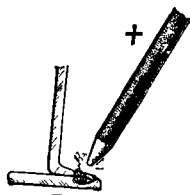


Fig. 92.

Un écran protège la main de l'ouvrier contre le rayonnement de l'arc.

On a pu souder ainsi des tôles de chaudières d'un centimètre d'épaisseur, en une heure, sur une longueur de 2,50 m. en dix chauffes successives ; cette expérience a été faite à Sheffield. Pour obtenir de bonnes soudures l'arc doit avoir de 8 à 15 centimètres de longueur.

Ce procédé est également employé à Newburn chez MM. Spencer et C^{ie}, et à Birmingham, chez M. Lloyd frères.

Dans ces derniers ateliers, rapporte Brillié, l'installation comprend une machine de 100 chevaux actionnant 4 dynamos donnant un courant de 500 ampères sous 150 volts.

Le procédé Bernardos peut aussi rendre des services signalés dans certains cas spéciaux ; en particulier, pour remettre en état les pièces de fonte défectueuses, en faisant disparaître les soufflures.

La figure 93 montre le détail d'un appareil disposé pour la soudure d'une bride, et où il se forme deux arcs avec pôle positif commun, qui n'est autre que la pièce à souder, et deux pôles négatifs constitués par deux baguettes de charbon distinctes, mais reliées au même point de la source d'électricité.

PERFECTIONNEMENT HOWARD. — Le charbon au lieu d'être tenu à la main, est fixé à un support qui le maintient à une distance fixe de l'objet à travailler. Les déplacements sont obtenus par l'intermédiaire d'un petit électromoteur.

PROCÉDÉ SLAVIANOFF

Ce procédé qui repose sur le même principe que le procédé Bernardos, n'est applicable qu'à la réparation des pièces coulées : le pôle charbon est

remplacé par un pôle métallique, qui fond lorsque l'arc jaillit, et le métal fondu vient remplir les cavités qu'il s'agit de faire disparaître.

Pour les objets en fer, on évite ainsi l'absorption d'un excès de carbone par les parties soudées, mais l'opération exige beaucoup d'habileté et une attention soutenue de la part de l'ouvrier.

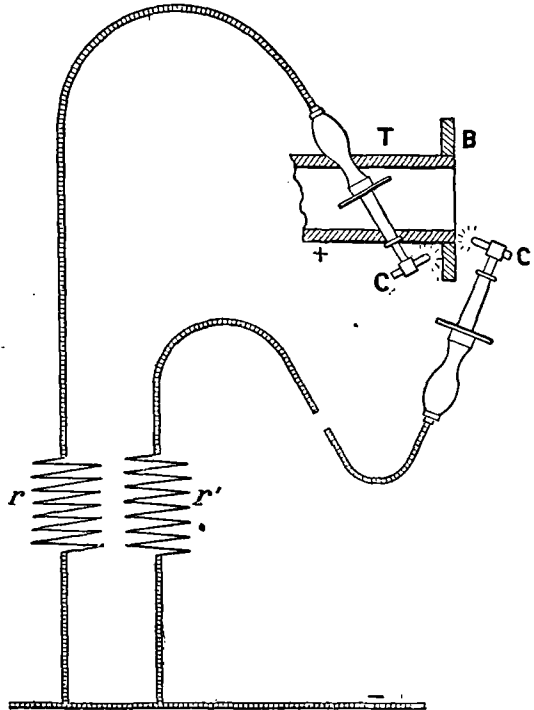


Fig. 93.

PROCÉDÉ DE SOUDURE DES FILS DE CUIVRE

On réussit à souder bout à bout et d'une façon très simple deux fils de cuivre, au moyen de l'arc voltaïque.

Il suffit d'approcher l'une contre l'autre les deux extrémités à souder, de mettre les fils en communication avec une source d'électricité à un voltage d'environ 50 volts, et de les séparer ensuite pour faire jaillir l'arc.

Quand les deux bouts sont au rouge blanc, on les rapproche rapidement, et on laisse refroidir.

On peut appliquer ce procédé aux soudages des fils de platine aux fils de cuivre, dans la fabrication des lampes à incandescence.

CHAPITRE V

LES FOURS ÉLECTRIQUES

HISTORIQUE

On donne généralement le nom de *four électrique* aux appareils employés en électro-métallurgie par voie sèche.

Ils sont divisés en deux classes, suivant la nature du phénomène électrique considéré.

Dans la *première classe* sont compris les fours appliqués à l'*électrolyse par fusion ignée*, dont les prototypes sont ceux qui ont été imaginés pour produire l'aluminium ; ils sont caractérisés par ce fait qu'ils peuvent être appliqués, sans modification sensible, à toutes les applications du domaine de l'électro-métallurgie, y compris, par conséquent, celles qui sont basées sur un phénomène *électro-thermique*, comme par exemple, la production des alliages, et des carbures métalliques.

La *seconde classe* comprend les fours employés plus spécialement dans l'application des procédés basés sur les réactions purement *électro-thermiques*.

Depuis les fours Siemens ¹ (1879) qui fixent la date des premières applications de l'électro-métallurgie par voie sèche, jusqu'à ce jour, un grand nombre de types de fours ont été proposés. Nous aurons l'occasion de décrire la plupart d'entre eux, dans le chapitre qui comprend l'électro-métallurgie des métaux pris individuellement ; nous ne parlerons ici que de ceux qui offrent quelque originalité au point de vue de leur ancienneté, de leur disposition, ou de leur application

Nous avons pensé qu'il était intéressant de reproduire dans le tableau XV, les principaux brevets concernant les fours électriques ; mais il ne faut pas considérer cette liste comme formant un historique fidèle de la question.

C'est ainsi que, parmi les fours qui ont reçu jusqu'à ce jour les applications les plus nombreuses, tels que les *fours-cathodes* Héroult, Minet, Hall, seul le four Héroult a été breveté (24 février 1888) ; les autres n'ont été qu'indiqués plus ou moins vaguement dans le cours de la description des procédés électrométallurgiques, auxquels ils étaient destinés.

Un des fours imaginés par l'auteur de cet ouvrage, indiqué sur la liste à

¹ Nous verrons plus loin que le four Siemens a été lui-même précédé par les fours Depretz (1849), Johnson (1853), Pichou (1853).

la date de 1887, et dont le brevet a été pris aux noms de MM. Bernard frères, n'était pas destiné à la fabrication de l'aluminium ; il a été jusqu'ici peu appliqué par son auteur, et cependant, comme nous le démontrons plus loin il est appelé à jouer un rôle très important dans l'industrie syndérurgique.

TABLEAU XV. — Fours électriques.

ANNÉES	INVENTEURS	BREVETS	ANNÉES	INVENTEURS	BREVETS
1879	Siemens.	Anglais.	1893	Société américaine Electric Heating Co.	Français.
1880	Louis Clerc.	Français.			
1885	Cowles.	Anglais.	1893	Girard et Street.	»
1884	Menges.	Français.	1893	Chaplet.	»
1886	Cowles.	Anglais.	1893	Crompton.	Anglais.
1886	Héroult.	Français.	1893	Mitchell.	»
1886	Grabau.	»	1893	Keinsen.	»
1887	Rogerson, Statter et Stevenson.	»	1894	Girard et Street.	Français
			1895	Vincent, Lori, Pictet.	»
1887	Minet.	»	1896	Deuther, Patin.	»
1887	De Ferranti.	Anglais.	1896	Société des carbures.	»
1887	Cowles.	»	1896	Price.	»
1887	Cross.	»	1896	Joyce et Deuther.	»
1888	Gerard-Lecuyer.	Français.	1897	Bertolus.	»
1888	Rouleaux.	»	1897	Chavarria-Coutardo.	»
1888	Hobbs.	Anglais.	1897	Patten.	»
1888	Crompton.	»	1897	Hanekop.	»
1888	Readman.	»	1897	Memmo.	»
1889	Taussig.	Français.	1897	Derval, Bert.	»
1889	Kiliani.	Anglais.	1898	Kenevel, Spoffort, Mead.	Allemagne
1889	Parker.	»			
1890	Colby.	»	1899	Willson, Muma, Un- ger, Schneckloth, Brossius.	»
1890	Willson.	»			
1890	Taussig.	»	1899	Kuckel.	»
1890	Schneller et Astfalck.	»			
1890	Dewey.	»	1899	Florence.	»
1891	Mitchell.	Français.	1899	Electric Réduction.	»
1891	Willson.	Anglais.	1899	Electricitats - Aktien- gesellschaft.	»
1891	Taussig.	»			
1891	Niewerth.	»	1899	Maxim.	Anglais.
1891	Parker.	»	1899	Kelly et Roantrie.	»
1892	Von Poschinger.	Français.	1899	Becker et Schreyer.	»
1892	Keinsen.	»	1899	Borchers.	»
1892	Zerener.	»	1899	Bovy.	Etats-Unis
1892	de Laval.	Anglais.			
1892	Willson.	»	1899	Eldridge, Clark et	»
1892	Niewerth.	»	1899	Blum.	»
			1899	Durban et Gore.	France.
			1899	Minet	»

Cette liste de brevets indique toutefois les différentes phases par lesquelles a passé l'électro-métallurgie.

Après les tentatives de Siemens (1879) et de Clerc (1880) se rapportant les premières à la fusion des métaux, les secondes à la fusion de la *chaux*, on constate un intervalle de six années, pendant lesquelles n'apparaît aucun procédé nouveau.

Avec les recherches de Cowles commencent les premières applications de l'électricité à la réduction des oxydes, qui sont du domaine des *phénomènes électro-thermiques*, et apparaît le premier four électrique de quelque importance.

Les expériences de Cowles qui ont été très remarquées, en leur temps n'ont donné que peu de résultats, pour ce qui concerne la production des métaux purs ; cet ingénieur obtint seulement des alliages tels que, le ferro-aluminium, et le cupro-aluminium où les proportions de ce dernier métal n'excédaient guère 20 à 25 p. 100 de la masse totale.

Héroult obtint en France, 1886-1887, des résultats semblables à ceux de Cowles.

Le commencement de l'année 1887 est marquée par les premières productions de l'aluminium par l'électrolyse, que nous avons eu la bonne fortune de réaliser ; Héroult et Hall obtinrent également de l'*aluminium pur*, à peu près à la même époque.

Dès lors les applications de l'électrolyse se multiplient et le four électrique se perfectionne.

Grabau et Borchers pour le sodium, Grætzet pour le magnésium, Haller et Guntz pour le lithium, imaginent des appareils caractéristiques.

En 1893, MM. Girard et Strest établissent un four de dispositions nouvelles, et très particulières pour la transformation du charbon ordinaire en graphite, décrit plus haut.

Enfin après les recherches de Borchers en Allemagne, Willson aux États-Unis, Maquenne et Bullier en France, Moissan (1892) obtient la réduction complète des oxydes alcalino-terreux à haute température et donne naissance à une nouvelle classe de composés qui jusqu'à ce moment, étaient mal définis et peu connus : les carbures métalliques.

L'industrie des carbures se développe rapidement, sous l'impulsion de sociétés puissantes ; depuis son apparition jusqu'à ce jour il n'a pas été produit moins de 100 millions de carbure de calcium.

De nombreux fours sont imaginés, qui lui sont plus particulièrement destinés parmi lesquels nous citerons, les fours Bullier, Pictet, Patin, Bertolus qui utilise les courants triphasés, Gin et Leleux très recherché, etc., etc.

FOURS APPLIQUÉS A LA FUSION DES MÉTAUX A LA FUSION ET A LA RÉDUCTION DES MINÉRAIS OU OXYDES

FOUR DEPRETZ

C'est le premier exemple d'utilisation de la température de l'arc voltaïque et en même temps de l'application, comme électrode, du vase renfermant les matières à traiter. Dans une communication à l'Académie des

Sciences (1849), Depretz décrit la manière dont se comporte une petite cornue en charbon, à l'intérieur de laquelle jaillit un arc voltaïque, le pôle négatif de l'arc étant constitué par une baguette de charbon et le pôle positif par la cornue elle-même.

FOUR JOHNSON

Quatre ans après, le 22 mai 1853, Johnson décrit un nouveau four destiné à la *fusion des minerais*. Ceux-ci, mélangés avec du charbon, tombent à travers un arc voltaïque, qui est produit entre deux électrodes ; pendant leur passage dans l'arc, les minerais sont fondus et en même temps réduits par le charbon.

Ce physicien en a revendiqué en même temps un autre présentant de grandes analogies avec un appareil imaginé beaucoup plus tard, en 1887, par Cowle et dont la figure 94 reproduit les détails.

Les deux électrodes s'y trouvent disposées en face l'une de l'autre sous un certain angle ; l'électrode supérieure est

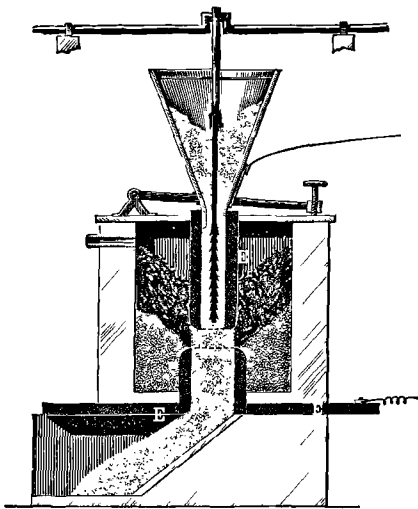


Fig. 94.

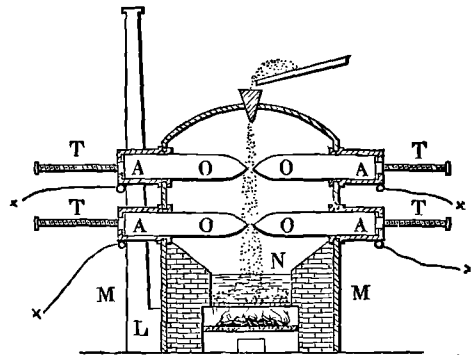


Fig. 95.

creuse ; elle est remplie du minerai à réduire, qui est refoulé peu à peu vers le bas, au moyen d'une hélice.

FOUR PICHOU

Suivant Andreoli, le four Pichou, paru également en 1853, serait antérieur au premier appareil Johnson, et lui ressemble du reste.

Il est composé (fig. 95), de deux paires d'électrodes, entre les extrémités desquelles jaillissent deux arcs.

Le minerai finement pulvérisé tombe d'abord d'un plan incliné dans un entonnoir, et de là il se déverse sur une sole chauffée par un foyer, en traversant les arcs.

Nous ne pensons pas ce procédé, pas plus que ceux de Depretz et de Johnson, bien économiques, aussi ne les avons-nous indiqués que dans un intérêt purement historique.

FOURS SIEMENS

Fusion des métaux.

PREMIER FOUR. — La figure 96, représente le premier four que construisit Siemens ; il date de 1879 et constitue le premier exemple d'application économique de la chaleur de l'arc ; il était destiné à la fusion des métaux.

Un creuset T en graphite était disposé au sein d'une poudre de charbon de bois ou de toute autre substance mauvaise conductrice de la chaleur ; il était mis en communication avec le pôle positif d'une source d'électricité par l'intermédiaire d'une baguette de fer, de platine ou de charbon de corne qui pénétrait, à frottement dur, dans une ouverture ménagée au fond du creuset et au milieu.

Le couvercle du creuset, perforé, laissait passer l'électrode négative, constituée d'une baguette de charbon, et suspendue à l'extrémité A d'un fléau A. B.

Celui-ci était soutenu par son milieu, tandis que l'autre extrémité B se trouvait reliée à un cylindre creux en fer doux qui pouvait se mouvoir verticalement et librement dans l'intérieur d'une bobine S.

La puissance magnétique avec laquelle est attiré le cylindre, de bas en haut, lorsque la bobine est traversée par un courant est compensée par le contre-poids C, qui occupe sur le bras du fléau, un point voisin de

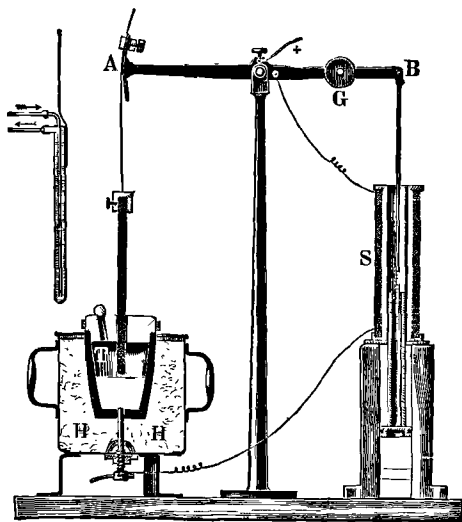


Fig. 96.

B, dont la position varie avec la puissance de l'arc.

Si, maintenant, on fixe le fil de la bobine en dérivation sur le four lui-même, il est évident que lorsque l'arc deviendra plus résistant, en raison d'un trop grand écartement des électrodes, par exemple, l'intensité du courant passant dans le fil de la bobine, sera plus grande, et de ce fait l'attraction des spires de la bobine sur le cylindre creux augmentera ; le cylindre étant attiré de bas en haut, le fléau subira un mouvement de bascule dont l'effet sera de ramener l'arc à un écartement convenable, cet écartement, comme nous le disons plus haut, étant déterminé par la position du contre-poids G.

Inversement, lorsque la résistance de l'arc diminue du fait d'un trop grand rapprochement des charbons l'intensité du courant qui traverse le fil

de la bobine diminue aussi, le fléau subit un mouvement de bascule jusqu'à ce que les électrodes aient pris un écartement convenable.

Fusion des métaux. — Ce système était disposé surtout pour la fusion des métaux, ou de matières bonnes conductrices de l'électricité et grâce au dispositif qui réglait automatiquement la longueur de l'arc, l'intensité du courant restait constante pendant toute la durée de l'opération.

Avec un courant de 40 ampères et 37 volts, d'une puissance de 1,6 cheval par conséquent, Siemens arrivait à fondre 500 grammes d'acier, en quinze minutes ; soit une dépense d'énergie de 0,8 cheval-heure pour fondre 1 kilogramme d'acier.

L'acier ayant une chaleur spécifique de 0,11, et une température de fusion de 1500°, il s'en suit que la quantité de calories strictement nécessaire pour porter 1 kilogramme d'acier à sa température de fusion est $0,11 \times 1500 = 165$ grandes calories, à laquelle il faut ajouter la chaleur de fusion du métal qu'on estime au $\frac{1}{10}$ du chiffre précédent soit en totalité 182 calories, qui équivalent à $182 \times 427,2 = 77\ 750$ kilogrammètres ou $\frac{77\ 750}{270\ 000} = 0,288$ cheval-heure.

On peut donc dire que le rendement du four Siemens, c'est-à-dire le rapport des calories utilisées aux calories apportées par le courant à l'appareil est $\frac{0,288}{0,8} = 0,36$ ou 36 p. 100.

Disons que ce rendement augmente considérablement avec les appareils de plus grandes dimensions.

Siemens a pu fondre dans une autre expérience et en une seule charge, jusqu'à 9 kilogrammes d'acier de limes en une heure ; dans un autre essai 3,6 kilogrammes de platine en quinze minutes, en dépensant des quantités de chaleur en rapport avec le travail demandé.

Il ne réussissait à fondre des métaux plus réfractaires comme le tungstène, qu'en petites quantités ; il obtenait facilement la fusion de la fonte, du cuivre, du nickel, du cobalt.

Il était aidé dans ses expériences par Hutington.

DEUXIÈME FOUR. — Représenté figure 97, il était composé d'un creuset en charbon chauffé par un arc voltaïque jaillissant intérieurement et vers son centre.

Ce creuset, au fond duquel se trouvaient déposées les matières à traiter, qui pouvaient être conductrices, ou non, de l'électricité, était percé de deux trous, qui laissaient passer les électrodes.

Un couvercle en charbon, empêchait l'air de pénétrer dans la chambre de réaction.

Les électrodes étaient toutes deux en charbon plein ; ou formées, l'une

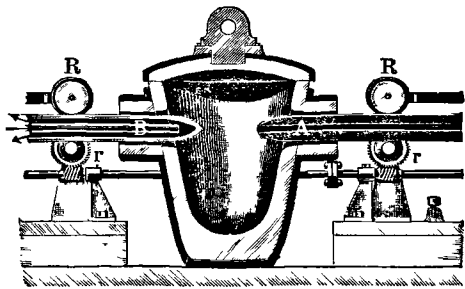


Fig. 97.

d'une baguette de charbon constituant le pôle positif, l'autre d'une pièce métallique creuse, refroidie par une circulation d'eau.

Elles étaient rapprochées automatiquement au moyen d'un dispositif analogue à celui qui a été décrit avec le premier four.

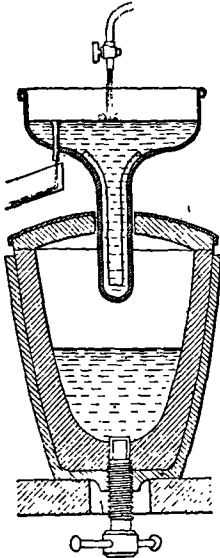


Fig. 98.

TROISIÈME FOUR. — Disposé comme le premier appareil Siemens (fig. 98), il était comme celui-ci employé dans le cas où les matières, entrant en réactions étaient bonnes conductrices de l'électricité.

Le courant était amené au fond du creuset par une vis en platine et transmis à la matière conductrice, qui, de ce fait, faisait partie du pôle positif.

Un arc se produisait entre la matière et le pôle négatif formé d'une pièce métallique creuse et en forme d'entonnoir, refroidi par un courant d'eau.

OBSERVATIONS. — On peut dire que les fours Siemens renferment en eux le germe des appareils qui furent imaginés ensuite; aussi le mérite de ceux qui réalisèrent plus tard de nouveaux progrès en électro-metallurgie et dans la construction des fours est signalé moins par l'invention des dispositifs différents de ceux indiqués par Siemens, que par l'établissement de fours véritablement industriels, c'est-à-dire robustes, capa-

bles de résister à de hautes températures pendant une longue durée, et ce mérite appartient incontestablement aux producteurs d'aluminium.

FOUR LOUIS CLERC

Fusion de la chaux.

M. Clerc imagina, en 1880, une lampe à arc, d'un genre particulier, à laquelle il donna le nom de lampe Soleil.

Cet appareil (fig. 99) était composé d'un bloc de magnésie ou de carbonate de chaux, présentant une cavité au sein de laquelle jaillissait un arc.

Les électrodes étaient formées de deux baguettes de charbon d'un diamètre de 20 millimètres environ.

Dans cet appareil, l'inventeur a pu fondre et volatiliser la silice et la chaux.

M. Street a rappelé que M. Clerc répétait souvent ces expériences de volatilisation devant les visiteurs de l'exposition d'électricité (1881) et que ce physicien avait remis à M. Daubrée des spécimens très curieux de chaux cristallisée, produits de la condensation des matières volatilisées dans son four.

M. Clerc avait obtenu ainsi des températures très élevées car la fusion de la chaux et sa volatilisation ne s'obtiennent qu'à des températures supérieures à 2500°.

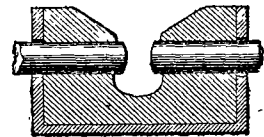


Fig. 99.

FOURS COWLES.

Réduction des oxydes. Formation des alliages.

MM. Eugène et Alfred Cowles imaginèrent plusieurs fours destinés plus spécialement à la réduction des oxydes métalliques.

PREMIER FOUR. — Représenté figure 100 ; il a fait en 1885 l'objet d'un brevet.

La chaleur y est produite, en portant à l'incandescence, au moyen d'un courant électrique, les matières à traiter, préalablement pulvérisées et mélangées à du charbon de cornue en poudre.

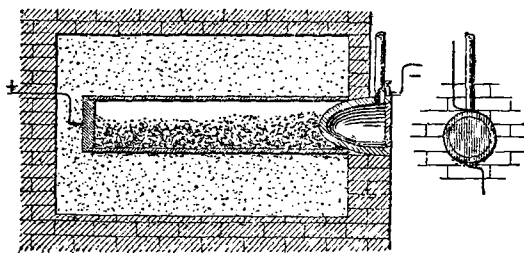


Fig. 100.

Les premiers appareils construits par les frères Cowles étaient destinés à la réduction des minerais de zinc ; ils furent ensuite utilisés dans le traitement d'autres minerais, particulièrement ceux d'aluminium, de magnésium, bore, etc.

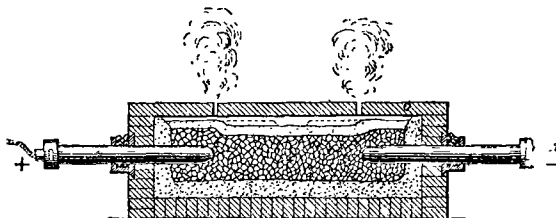


Fig. 101.

Ils se composaient d'un cylindre fait de silice ou de toute autre matière non conductrice de l'électricité.

Ce cylindre était entouré de charbon de bois en poudre, ou de toute autre matière mauvaise conductrice de la chaleur.

Une des extrémités de la cornue était fermée par une plaque de charbon constituant l'électrode positive, l'autre par un creuset en graphite formant électrode négative.

Ce creuset en même temps qu'il sert d'électrode, constitue une fermeture étanche pour la cornue, et une chambre de condensation pour les vapeurs de zinc.

DEUXIÈME FOUR. — Breveté en 1886, c'est encore un four à incandescence (fig. 101), constitué par une caisse en maçonnerie de forme parallépipédique.

Les matières à traiter reposent sur une couche des substances isolantes.

Les électrodes sont constituées par deux baguettes de charbon, noyées dans ces matières mêmes, et qu'on rapprochent au début de l'opération, au point de les mettre en contact.

Lorsque le courant passe, les parties de la matière, avoisinant les extrémités des électrodes sont portées à l'incandescence et les charbons sont écartés lentement jusqu'à ce qu'ils occupent la position de la figure.

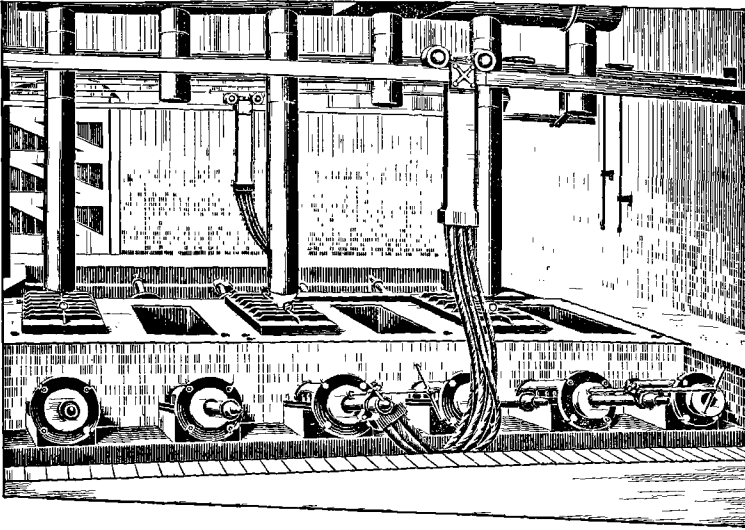


Fig. 102.

A la mise en route, la distance des extrémités des électrodes, en regard, immédiatement après leur séparation est de 25 millimètres ; elle atteint 1,20 m. à la fin de l'opération.

TROISIÈME FOUR. — Breveté, comme le précédent, en 1886, c'est celui des appareils Cowles le mieux étudié et qui a reçu l'application industrielle la plus importante.

Il est formé (fig. 102 et 103) d'une cuve en briques réfractaires, ayant généralement les dimensions : hauteur, 0,66 m. ; grand côté, 1,68 m. ; petit côté, 0,51 m.

Sur le bas d'une des faces se trouve un trou de coulée (p. 331, fig. 141).

Dans les deux parois latérales sont cimentés deux manchons en fonte, permettant le déplacement longitudinal des crayons de charbon servant d'électrodes.

Il y a neuf charbons par électrode ; leur diamètre est d'environ 6 centimètres ; leur longueur de 80 à 97 centimètres.

Ils sont portés par une masse en fer ou en cuivre, suivant l'alliage à

produire ; cette masse est munie d'un écrou où s'engage une vis, qui glisse dans le manchon de fonte.

Les premiers essais industriels de ce four furent effectués à Cleveland, où on disposait d'un courant de 50 volts et 1500 ampères (100 chevaux), la puissance motrice était fournie par une machine à vapeur.

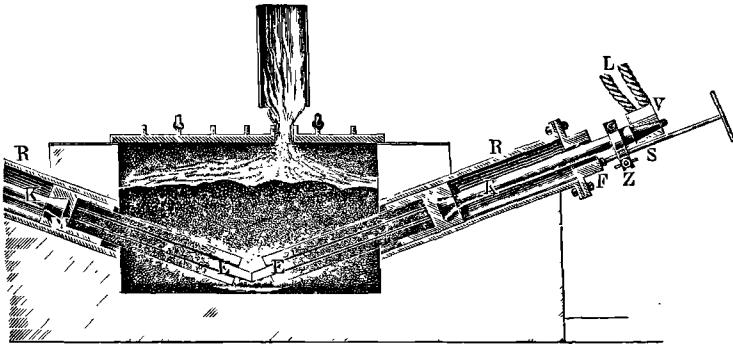


Fig. 103.

On essaya d'abord, sans succès, la réduction de l'alumine par le charbon dans le but de produire l'aluminium pur ; on réussit mieux en remplaçant le

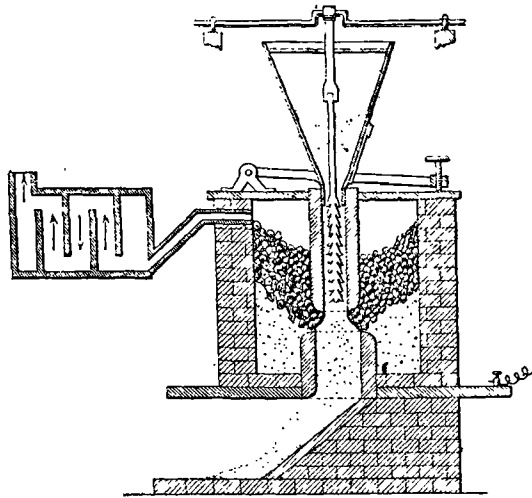


Fig. 104.

charbon par un métal tel que le fer ou le cuivre et on obtint des alliages de fer et de cuivre-aluminium.

Plus tard, Cowles frères s'installèrent à Lockport, où une chute d'eau faisait marcher une machine dynamo fournissant un courant de 300 ampères, 50 volts (200 chevaux) ; enfin, ces ingénieurs s'établirent à Milton et dispo-

sèrent d'une dynamo produisant un courant de 5000 ampères, 60 volts (400 chevaux).

Pour la production du ferro-aluminium, le mélange traité est formé de bauxite, de rognures de fer et de débris de charbon.

Pour le bronze-aluminium, le fer est remplacé par le cuivre, et la bauxite ; lorsque celle-ci est trop ferrugineuse, par de l'émeri ou du corindon.

La teneur en aluminium varie entre 5 p. 100 et 20 p. 100 dans le fer ; entre 18 p. 100 et 30 p. 100 dans le bronze-aluminium.

A Lockport, la dépense d'énergie électrique, par kilogramme d'aluminium produit était de 77 chevaux-heure ; ce qui faisait 13 grammes d'aluminium par cheval-heure, correspondant à 65 grammes d'alliage à 20 p. 100.

A. Milton, on ne dépensait plus que 40 chevaux-heure par kilogramme d'aluminium ; ce qui correspond à 25 grammes d'aluminium et 100 à 125 grammes d'alliages par cheval-heure.

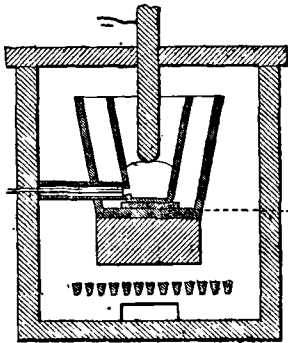


Fig. 105.

QUATRIÈME FOUR. — Cet appareil présente, comme nous le disions plus haut de grandes analogies avec le four Johnson ; la figure 94, que nous avons donnée en décrivant celui-ci, en montre tous les détails.

La figure 104 est une reproduction de la figure 94, avec adjonction d'une cheminée d'appel, précédée d'une chambre à chicanes.

FOURS APPLIQUÉS A L'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE SÈCHE

L'étude des fours appliqués à l'électro-métallurgie par voie sèche trouve naturellement sa place dans le chapitre où l'on traite plus spécialement de cette question ; nous n'en ferons ici qu'une simple énumération.

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE DE L'ALUMINIUM. Fours Deville, Héroult, Kiliani, Minet, Hall, Cowles, Borchers, Willson, Grabau Grætzl, Henderson, Schneller et Astfalck, Diehl, Douglas-Dixon, Farmer Gérard, Lecuyer.

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE DES MÉTAUX ALCALINS ET ALCALINO-TERRÉES. Fours Minet, Grabau, Borchers Becker et Vautin pour le sodium ; Troost pour le magnésium, Hiller et Guntz pour le lithium, Lebeau pour le glucinium.

PRODUCTION DU CARBURE DE CALCIUM. Fours Minet, Héroult, Borchers, Willson, Moissan, Chaplet, Bullier, usine de Spray, King, King et Wyatt, Regnoli, Pictet, Bertelus, Patin, Gin, et Leloux, etc.

APPLICATIONS DIVERSES

FOURS MIXTES MINET

Dans le cours de mes recherches sur l'électrolyse par fusion ignée, j'ai imaginé plusieurs types de fours, appropriés aux opérations à réaliser.

La plupart d'entre eux furent imaginés, en 1887, et appliqués à l'électro-métallurgie de l'aluminium; nous ne parlerons dans ce paragraphe que des appareils qui, en raison de leurs dispositions particulières, ont pris le nom de *Fours mixtes* et sont d'une application plus générale que les premiers.

PREMIER TYPE (1887). — Il est constitué d'un creuset en charbon qui reçoit la matière à traiter, et dans le fond duquel est ménagé un trou de coulée, par où s'échappent les produits de la réaction, de façon à assurer au four une marche continue.

Le creuset est disposé à l'intérieur d'un autre creuset en terre réfractaire ou garni extérieurement de matière réfractaire.

On peut se servir de deux électrodes orientées de manière que l'arc jaillisse au centre du creuset en charbon, et un peu au-dessus des matières à traiter; dans le cas le plus général c'est le creuset en charbon qui constitue l'anode, la cathode en charbon occupe alors la position indiquée figure 105.

L'appareil est d'abord chauffé, soit au moyen de combustibles brûlés sur une grille, soit au moyen de gaz provenant de gazogène ou dans certains cas, de *hauts fourneaux*; le chauffage est complété par le courant électrique, qui électrolyse en même temps les substances contenues dans le creuset, dès qu'elles sont à l'état de fusion, ou, si l'on a seulement affaire à un phénomène électro-thermique, n'agit que comme agent calorifique pour apporter aux matières traitées l'excédent de calories nécessaires à la réaction et que le foyer extérieur avait été impuissant à fournir.

Ce dispositif présente quelque avantage dans le cas où l'on ne dispose comme puissance mécanique que de machines à vapeur; il est clair en effet, que les calories fournies à la chambre de réaction par le combustible disposé autour du creuset, ou apporté par un gazogène et à plus forte raison un haut fourneau, coûteront moins cher que celles qu'apporte le courant; de ce fait une notable quantité d'énergie électrique se trouve économisée, ou la même quantité d'énergie entretiendra un plus grand nombre de fours.

Ajoutons que c'est en appliquant ce principe, que les pays miniers pourront lutter, sinon avec avantage, au moins à armes égales, avec ceux qui possèdent des forces naturelles, et sont privés de combustible; alors, il ne faudrait pas demander aux hauts fourneaux leur gaz pour réchauffer seulement les fours, mais aussi pour recuire les électrodes et actionner les machines électriques.

Lorsqu'on dispose de forces naturelles, une source de chaleur, indépendante du système électrique, ne constitue plus une économie.

L'emploi du four mixte pourra avoir néanmoins dans certains cas, son utilité; pour éviter par exemple, une trop grande perte de chaleur par rayonnement, lorsque l'intérieur de la chambre de réaction devra être porté à une haute température.

Dans le cours de la première description de ce four, j'indiquais aussi l'usage d'électrodes creuses en charbon, permettant d'introduire au centre du creuset, des gaz réducteurs où appropriés à la réaction, ou encore les matières elles-mêmes, soit en poudre, soit sous forme de rayon.

DEUXIÈME TYPE (1891).— Expérimenté au conservatoire des Arts et Métiers

dans quelques essais sur la fusion des métaux, de l'acier en particulier (fig. 106).

C'est un véritable four de laboratoire en ce sens qu'on peut rapidement en établir un semblable avec les matériaux qu'on trouve généralement dans les laboratoires ; briques, creusets réfractaires, creuset et électrodes en charbons ; supports d'électrodes articulés, permettant de donner aux électrodes

toutes les positions possibles. Parmi les matières réfractaires prévues, nous avons noté les plaques de magnésie, d'alumine et sous les indications de M. Gustave Tresca, la pierre de Courson que M. Moisson devait employer l'année suivante dans son four.

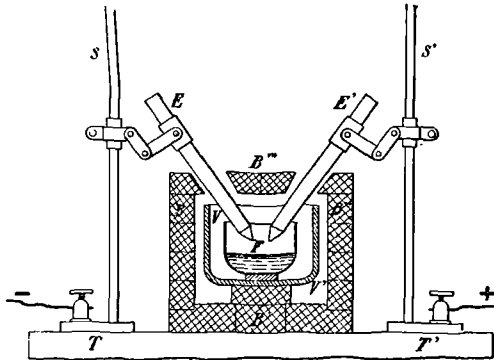


Fig. 106.

les, il a fait l'objet d'un brevet pris le 29 décembre 1899, sous le titre de *Four à triple utilisation de chaleur applicable à la métallurgie et à l'électro-métallurgie*. En voici la description *in extenso* :

Le four dont nous allons donner la description est basé sur l'utilisation simultanée de trois sources de chaleur : *les gaz des hauts fourneaux, en combustion ou non ; les gaz pauvres ou riches provenant de gazogènes ou d'usines à gaz, en combustion ; l'électricité sous la forme de courant traversant les matières traitées ou d'arcs voltaïques.*

Ce four a été imaginé dans le but de réduire au minimum les dépenses entraînées par le chauffage nécessaire à certaines opérations industrielles et particulièrement les opérations métallurgiques ; *conjugué avec les moteurs à gaz des hauts fourneaux, il assure l'application de la plupart des procédés électro-métallurgiques, par voie sèche dans des conditions économiques semblables à celles qu'on réalise dans l'emploi des forces naturelles.*

On sait que dans l'électro-métallurgie par voie sèche, l'électricité a deux fonctions : la première consistant à élever les matières à traiter à la température de la réaction et à les y maintenir ; la seconde à provoquer cette réaction, soit par l'électrolyse (électro-métallurgie de l'aluminium, du sodium, du lithium, du magnésium), soit par apport de calories (phénomènes électro-thermiques ; préparation des alliages et des carbures, borures, siliciures métalliques).

Les principales dépenses de cette industrie résultant de la force employée à faire mouvoir les machines électriques, l'application des forces naturelles à cet usage était tout indiquée comme étant plus économique que les machines à vapeur, ou les moteurs à gaz riches ou pauvres, *à égalité d'énergie dépensée.*

Examinons ce qui se passe dans le cas où l'on dispose comme force motrice,

TROISIÈME TYPE (1899). — Construit dans le but d'appliquer économiquement les procédés électro-métallurgiques dans les usines disposant de sources de chaleur industriel-

de moteurs alimentés par les gaz des hauts fourneaux et où cette force motrice est employée seulement pour fournir *sous forme de courant* l'appoint des calories nécessaires aux réactions, avec cette considération que la majeure partie des calories sera fournie par les gaz des hauts fourneaux, en combustion ou non.

Il arrivera que la dépense due au premier chauffage aussi bien que la dépense d'énergie électrique seront alors réduites au minimum, et il n'est pas téméraire de dire que l'électro-métallurgie ainsi comprise sera aussi économique que celle qui est basée sur l'emploi des forces naturelles où la dépense d'énergie électrique est maximum.

Ajoutons que suivant la température à obtenir on utilisera dans le four, une, deux ou les trois sources de chaleur.

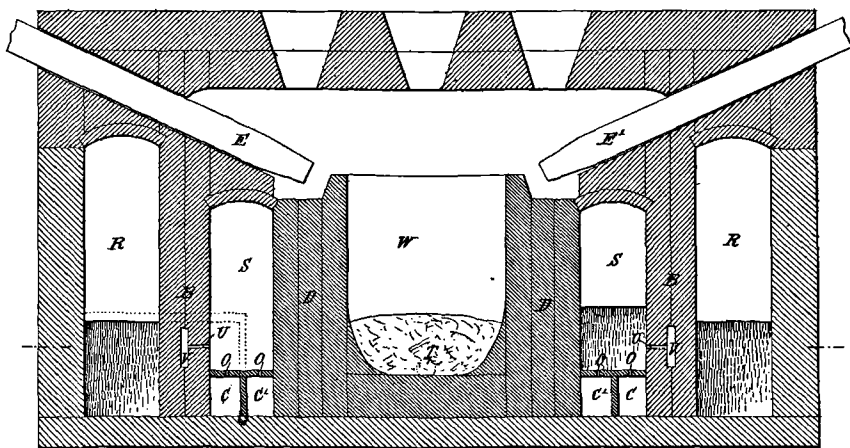


Fig. 107.

Description du four. — Le four se compose (fig. 107, coupe verticale longitudinale, et fig. 2, coupe horizontale longitudinale) d'une chambre centrale de réaction VV munie d'un trou de coulée T, et séparée des chambres de chauffe SS SS par des cloisons DDD, dont la nature varie avec les réactions et les produits de ces réactions; les chambres de chauffe SS SS reçoivent par les orifices OO OO, soit les gaz des hauts fourneaux des carneaux CC, soit du gaz riche ou pauvre des carneaux C' C' provenant d'un gazogène ou d'une usine à gaz, qui viennent s'y brûler; elles sont séparées des chambres à réchauffer RR RR, par des cloisons BB BB en terre réfractaire dans lesquelles sont ménagés des canaux U débouchant dans les chambres de combustion SS par des trous d'air V, les chambres à réchauffer RR RR sont traversées par les gaz des hauts fourneaux dont une partie s'engage dans le carneau CC qui est muni d'un registre X destiné à régler la quantité de gaz qui doit passer dans ce carneau. Cette partie vient se brûler en SS SS; la majeure partie du gaz des hauts fourneaux sortant intacte de RR peut être employée aux usages courants ou à l'alimentation de moteurs à gaz.

Le courant électrique est amené par les électrodes EE E' E' qui, suivant les différents cas, prennent les positions représentées figures 108, 109 et suivantes.

Températures jusqu'à 500°. — Quelques procédés métallurgiques, comme le recuit de certains métaux, ne demandent pas une température supérieure à 500°; dans ces exemples le four n'est alimenté que par les gaz des hauts fourneaux *sans combustion*, traversant les chambres RR RR et SS SS.

Températures de 500° à 900°. — Atteintes dans la cuisson des électrodes en charbon tendre, pour électrolyse par fusion ignée. Les chambres RR RR sont traversées par les gaz des hauts fourneaux sans combustion, dont une partie traversant les carneaux CC, vient se brûler en SS SS.

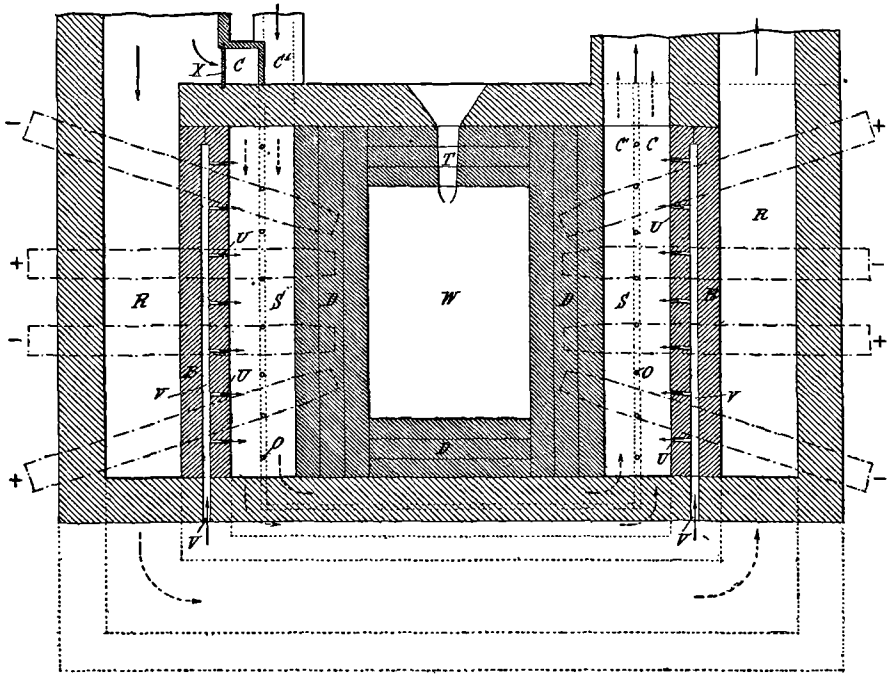


Fig. 108.

Les gaz sortant de RR RR peuvent être utilisés aux usages courants, ou à l'alimentation des moteurs à gaz. Certains procédés d'électrolyse par fusion ignée s'opérant à ces températures, le courant électrique qui traverse le four ne servira que d'agent de décomposition, la chaleur étant tout entière fournie par les autres sources.

Températures de 900° à 1500°. — Nécessaires au recuit de certains métaux, à la formation de certains alliages et à la cuisson des électrodes de charbon dur (destinées aux réactions électro-thermiques, telles que celles qui servent de bases à la préparation des carbures, borures, siliciures).

Les chambres à réchauffer RR RR sont traversées par les gaz des hauts fourneaux sans combustion. Dans les chambres SS SS sont brûlés une partie des gaz des hauts fourneaux venant des carneaux CC, et du gaz riche

ou pauvre, suivant la température à obtenir, provenant d'un gazogène ou d'une usine à gaz et traversant les carnaux C¹ C¹.

On peut faire également affluer les gaz des hauts fourneaux, au centre même de la cuve à réaction VV et se servir de leur faculté réductrice, ou les brûler immédiatement au-dessus des matières traitées. Également dans ces limites de températures le courant électrique employé pour l'électrolyse ne sert que d'agent de décomposition.

Températures de 1500° à 3500°. — Nécessaires pour la formation de certains alliages, et composés tels que les carbures, borures, siliciures métalliques (phénomènes électro-thermiques).

Mêmes dispositions que précédemment avec lesquelles on atteint à 1500°; l'appoint des calories nécessaires pour avoir des températures de 1500° à 3500° est donné par l'électricité et le courant amené par les électrodes EE' E' E' disposées différemment suivant les réactions et la nature des produits. A ces températures, le courant électrique appliqué à l'électrolyse sert tout à la fois d'agent de décomposition et d'agent calorifique.

Dispositions des électrodes. — La disposition des électrodes varie avec la nature des réactions et le degré de pureté que doivent avoir les produits; dans le cas où ceux-ci devront être exempts de carbone, les électrodes sont disposées comme l'indiquent les figures 107 et 108, c'est-à-dire que les arcs jaillissent au-dessus et au centre des parois DD DD de la cuve centrale.

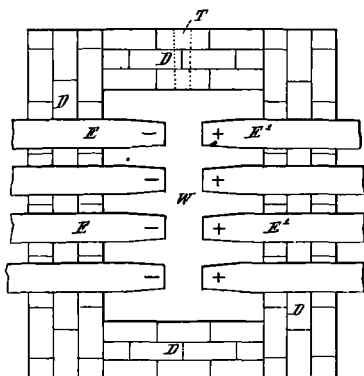


Fig. 109.

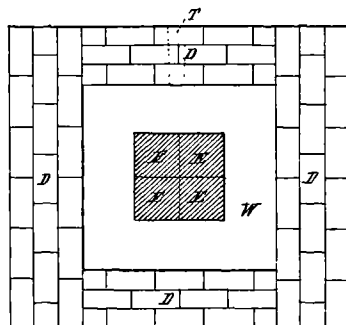


Fig. 110.

Si les produits, peuvent supporter quelques proportions de carbone telles que celles qui pourraient provenir de la désagrégation des électrodes près de l'arc, on pourra adopter la disposition, figure 109.

Enfin si le produit peut absorber sans dommage une quantité quelconque de carbone, c'est le dispositif figures 110 et 111 qu'on adoptera; les électrodes en charbon constitueront un des pôles et seront placées verticalement au centre de la cuve VV, un peu au-dessus des matières à traiter, le produit obtenu constituant l'autre pôle (le négatif de préférence).

Les électrodes sont protégées contre l'attaque des gaz chauds par des gaines en terre réfractaire, elles peuvent être pleines ou creuses; dans ce

dernier cas servir de canal d'introduction des matières à traiter ou de gaz réducteurs, combustibles ou comburants qui viendront aider à la réaction ; les gaz réducteurs ou combustibles pouvant être les gaz des hauts fourneaux.

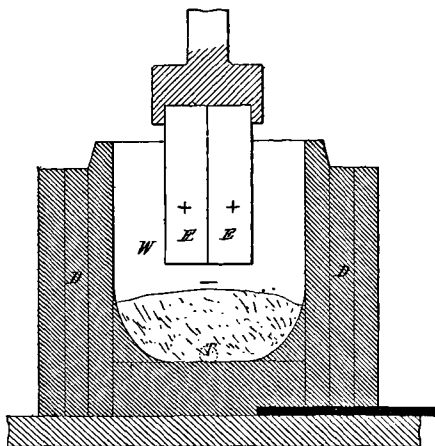


Fig. 111.

Composition des parois de la cuve VV. — La nature de ces parois change avec les matières à traiter et les produits à obtenir ; dans les méthodes basées sur l'électrolyse par fusion ignée (électro-métallurgie de l'aluminium, magnésium, sodium, lithium) comme aussi dans certains procédés électro-thermiques (production des carbures métalliques), elles sont composées de briques de charbon aggloméré ; dans les méthodes où les produits ne peuvent contenir de carbone, elles sont à base de chaux, magnésie ou alumine.

RÉSUMÉ. — En résumé, je revendiquais comme mon invention et ma propriété exclusive :

1° Un four disposé de façon à pouvoir utiliser à la fois ou séparément trois sources de calories : les gaz des hauts fourneaux en combustion ou non, soit pour chauffer directement, soit pour éviter le refroidissement du four ; les gaz pauvres ou riches provenant de gazogènes ou d'usines à gaz, en combustion ; l'électricité sous la forme de courant ou d'arc voltaïque.

2° Les électrodes représentées figures 1 et 2, disposées immédiatement au-dessus des parois DD de la cuve dont les rebords isolent complètement de l'arc et des électrodes les matières à traiter afin d'éviter toute incorporation de carbone dans certains produits qui en doivent être exempts (fer, acier, ferro-chrome, ferro-nickel).

FOUR MENGES

Cet appareil imaginé en 1886 ressemble, assez exactement, à une lampe à arc, dont l'électrode inférieure fixe serait adaptée au fond d'un creuset, conducteur de l'électricité (fig. 112).

L'électrode supérieure passé à travers le couvert du creuset et se trouve maintenue, mécaniquement, à une distance convenable de la première.

Cette électrode est formée d'un mélange de charbon, bon conducteur de l'électricité et de l'oxyde à réduire.

Tout l'appareil peut être suspendu dans un vase complètement clos, où l'on peut opérer la fusion sous pression.

Le four Menges était destiné à la fusion et à la réduction des minerais.

FOUR KLEINER-FIERTZ

Décrit en 1886, ce four avait la même destination générale que le four Menges et était disposé plus particulièrement pour fondre et réduire la *cryolithe* (fluorure double d'aluminium et de sodium, $Al^2F^6, 6NaF$).

Les électrodes plongent dans un réservoir rempli de cryolithe et revêtu de bouxite et d'argile (fig. 113 et 114).

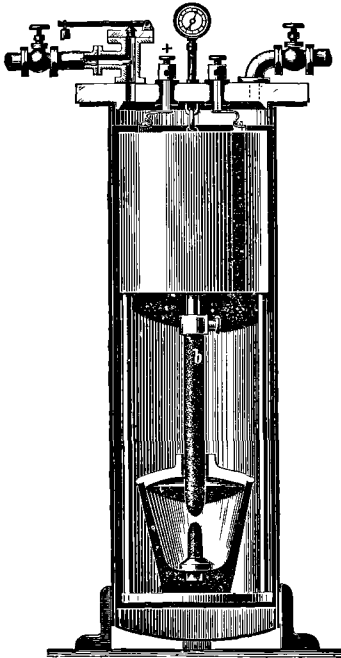


Fig. 112.

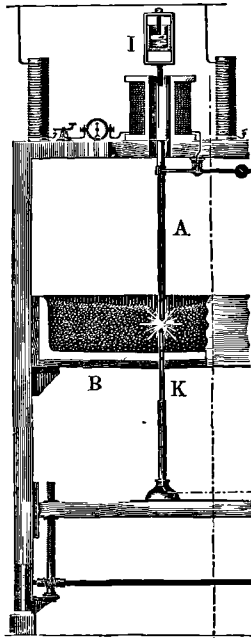


Fig. 113.

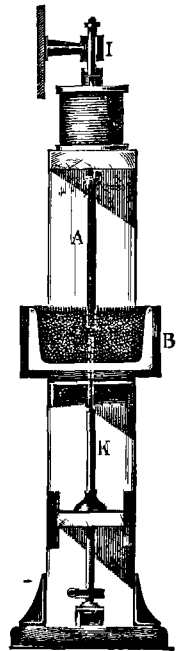


Fig. 114.

Elles sont mobiles; mais l'électrode inférieure ne se meut qu'à la main, tandis que la position de l'électrode supérieure est réglé automatiquement par un levier et un solénoïde.

Les mouvements du levier sont limités et enrayés par un piston adapté au sommet de l'appareil et plongeant dans un liquide.

Le four Klein-Fiertz n'a reçu qu'un commencement d'application; il est du reste d'un rendement peu économique.

FOURS ROGERSON STATTER ET STEVENSON

Imaginé en 1886, ces fours sont basés sur un principe très particulier: l'application des attractions et des répulsions magnétiques, de façon à modi-

fier le cheminement de l'arc voltaïque, lorsque ce dernier est employé pour produire la chaleur.

L'attraction ou la répulsion est produite au moyen d'un aimant, d'un électro-aimant et d'un solénoïde.

Les épanouissements polaires sont mobiles, pour permettre de faire varier l'entre-fer.

FOUR READMANN

Appliqué en 1886, à la fabrication du phosphore, cet appareil rappelle, comme disposition générale, le four Cowles de 1886.

Il est formé d'une cuve de forme parallépipédique bâtie en briques réfractaires; la chambre de chauffe reçoit deux électrodes qui se terminent au-dessus ou dans le voisinage de la matière d'où le phosphore doit être extrait.

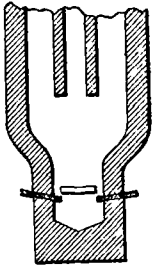


Fig. 115.

FOUR ROULEAUX

Cet appareil a été présenté par l'auteur, en 1888, comme un cubilot électrique.

Il se compose d'une maçonnerie circulaire (fig. 115), divisée en trois compartiments vers la partie supérieure.

Ces trois compartiments débouchent dans une chambre de chauffe commune, dans laquelle se trouvent plusieurs groupes d'électrodes.

Des tuyères permettent de chauffer la matière avant son arrivée dans la zone d'action de l'arc voltaïque jaillissant entre les électrodes.

FOUR CROMPTON

Cette appareil, construit pour la première fois en 1888, entre dans la catégorie des *fours mixtes*; rappelle comme disposition générale le troisième four de Cowles, et comme principe le four mixte Mintz.

Les matières à traiter sont portées préalablement à une température convenable, au moyen de brûleurs à gaz *a, a, a, a* (fig. 116).

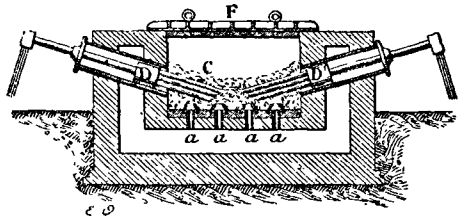


Fig. 116.

On fait ensuite agir le courant électrique, *D* et *D'* sont les électrodes, constituées par des faisceaux de charbons montés dans un même port-charbon.

FOUR THOMAS PARKER (1889)

Dans ce four, représenté figure 117, le chauffage est obtenu par des séries d'électrodes placées, vers le fond, en regard les unes des autres.

Au commencement de l'opération, les électrodes sont mises en contact, et les matières à traiter, introduites dans la chambre de réaction.

Les électrodes sont écartées ensuite, puis rapprochées au fur et à mesure de leur usure.

FOUR DE LAVAL

Cet appareil est surtout appliqué à la fusion des métaux.

La méthode consiste à produire la chaleur nécessaire pour la fusion, en faisant passer le courant à travers une couche de matière fondue de faible conductibilité.

Le courant employé est alternatif; on évite ainsi les phénomènes d'électrolyse.

Deux dispositions sont employées suivant que le métal est plus ou moins dense que l'électrolyte.

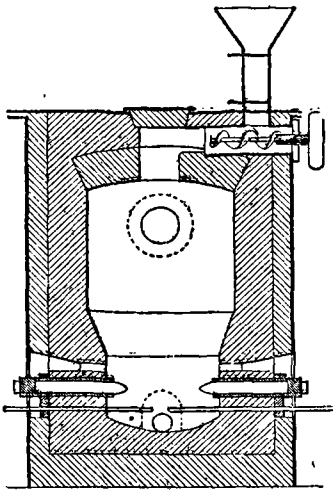


Fig. 117.

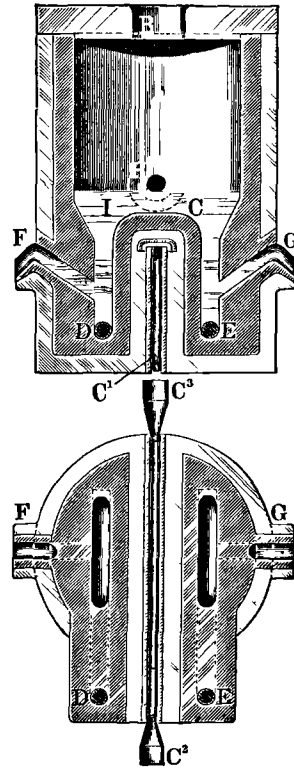


Fig. 118 et 119.

Les figures 118 et 119 représentent l'appareil appliqué au premier cas.

La capacité inférieure du four est divisée vers la base par un pont en matières réfractaires.

Les électrodes occupent la partie inférieure du four, et le circuit se ferme par l'électrolyte, en passant par-dessus l'autel.

Le métal à fondre est introduit par une ouverture ménagée vers la partie supérieure du four, et s'écoule par les trous de coulée.

L'électrolyte en excès se déverse par un trop-plein.

FOURS BORCHERS

Borchers a imaginé un grand nombre de fours, qu'il a appliqués, les uns à la réduction des oxydes et à la préparation des carbures métalliques par le procédé électro-thermique, les autres à la préparation et à l'affinage de certains métaux par la méthode électrolytique ; nous ne décrivons ici que ceux d'entre ces fours qui revêtent plutôt un caractère général, tels que les fours employés dans la réduction des oxydes et la préparation des carbures.

FOURS ÉLECTRIQUES POUR LA PRÉPARATION DES CARBURES ALCALINO-TERREUX. — En 1880, Borchers réussit à réduire par le carbone, chauffé au moyen de l'électricité tous les oxydes métalliques regardés jusqu'alors comme irréductibles ; en employant un excès de charbon, il produisait des résidus riches en carbone, dont il ne chercha pas à établir la véritable constitution, préoccupé qu'il était d'obtenir des métaux purs ; ces résidus n'étaient autre chose qu'un mélange de *carbures métalliques* et de charbon.

1^{er} Four. — Dans ses premières expériences, le savant allemand se servit d'un appareil, disposé pour recevoir des courants de 12 volts et 120 ampères (2 chevaux) et dont les détails sont représentés (fig. 120).

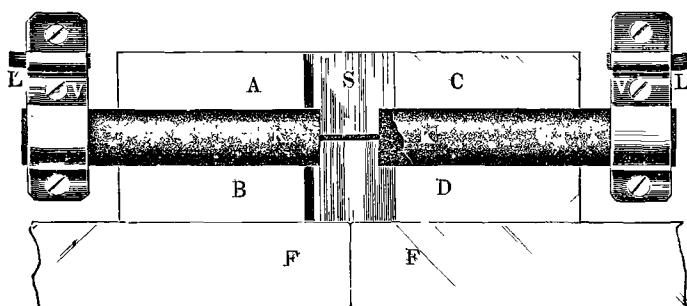


Fig. 120

On l'établissait avec quelques briques réfractaires et des baguettes de charbon.

Entre les baguettes de charbon *K*, d'un diamètre de 40 millimètres, est placée une autre baguette *k*, de même matière et n'ayant que 4 millimètres de diamètre et 40 millimètres de longueur.

On remplit la cavité produite autour de la petite baguette *k*, avec le mélange d'oxyde (dans le cas particulier, la chaux) et de carbone, et l'on fait passer le courant.

Au bout de quelques minutes, toute la masse qui se trouve entre les baguettes *k*, *k* est transformée en carbure.

2^e Four. — Le dispositif précédent peut être établi sur une plus grande échelle ; les figures 121 et 122 représentent, en coupes longitudinale et trans-

LES FOURS ÉLECTRIQUES

versale, un four disposé pour recevoir un courant de 24 volts, 610 ampères (24 chevaux).

Les grosses baguettes de charbon du premier four sont remplacées par des plaques de charbon KK, et entre celles-ci sont disposées trois petites

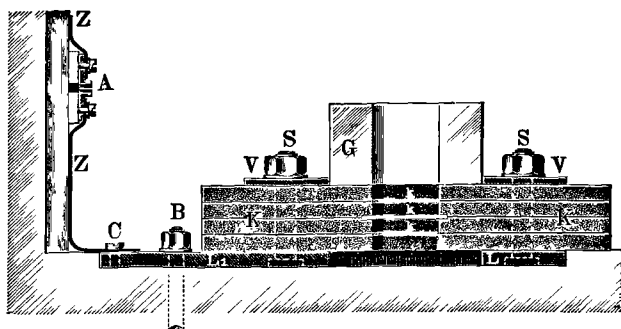


Fig. 121.

baguettes de charbon *k k k*, de 4 millimètres de diamètre et 80 millimètres de longueur.

Dans ces deux fours, la chaleur n'est pas développée par le courant sous la forme d'un arc, mais par son passage à travers la résistance que lui opposent les petites baguettes.

FOURS ÉLECTRIQUES POUR LA RÉDUCTION DES OXYDES MÉTALLIQUES PAR LE CHARBON. — Borchers imagina plusieurs dispositifs pour la réduction des oxydes métalliques par le charbon en vue d'obtenir des alliages ou des métaux purs.

1^{er} Four. — Appliqué à l'électro-metallurgie de l'aluminium. Entre deux grosses, baguettes de charbon *K* de 25 à 30 millimètres de diamètre, on fixe un mince crayon de charbon *w* de 3 millimètres de diamètre et de 45 millimètres de longueur (fig. 123).

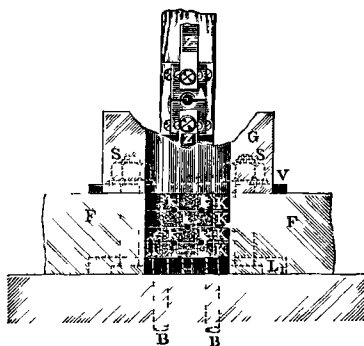


Fig. 122.

Ce crayon est placé dans l'axe d'une petite cartouche en papier *P* de 40 millimètres environ de longueur remplie d'un mélange intime *M* d'alumine et de charbon.

Après avoir bien recouvert la cartouche de poudre de charbon grossière, on établit un courant de 35 à 40 ampères, qu'on interrompt au bout de trois à quatre minutes.

Après refroidissement, on trouve le crayon de charbon *w*, entouré d'une masse constituée d'aluminium chargé de carbure.

En ajoutant au mélange précédent du cuivre ou de l'oxyde de cuivre, au

lieu de métal plus ou moins carburé, on obtient un alliage de cupro-aluminium.

L'intensité du courant indiquée plus haut, correspond à une densité de courant de 5 à 6 ampères par millimètre de section, à l'intérieur de la baguette *w*; si l'on porte la densité à 10 ampères, on arrive à fondre les métaux les plus réfractaires.

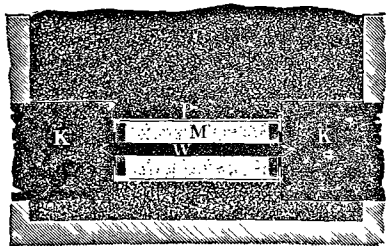


Fig. 123.

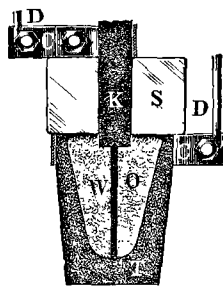


Fig. 124.

La force électromotrice du courant correspondant à la densité de 5 à 6 ampères, dans un crayon de 45 millimètres de diamètre, est de 10 à 17 volts.

2° Four. — La figure 124 représente une des formes les plus simples des types imaginés par Borchers ;

Le creuset en graphite T contient le mélange O d'oxyde et de charbon à chauffer et constitue une des électrodes, l'autre étant formée par une grosse baguette de charbon K ; entre les deux est intercalée la mince baguette de charbon *w* ; le creuset est recouvert d'une brique réfractaire.

3° Four. — Deux formes d'appareils industriels sont représentées par les trois figures qui suivent.

Dans la première (fig. 125 et 126), on dispose une plaque F, munie d'une joue B fixée sur elle ou venue de fonte d'une seule pièce avec elle et d'une

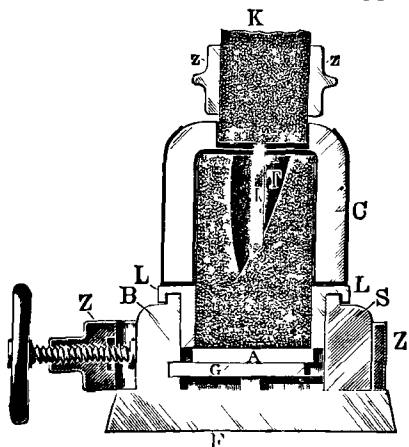


Fig. 125.

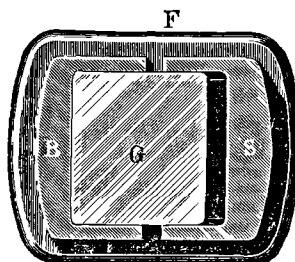


Fig. 126.

deuxième joue mobile S, qui par l'intermédiaire du cercle de fer Z peut, à l'aide d'une vis, ou d'un ressort, être rapprochée de B.

Dans les deux joues se trouve une rainure destinée à recevoir la petite plaque de fer G ; cet arrangement a pour but d'abord de supporter le creuset T et ensuite de guider la joue S lorsqu'on l'attire vers B.

Lorsque cela est nécessaire, c'est-à-dire lorsque le creuset n'est pas assez surélevé, on place sous celui-ci une plaque en terre réfractaire ou en amiante.

Les autres parties de l'appareil, l'enveloppe réfractaire C, les baguettes de charbon K et k, ainsi que le support Z, correspondant exactement à celles de l'appareil précédemment décrit.

La figure 127 reproduit un autre support à creuset, qui permet d'y fixer des vases de différents diamètres.

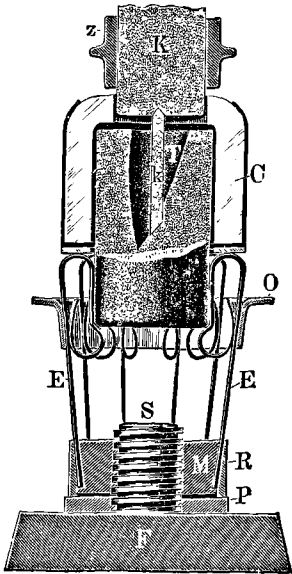


Fig. 127.

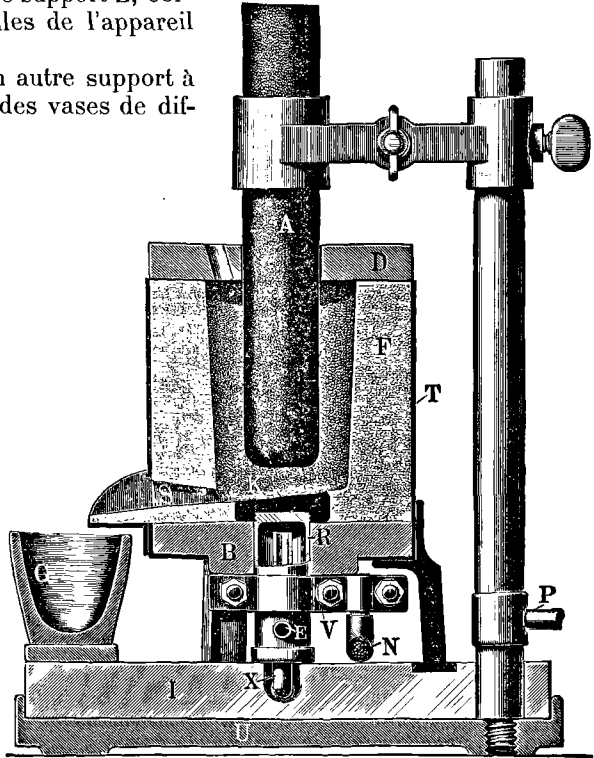


Fig. 128.

FOUR APPLIQUÉ A L'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE BASÉE SUR LES RÉACTIONS ÉLECTROLYTIQUES. — Employé particulièrement dans l'électro-métallurgie de l'aluminium. Un creuset de fer T (fig. 128) avec fond en briques réfractaires B, est munie intérieurement d'un revêtement F en alumine ou en une autre combinaison d'aluminium très difficilement fusible. Dans le revêtement du fond est placé une plaque d'acier K dans laquelle est vissé le tube en cuivre R ; ce tube peut être refroidi au moyen d'eau, ou d'une autre manière. Un ajutage plus étroit amène l'eau froide ; l'eau chaude s'écoule par le tube X, pénétrant dans le tube R, jusqu'à une faible distance de son extrémité supérieure. En même temps le tube R et la plaque d'acier K, fonctionnant comme cathode au début de l'opération, sont mis en communication, par la pince V et le câble N, avec le générateur du courant.

La grosse baguette de charbon A sert d'anode.

Elle est maintenue au moyen de pince en fer et d'une tige de fer vissée dans la plaque de fer U. Une tige de cuivre P, qui est fixée à l'aide d'un manchon en cuivre à la tige de fer mentionnée, sert pour conduire le courant.

Pendant le travail, le métal qui se rassemble au fond du creuset est évacué de temps en temps par un trou de coulée S et reçu dans la lingotière G, tandis que le gaz qui se dégage de l'anode s'échappe par les ouvertures du couvercle D, qui servent en même temps pour ajouter de nouvelles charges de matières à traiter. Le creuset T est isolé de P au moyen d'un plaque de pierre ordinaire ou en matière réfractaire I.

Le revêtement F résiste bien, malgré sa solubilité dans la masse fondue, par suite de l'action réfrigérante de l'air entourant les parois du vase. Dans des expériences de longue durée, avec des densités de courants élevées, on peut appliquer sur la paroi extérieure, ou placer dans le revêtement, des corps réfrigérants.

On peut se procurer chez le successeur de E. Leybold à Cologne, des appareils construits par Borchers et convenables pour des expériences où on utilise des courants de 120 à 200 ampères et de 5 à 12 volts.

Ce dernier type de four nous paraît particulièrement bien étudié; toutefois, il est juste de faire ressortir qu'il est venu après les cuves-cathodes d'Héroult et de Minet dans lesquelles on a pu utiliser pour l'aluminium des courants de 6000 ampères, 8 volts, 65 chevaux, et pour la carbure de calcium des courants de 6000 ampères, 32 volts, 260 chevaux.

Borchers a imaginé d'autres types de four que nous aurons l'occasion de décrire.

FOURS MOISSAN

Dans le cours de ces recherches aux hautes températures, M. Moissan créa plusieurs types de four appropriés à ses expériences.

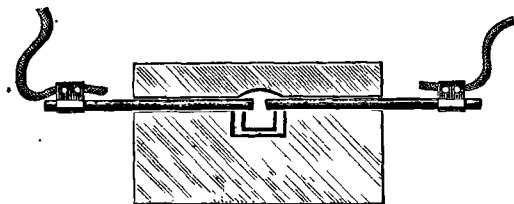


Fig. 129.

FOUR ÉLECTRIQUE EN CHAUX VIVE. — C'est le premier modèle de four électrique, qui fut présenté à l'Académie des sciences en décembre 1891; il était en chaux vive; il se composait de deux briques de chaux bien dressées l'une sur l'autre (fig. 129).

La brique inférieure porte une rainure longitudinale qui reçoit les deux électrodes, et au milieu se trouve une petite cavité servant de creuset.

Cette cavité peut être plus ou moins profonde et contient une couche de quelques centimètres des substances sur lesquelles on doit porter l'action calorifique de l'arc.

On peut aussi y installer un petit creuset de charbon renfermant la matière qui doit être chauffée.

La brique supérieure est légèrement creusée dans la partie qui se trouve au-dessus de l'arc.

Comme la puissance calorifique du courant ne tarde pas à fondre la surface de la chaux et à lui donner par cela même un beau poli, dans ces conditions, le couvercle constitue un dôme qui réfléchit toute la chaleur sur la petite cavité qui contient le creuset.

Les électrodes sont rendues facilement mobiles, au moyen de deux supports que l'on déplace, ou mieux, de deux glissières qui se meuvent sur un madrier (fig. 130).

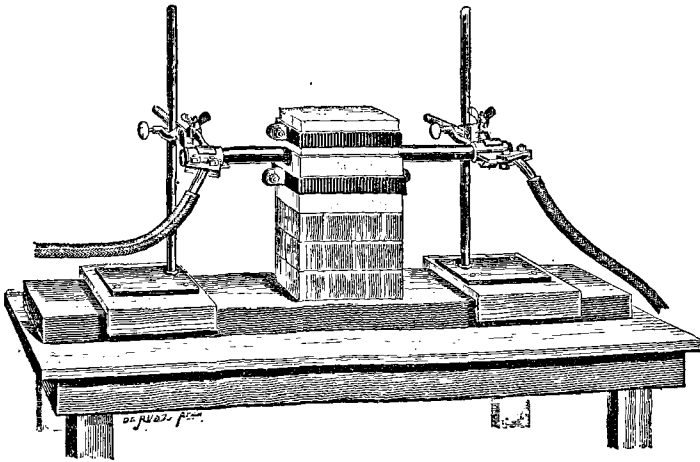


Fig. 130.

Ce four rappelle la disposition, adoptée par Siemens et par Louis Clerc, avec cette particularité, par rapport au four Clerc en particulier, que dans le four Moissan l'arc se rouve en vase clos.

Applications générales. — Il a été le point de départ d'autres appareils avec lesquels M. Moissan a réalisé des expériences du plus haut intérêt scientifique, telles que : la production de variétés de charbon possédant une densité de 3,5, du diamant noir et du diamant transparent ; l'étude de la manière dont se comportent à leur température de fusion, le bore et le carbone, à la pression ordinaire ou à fortes pressions ; la transformation du charbon, en quelque état qu'il se trouve, en graphite, expérience réalisée aussi par Charles Street ; les recherches physiques sur la fusion et la volatilisation de quelques corps simples ou composés ; la production des carbures, borures et siliciures métalliques, etc.

Tous ces travaux ont fait l'objet, depuis 1892, de nombreuses communications à l'Académie des sciences ; en même temps qu'ils apportaient la clarté dans l'interprétation de phénomènes mal définis, ils ouvraient une voie nouvelle aux investigations scientifiques dans laquelle s'engagèrent rapidement de nombreux expérimentateurs.

Caractéristiques du four Moissan. — Suivant ce physicien, ce four électrique présente deux caractéristiques ; l'une touchant le principe même des réactions qui y sont provoquées, l'autre certains détails de construction, et M. Moissan fait remarquer que l'action électrique du courant s'y trouve pour la première fois séparée de son action calorifique et la matière à chauffer hors de tout contact avec l'arc voltaïque, c'est-à-dire de la vapeur de carbone.

Disons que ces conditions suivies par M. Moissan, dans un appareil de laboratoire, avaient été déjà réalisées dans des appareils d'études¹ et dans des fours industriels.

Le but de M. Moissan, au début de ces expériences, était surtout, ainsi qu'il le dit lui-même, de trouver un modèle de four électrique de laboratoire qui pût se prêter à des études méthodiques et générales ; et l'on peut dire que, dans ce sens, ses recherches furent couronnées de succès.

Electrodes. — Les électrodes étaient formées par des cylindres de charbon aussi exempts que possible de matières minérales.

Elles étaient façonnées avec du charbon de cornue réduit en poudre et choisi dans le dôme de la cornue.

Pour les petits fours en chaux vive, on employait des électrodes de 20 centimètres de longueur, et 12 millimètres de diamètre ; avec des courants de 120 ampères et de 50 volts, on prenait des cylindres de 40 centimètres de longueur et de 16 à 18 millimètres de diamètre ; lorsqu'on marchait avec une machine de 40 à 45 chevaux, on se servait d'électrodes de 40 centimètres de longueur, et de 27 millimètres de diamètre.

Creusets. — Pendant la première période de ses recherches, M. Moissan a employé des creusets en charbon de cornue qui étaient faits au four et en un seul morceau ; leur forme était cylindrique.

Avec des machines de 4 à 8 chevaux, les creusets avaient un diamètre extérieur de 3 centimètres, et un diamètre intérieur de 2 centimètres ; leur hauteur était de 4 centimètres.

Ils portaient deux encoches placées aux extrémités d'un même diamètre, assez grande pour laisser passer avec facilité les électrodes, sans les toucher.

Ces creusets, en charbon de cornue, ayant l'inconvénient de se gonfler beaucoup lorsqu'ils se transforment en graphite sous l'action calorifique du courant, M. Moissan se servit ensuite de creusets en charbon aggloméré, faits au moule, par compression et d'une seule pièce, qui conservaient leur forme sous l'action des températures les plus élevées.

Il est utile de maintenir un espace annulaire vide autour du creuset, de façon que les rayons calorifiques réfléchis par le dôme puissent l'envelopper complètement.

Il ne faut pas oublier non plus, dit M. Moissan, que la chaux est facilement réduite à ces hautes températures par le carbone, pour fournir un carbure de calcium.

Lorsqu'on veut chauffer un creuset dans ce four à chaux, il faut avoir soin

¹ Recherches de M. Minet en 1887 et 1888, à Paris et à Creil ; en 1891, au laboratoire des arts et métiers.

de tasser une couche de magnésie au fond de la cavité du four. La magnésie est en effet le seul oxyde irréductible par le charbon,

Dans certaines expériences sur l'électro-thermie effectuées en 1891 au laboratoire des arts et métiers, nous nous sommes aussi servis de creusets en charbon, que nous disposions dans l'intérieur d'autres creusets en terre réfractaire, et nous prenions aussi la précaution de placer au fond de ceux-ci et dans l'espace annulaire compris entre les deux creusets divers oxydes difficilement réductibles, et plus particulièrement de l'alumine.

Nous employions également des électrodes mobiles, fixées à des appareils aux moyens desquels on pouvait donner toutes les positions, et indépendantes, *électriquement parlant*, des matières à chauffer.

Conduite de l'expérience. — M. Moissan donne comme exemple, l'expérience qui démontre la volatilisation de la chaux vive.

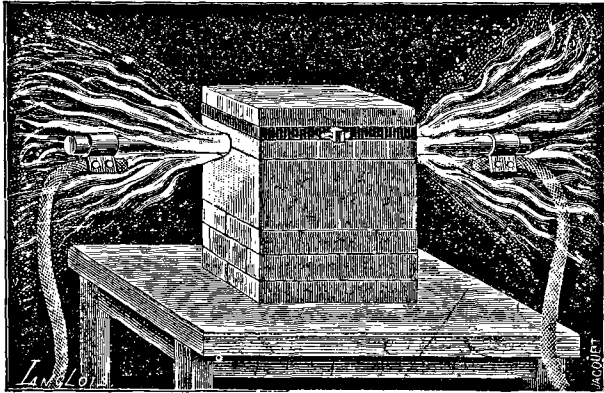


Fig. 131.

Au commencement, l'arc, même avec des courants intenses, n'atteint pas 1 centimètre, tandis qu'à la fin, il possède, en général, une longueur de 2 à 2,5 cm., et même si le four est rempli d'une vapeur métallique bonne conductrice (aluminium par exemple) on obtient un écartement de 5 à 6 centimètres.

Avec un courant de 360 ampères et 70 volts, après trois à quatre minutes, les électrodes ne tardent pas à rougir ; puis des flammes éclatantes, de 40 à 50 centimètres de longueur jaillissent avec force par les ouvertures qui donnent passage aux électrodes de chaque côté du four (fig. 131).

Les flammes sont surmontées de torrents de fumées blanches ; elles sont produites par la volatilisation de la chaux et il est facile de les condenser en partie sur un corps froid.

Ces vapeurs se répandent dans l'atmosphère et restent plusieurs heures en suspension.

Ceux qui ont vu fonctionner la lampe soleil de Clerc, se rappellent des phénomènes du même genre.

Avec un courant de 400 ampères et 80 volts, l'expérience se réalise en

cing à six minutes ; sous l'action d'un courant de 800 ampères et de 110 volts, on peut volatiliser en cinq minutes plus de 100 grammes d'oxyde de calcium.

FOUR ÉLECTRIQUE EN CARBONATE DE CHAUX POUR CREUSETS. — M. Moissan, fait remarquer, qu'on peut remplacer, ainsi que l'avaient indiqué Deville et Debray à propos de leurs grandes fusions de platine, la chaux vive par un bloc de pierre de Courson ou de tout autre calcaire naturel contenant peu de silicium.

Disposition du four. — On donne à la pierre la forme d'un parallélépipède régulier dont la grandeur variera avec l'intensité du courant.

Voici les dimensions de deux briques qui constituent un four, dimensions variant naturellement avec l'énergie électrique appliquée.

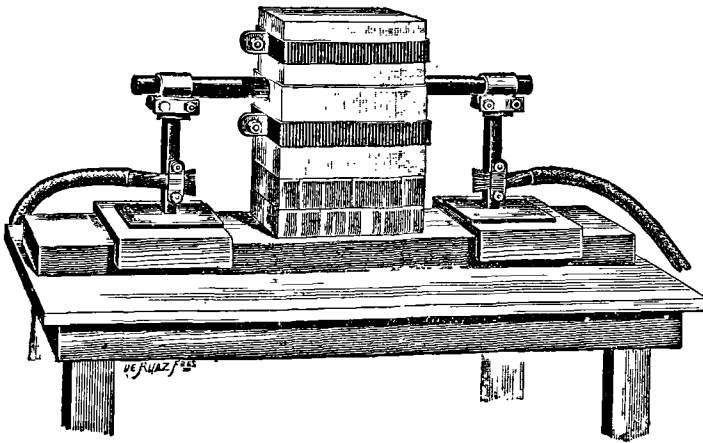


Fig. 132.

Avec une machine de 4 chevaux : brique inférieure, hauteur 10 centimètres, longueur 18 centimètres, largeur 15 ; brique supérieure, même surface avec une épaisseur de 8 à 10 centimètres.

Avec une machine de 45 chevaux : brique inférieure, hauteur 15 centimètres, largeur 20, longueur 30 centimètres ; couvercle, même surface, hauteur 11 centimètres.

Avec une machine de 100 chevaux : brique inférieure, hauteur 35 centimètres, largeur 30 centimètres ; couvercle, même surface, hauteur 15 centimètres.

On ménage au centre du four une cavité un peu plus grande que le creuset qu'elle doit recevoir ; celui-ci est toujours placé sur un lit de magnésie, de façon à éviter la formation du carbure de calcium qui, en peu d'instants, le mettrait hors d'usage.

La figure 132 reproduit une vue d'ensemble d'un four électrique de ce genre, avec support, pour courants de 110 volts et 1000 ampères, 147 chevaux électriques.

Electrodes. — Les diamètres des électrodes varient naturellement avec la puissance du courant ; lorsqu'on dépasse 100 chevaux, on emploie des cylindres de charbon qui ont 50 centimètres de longueur et 4 centimètres de diamètre ; pour une puissance de 200 à 300 chevaux, M. Moissan utilisait des électrodes de 5 centimètres de diamètre.

Creusets. — Pour une machine de 45 chevaux, les creusets ont 6 centimètres de diamètre intérieur et 3 centimètres d'échancrure pour laisser passer les électrodes ; pour un courant de 800 ampères, 110 volts, 140 chevaux, le diamètre intérieur des creusets est de 7,5 centimètres, le diamètre extérieur 9 centimètres et la hauteur de 10 centimètres sans échancrures.

Dans ces derniers creusets, M. Moissan a pu préparer en cinq à six minutes, de 300 à 400 grammes d'uranium ou de tungstène fondu.

On emploie aussi des creusets en magnésie de mêmes dimensions.

Emploi de plaques alternées de charbon et de magnésie. — Avec des courants de grandes puissances telles que de 1 200 à 2 000 ampères, 100 à 120 volts, 160 à 300 chevaux utiles, les fours en chaux, à petite cavité, sont rapidement hors d'usage.

Il convient alors de creuser au milieu de la pierre, une cavité assez grande qui présente aussi la forme d'un parallépipède, et qui contient des plaques alternées de 1 centimètre d'épaisseur, d'abord de magnésie et ensuite de charbon.

Préparation de la magnésie. — M. Moissan donne des indications précieuses pour préparer la magnésie destinée à être employée sous forme de plaques ou de creusets ; nous les reproduisons textuellement ici, étant donné leur intérêt.

La magnésie est débarrassée d'abord des petites impuretés qu'elle pourrait contenir et qui abaisse considérablement son point de fusion calcinant.

On obtient cette purification en chauffant pendant plusieurs heures au four Perrot, l'hydro-carbonate de magnésie ; réduite en poudre, la magnésie obtenue est mise à digérer avec une solution étendue de carbonate d'ammoniaque, puis lavée à grande eau et calcinée à la plus haute température que puisse fournir un bon fourneau à vent.

Par addition d'eau, on forme avec cette magnésie une pâte épaisse, qui, par compression dans des moules en bois, fournit des plaquettes ou des creusets que l'on abandonne à une dessiccation lente. Ces plaques sont enfin cuites au moufle.

Applications. — Le modèle de four électrique, en pierre calcaire, a permis à M. Moissan de conduire ses expériences avec beaucoup plus de rapidité. C'est grâce à cet appareil qu'il a pu réaliser la production du diamant noir, et du diamant transparent et cristallisé, la préparation par kilogramme et l'affinage, du chrome, de l'uranium, du tungstène, du molybdène, du zirconium et du vanadium.

M. Moissan a pu également, avec ce four, amener la silice et la zircone à l'état gazeux, distiller ces composés ; établir la volatilisation, par la chaleur de l'arc, du cuivre, de l'or, du fer, de l'uranium, du silicium et du carbone ; préparer facilement le siliciure et le borure de carbone, le borure de

silicium, les carbures de calcium, de baryum et de strontium cristallisés, le carbure d'aluminium, les différents borures et siliciures cristallisés, etc., etc.

FOUR ÉLECTRIQUE A TUBE. — Pour éviter, dans certaines réactions, l'action des gaz qui se produisent au sein du four électrique, particulièrement de ceux qui proviennent de la désagrégation de l'enveloppe du four, Moissan lui donne la forme suivante.

Un bloc de pierre à grain fin (fig. 133), aussi complètement exempt de silice que possible, est coupé sous forme d'un parallélépipède possédant 15 centimètres de hauteur, 30 centimètres de longueur, et 25 centimètres de largeur.

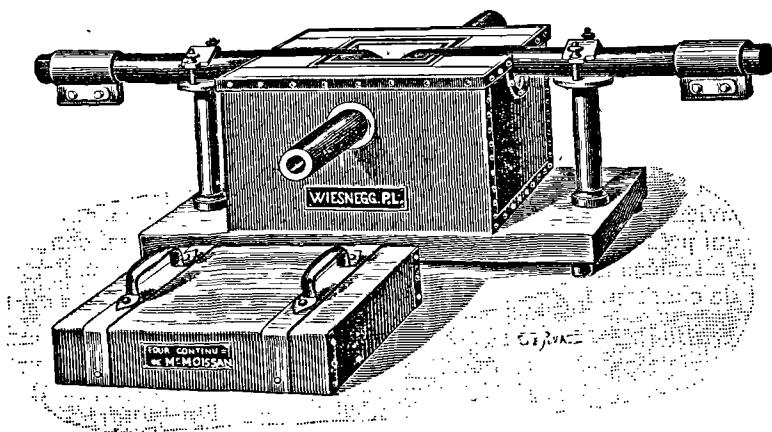


Fig. 133.

Les parois de la cavité intérieure sont garnies de plaques alternées de magnésie et de charbon, ainsi qu'il a été indiqué précédemment, et la fermeture se produit au moyen d'un bloc de la même pierre.

Enfin un tube de charbon traverse le four et les plaquettes latérales perpendiculairement aux électrodes. Son diamètre intérieur peut varier de 5 millimètres à 40 millimètres, et il est disposé de façon à se trouver à 1 centimètre au-dessous de l'arc et à 1 centimètre au-dessus du fond ; c'est dans ce tube et vers sa partie centrale que sont placées les matières à traiter ; le tube peut être revêtu intérieurement d'une couche de magnésie, afin d'éviter le contact du charbon avec ces matières.

L'appareil disposé dans ces conditions peut être chauffé pendant plusieurs heures avec des courants variant de 300 ampères, 70 volts à 1000 ampères, 100 volts.

Avec ce four, Moissan a pu fondre et volatiliser différents composés dans un courant d'azote ou d'hydrogène avec la plus grande facilité ; et aborder l'étude de quelques réactions gazeuses aux hautes températures de l'arc.

C'est également avec cet appareil, que Moissan a pu préparer le siliciure de carbone cristallisé, pur et incolore, par l'union directe de la vapeur de carbone et de la vapeur de silicium, qu'il a étudié les borures de fer, de cobalt et de nickel cristallisés, préparé le zirconium, le carbure d'alumi-

nium pur le carbure de titane, les carbures des métaux de la célite et différents azotures.

FOUR ÉLECTRIQUE CONTINU. — Si dans l'appareil qui vient d'être décrit, on incline le tube de 30° le four se transforme en un appareil de production de métaux réfractaires, continu, au milieu duquel on peut amener par glissement, le mélange d'oxyde à réduire et de charbon, tandis que le métal liquide s'écoule avec facilité sur ce plan incliné.

M. Moissan a obtenu en une heure, dans ce four, un culot de chrome métallique fondu de 2 kilogrammes, avec un courant de 600 ampères 60 volts, 48 chevaux.

FOUR A PLUSIEURS ARCS. — Lorsqu'on veut produire une notable quantité d'un métal qui se forme à haute température, M. Moissan donne au four électrique une cavité plus grande et utilise sa chaleur au fur et à mesure qu'elle se produit, en lui fournissant, d'une façon continue un travail à effectuer, et emploie le four à tube incliné.

Dans la majorité des cas, il est possible de former une sole assez réfractaire pour supporter le métal liquide qu'on ne fait écouler qu'à la fin de l'opération ; pour régulariser alors la chaleur sur une surface plus grande, M. Moissan divise le courant en plusieurs arcs.

Dans un essai fait en petit il a pu couler ainsi, en une seule fois, 10 kilogrammes de chrome en fusion ; dans un autre 12 kilogrammes de molybdène.

TEMPÉRATURE DÉVELOPPÉE DANS LE FOUR ÉLECTRIQUE. — La température obtenue dans les fours électriques dépend, en premier lieu, de celle à laquelle peut atteindre l'arc électrique lui-même.

Suivant Violle, cette température serait de 3 500° et correspondrait à la vaporisation du carbone.

M. Moissan, sans fixer la valeur absolue de la température qu'il obtenait dans ses expériences, a observé que celle-ci augmentait avec la puissance du courant appliquée au four.

C'est ainsi qu'avec un courant de 400 ampères et 70 volts, 37 chevaux, il lui fut impossible de réduire l'oxyde de vanadium par le charbon, le creuset étant placé à 4 centimètre de l'arc.

Avec un courant de 1 000 ampères et 70 volts, 93 chevaux, cette réduction se fait à plusieurs centimètres de l'arc, et l'on obtient 100 grammes de métal en quelques minutes.

Autre exemple : lorsqu'on essaye de réduire au four l'acide titanique par le charbon, avec un courant de 50 ampères 50 volts, 3,3 chevaux on n'obtient que le protoxyde bleu de titane, quelle que soit la durée de l'opération ; un courant de 350 ampères et 50 volts, 23 chevaux, donne de l'azoture fondu et rien que l'azoture ; enfin avec 1 000 ampères et 70 volts, 93 chevaux, cet azoture est complètement dissocié et l'on obtient un titane liquide plus ou moins carburé.

Remarque de M. Minet. — Nous pensons que la contradiction entre les observations de M. Moissan et M. Violle n'est qu'apparente.

Il est évident, en effet, que pour atteindre à la température de vaporisation du carbone (3500°) la puissance électrique à appliquer au four, dépendra tout à la fois du *volume à chauffer* et des *pertes par rayonnement* de l'appareil considéré.

Pendant la période correspondant à des puissances électriques plus faibles, la température du four augmentera en même temps que ces puissances.

Si, au contraire, on applique au four des courants de puissances supérieures à celle avec laquelle on a atteint la température de vaporisation du carbone, il se produira une véritable distillation et la température restera constante; il semble que dans ce cas elle ne puisse augmenter que si l'on

augmente la pression intérieure du four, suivant ainsi la loi générale de la vaporisation.

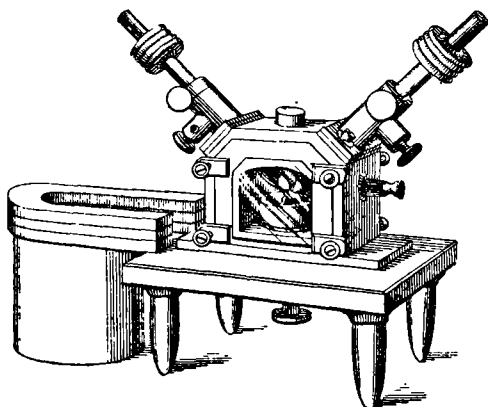


Fig. 134.

FOUR DUCRETET

Cet appareil est plus spécialement destiné aux recherches et essais de laboratoire (fig. 134).

Les phénomènes de fusion et de réduction peuvent être directement observés, les parois de ce four étant à fermetures mobiles garnies de mica.

On peut également y projeter des matières pendant l'opération, ainsi que l'a montré M. Troost, en réalisant ses expériences sur le zirconium et le thorium.

Avec un courant de 12 à 30 ampères, et de 55 à 70 volts, on obtient avec le petit modèle la réduction des oxydes et la fusion des métaux les plus réfractaires, en quantité suffisante pour les essais chimiques.

FOUR HEIBLING

C'est encore une variété du four employé par les fabricants d'aluminium; son inventeur l'applique à la production simultanée d'alliages métalliques, tels que ferro-chrome, ferro-manganèse, et de carbure de calcium qui sert de laitier à ces alliages, et qui les protège ainsi contre l'oxydation par l'air.

CHAPITRE VI

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE SÈCHE. — MÉTHODES ÉLECTROLYTIQUES ET ÉLECTRO-THERMIQUES

MÉTAUX, FONTES ET ALLIAGES

L'étude des réactions qui font partie de l'électro-métallurgie par voie sèche (extraction et affinage des métaux) peut être entreprise de deux manières différentes :

La première reposerait sur la division de ces réactions en deux classes, comprenant l'une, tous les phénomènes d'*électrolyse par fusion ignée* ; l'autre, tous ceux qui se rattachent plutôt aux réactions *électro-thermiques*, et dans chacune des classes, on passerait en revue et individuellement tous les métaux.

Avec la seconde manière, celle que nous adoptons, les métaux sont étudiés successivement, tant au point de vue *électrolytique*, qu'*électro-thermique*, et cela dans le même ordre, adopté déjà pour les analyses électrolytiques et l'électro-métallurgie par voie humide ; pour compléter la question, on rappellera aussi les principaux procédés métallurgiques auxquels l'électricité n'a pas encore été appliquée, bien qu'elle y puisse jouer un rôle, comme agent calorifique.

En fait, toutes les méthodes métallurgiques par voie sèche ne diffèrent des méthodes électro-thermiques que par la nature de la source des calories fournies aux appareils ou fours et dans la plupart des cas les deux procédés pourraient être indifféremment appliqués.

Les métaux, qu'il s'agisse de leur *extraction* ou de leur *affinage*, seront donc étudiés à trois points de vue : *métallurgique* : réactions par voie sèche où la chaleur est fournie par une source autre que l'électricité ; *électro-thermique* : réactions où les calories sont fournies en totalité ou en partie par l'électricité ; *électrolytique* : réactions dans lesquels l'électricité joue, tout à la fois, le rôle d'agent calorifique et d'agent de décomposition.

PREMIER GROUPE : OR, MOLYBDÈNE, ANTIMOINE

OR

AFFINAGE. — *Métallurgie.* — L'or renferme souvent des métaux étrangers comme le cuivre et l'argent qu'on peut éliminer, au moyen de la voie sèche, par oxydation, sulfuration ou chloruration des métaux autres que l'or.

La méthode d'oxydation (coupellation) est décrite à l'article : argent.

La sulfuration est appliquée à l'élimination du cuivre et de l'argent; elle s'obtient par fusion des alliages cuprifère ou argentifère, avec du sulfure d'antimoine ou du soufre, d'après le procédé Roessler.

La chloruration (procédé Miller), usitée pour les alliages or-argent est obtenue en injectant du chlore dans l'alliage fondu sous une couche de borax, dans un creuset de terre.

MOLYBDÈNE

EXTRACTION. — Métallurgie. — Wöhler a obtenu ce métal en réduisant le trioxyde, chauffé dans un courant d'hydrogène.

Électro-thermie. — Le même oxyde peut être réduit par le carbone à la chaleur de l'arc, mais le molybdène obtenu, en masses fondues, renferme quelques proportions de carbone.

Moissan est arrivé à produire du molybdène exempt de carbone, en opérant de la façon suivante :

L'oxyde MoO_3 est obtenu dans un four Perrot par calcination du molybdate d'ammonium, jusqu'à expulsion complète d'ammoniaque; il se présente sous la forme d'une poudre douce d'un gris violacé.

Mélangé avec du charbon de sucre en poudre (30 parties pour 300 d'oxyde), et soumis à la chaleur d'un arc voltaïque produit par un courant de 800 ampères et 60 volts, il est réduit au bout de quelques minutes et le métal obtenu est exempt de carbone.

APPLICATION. — Le molybdène peut être employé en métallurgie, pour la désoxydation du fer, par exemple, dans la première période du procédé Bessemer, au même titre que le manganèse et l'aluminium.

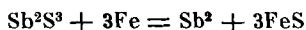
ANTIMOINE

EXTRACTION. — Métallurgie. — On extrait l'antimoine par deux méthodes; par *précipitation*, et par *réduction*, ou par *grillage et réduction*.

Méthode par précipitation. — Le minerai d'antimoine renfermant 50 à 90 p. 100 de sulfure d'antimoine Sb_2S_3 ou de sulfure plus riche, est mélangé avec des déchets de fer, des fondants basiques (sulfate de sodium) et du charbon, qui pendant la fusion se réduisent en *sulfure de sodium*.

Le mélange est renfermé dans des creusets en graphite qu'on dispose dans une chambre de chauffe ordinaire, ou un four à réverbère.

Par la chaleur, le sulfure est attaqué par le fer suivant la réaction :



L'antimoine ainsi produit renferme beaucoup d'impuretés, surtout du fer, et doit être soumis à un raffinage avant d'être livré au commerce.

Méthode par réduction ou par grillage et réduction. — Le minerai sulfuré

d'antimoine est grillé jusqu'à sa transformation en antimoniate d'oxyde d'antimoine, dans des fours à moufles.

Le produit grillé est mélangé avec de la scorie, provenant d'une opération précédente, du sel de Glauber, du charbon et du carbonate de sodium, puis porté dans un four à réverbère, où il réduit avec production d'antimoine plus ou moins pur.

On peut appliquer ce traitement aux produits désignés sous le nom d'*abstrich* provenant de la métallurgie de certains minerais de plomb et d'argent antimonifères.

Le métal produit alors est plutôt un antimoniure de plomb que de l'antimoine.

RAFFINAGE. — *Métallurgie.* — Les principales impuretés de l'antimoine sont : soufre, arsenic, fer, cuivre et autres métaux. C'est par la fusion qu'on en opère la purification. Le métal impur est chauffé d'abord dans des creusets ou des fours à réverbère, avec du sulfure d'antimoine Sb^2S^3 ; on élimine ainsi la majeure partie du fer et du cuivre.

L'antimoine sera privée de son soufre dans une deuxième opération, par fusion en présence de fondants basiques; tels que carbonates alcalins, mélangés de sulfate de sodium et de carbone; le tout additionné d'oxyde et de sulfure d'antimoine.

DEUXIÈME GROUPE : CUIVRE, PLOMB, ARGENT BISMUTH, CADMIUM, MERCURE

CUIVRE

EXTRACTION. — *Métallurgie.* — La plupart de ces minerais subissent un grillage avant la réduction; sauf dans des cas très particuliers, le cuivre obtenu est impur, *cuivre noir*, *cuivre de ciment*; les matières étrangères qu'on y trouve sont : or, argent, zinc, plomb, bismuth, cobalt, nickel, fer, sulfures, arséniures et antimoniures, etc.

RAFFINAGE DU CUIVRE NOIR. — Nous avons vu comment on peut obtenir le raffinage du cuivre noir, par électrolyse (voie humide); on y arrive aussi par des procédés purement métallurgiques.

Ceux-ci, lorsque l'or et l'argent sont absents, reposent sur deux fusions; la première *oxydante* qui élimine les corps étrangers en les scorifiant et volatilisant; le produit obtenu est dit *cuivre affiné*, métal peu malléable, en raison de l'oxydure de cuivre qu'il renferme, et qui ne peut être employé que dans la préparation de quelques alliages.

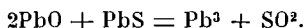
C'est par une deuxième fusion, dite réductrice, qu'on éliminera l'oxydure de cuivre, et qu'on rendra le métal propre aux applications industrielles.

PLOMB

MÉTALLURGIE. — Dans une première opération on obtient du plomb brut, ou *plomb d'œuvre*, que l'on transforme ensuite en plomb pur ou *plomb mou* par raffinage.

Le plomb d'œuvre est produit par trois procédés.

Méthode par réaction ou grillage et réaction. — Basée sur le chauffage d'un mélange de minerais ou des produits métallurgiques oxydés de plomb, avec des minerais sulfurés en des proportions correspondant à la réaction suivante :

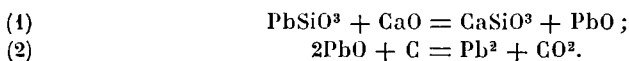


Cette méthode a donné lieu à cinq procédés désignés sous le nom de : *procédé carinthien*, où l'on opère dans de petits fours et sur de faibles quantités de minerais; *procédé anglais*, où l'on traite à haute température de grandes masses de matières; *procédé de Tarnowitz*, ou *procédé anglo-carinthien*, où de grandes quantités de minerais sont traitées à basse température; *procédé français ou breton*; *procédé au bas foyer*.

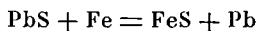
MÉTHODE PAR RÉDUCTION OU PAR GRILLAGE ET RÉDUCTION. — Suivant la nature du minerai, le grillage est pratiqué en tas dans les fours à réverbère, ou dans les fours à cuve.

Le grillage des galènes en particulier, est accompagné de la formation de sulfate de plomb et de la transformation de ce sel en silicate de plomb par la silice : $\text{PbSO}^4 + \text{SiO}^2 = \text{PbSiO}^3 + \text{SO}^2 + \text{O}$.

La réduction s'opère ensuite par la chaux agissant sur le silicate de plomb, qu'elle transforme en oxyde, et par le charbon.



Méthode par précipitation. — Basée sur la réaction suivante :



Raffinage.

MÉTALLURGIE. — Lorsque le plomb renferme des métaux précieux, or et argent, on le traite comme il est dit à l'article argent.

Le plomb peut renfermer du cuivre, fer, nickel, cobalt, zinc, antimoine et bismuth.

Le cuivre s'en élimine facilement ; il forme avec le plomb un alliage moins fusible que ce métal, qui se rassemble à la surface du plomb d'œuvre fondu en un produit désigné sous le nom d'*abzug*.

Le fer, le nickel, le cobalt et le zinc sont éliminés sous forme d'oxydes, au moyen de vapeur d'eau surchauffée dirigée dans l'alliage fondu et chauffé au rouge.

L'antimoine et l'arsenic se séparent au moment de la fusion oxydante à laquelle est soumis le plomb en vue de l'extraction de l'or et de l'argent, sous la forme d'un produit dénommé *abstrich*.

Le bismuth se sépare difficilement du plomb par les procédés métallurgiques ; on obtient d'assez bons résultats par électrolyse.

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE. — Borchers a réussi le raffinage du plomb par l'électrolyse de sels fondus.

La figure 135 est une vue supérieure de l'appareil vide et non couvert qu'il emploie; la figure 136 en montre une coupe transversale et verticale; la

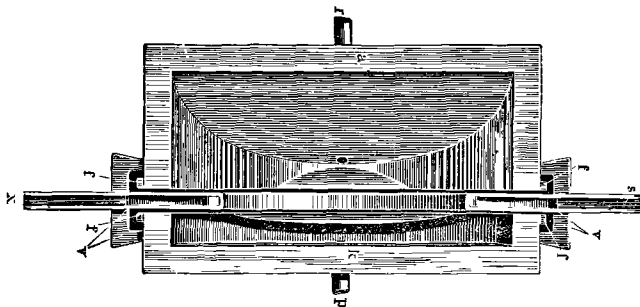


Fig. 135.

figure 137 une demi-coupe longitudinale et verticale et une vue extérieure de la moitié droite de l'appareil.

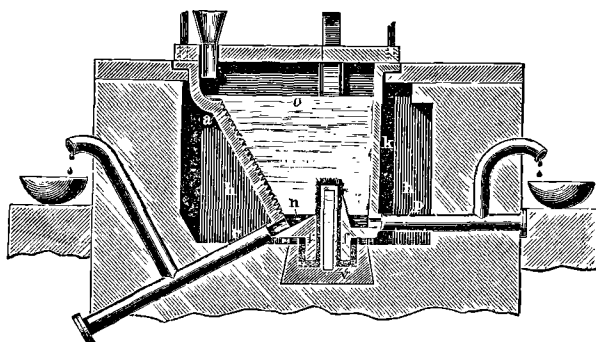


Fig. 136.

Le vase de fusion se compose de trois parties en fonte : *a* et *k* sont des

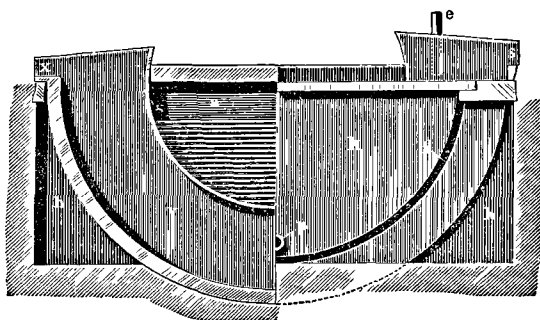


Fig. 137.

demi-cylindres placés horizontalement; *a* est fermé à gauche, *k* à droite par une paroi frontale inclinée.

La troisième partie, un demi-anneau en fer creux v , est muni sur sa périphérie extérieure de pièces saillantes, qui donnent à la section de l'anneau la forme d'un T renversé.

Ces trois parties sont isolées électriquement l'une de l'autre.

De l'eau est amenée à l'anneau creux par le tube e . Cette eau peut ensuite s'écouler en x ou s'échapper par le trop-plein S , si son passage à travers l'anneau venait à être empêché.

Les tubes r et p sont destinés à régler le niveau des masses fondues dans le vase à décomposition ; ils servent également pour l'écoulement des métaux.

Des gaz de combustion *sans suie* circulent dans le canal h , entourant le vase de fusion qu'ils sont destinés à chauffer.

Voici comment est conduite l'opération : avant la mise à feu, on fait passer un courant d'eau dans v , et pendant tout le temps que dure l'opération, de façon que la réfrigération ne soit jamais interrompue.

Après la mise à feu, on verse du plomb dans les tubes r et p , en quantité suffisante pour que le métal pénètre dans les compartiments de la chaudière, et par-dessus un mélange de chlorures alcalins dans la proportion de leurs poids moléculaires ($KCl + NaCl$).

On établit le courant en prenant comme anodes les parois du compartiment a et comme cathodes celles du compartiment k ; le bain, pendant le passage du courant est maintenu basique par addition d'oxychlorure de plomb et de chlorures alcalins.

Le plomb d'œuvre à purifier est introduit dans le compartiment anodique a où il ruisselle sur les gradins dont sont pourvus les parois du compartiment ; il se dissout en majeure partie pendant sa marche descendante.

Dans le compartiment cathodique K , une quantité correspondante de plomb est mise en liberté par le courant.

Lorsque la densité du courant n'excède pas 10 ampères par décimètre carré, le plomb raffiné ne retient que des traces de bismuth ; lorsqu'on traite des plombs très pauvres en bismuth, la densité du courant peut être portée à 60 ampères.

En même que le plomb pur, on obtient au compartiment anodique, un bismuth brut à 90-95 p. 100, qui renferme encore quelques traces de plomb, dont on peut, du reste, s'en débarrasser facilement par simple fusion.

La force électromotrice du courant est de 0,5 volt, de sorte que 4,5 kg. environ de plomb peuvent être séparés par cheval et par heure.

BISMUTH

Extraction.

MÉTALLURGIE. — Le bismuth peut être extrait par réduction et par précipitation.

Méthode par réduction. — Les minerais oxydés et les produits métallurgiques bismuthés sont soumis à une fonte réductrice, dans des creusets ordi-

naires ou de petits fours à réverbère, avec addition de carbonate de soude, de pierres calcaires, de scories de traitements précédents et de charbon.

Le bismuth obtenu ainsi n'est pas pur; il contient presque toujours un peu de plomb, d'arsenic et d'antimoine.

Méthode par précipitation. — Les minerais sulfurés et arsénifères de bismuth peuvent, comme les minerais de plomb du même genre, être décomposés par le fer.

Les fondants doivent être faiblement basiques; le cuivre passe dans la scorie à l'état de sulfure.

Raffinage.

MÉTALLURGIE. — Le mode de raffinage varie suivant la nature des impuretés que renferme le bismuth.

Si le bismuth contient du plomb en quantité notable, supérieure à 1 p. 100, il faut éviter de fondre le produit brut avec des alcalis et du salpêtre; il se forme des plombates dont les propriétés oxydantes s'exercent au détriment du bismuth. On élimine facilement le plomb en fondant dans une chaudière en fer un mélange de chlorures alcalins additionnés de soude caustique; on ajoute ensuite le métal à raffiner et une quantité d'oxychlorure de bismuth correspondant à la teneur en plomb. On brasse pendant deux ou trois heures, on laisse refroidir, on sépare le métal de la scorie par lixiviation.

Lorsque le bismuth contient de l'arsenic et de l'antimoine, sans plomb, on opère la fusion avec de la soude caustique et du salpêtre, en suivant la même marche que précédemment.

Dans le cas où la teneur en antimoine est très élevée, une fusion du bismuth avec des sulfures (carbonate de sodium et soufre) donne de bons résultats.

ARGENT

Extraction.

MÉTALLURGIE. — L'argent peut être extrait au moyen de la voie sèche, par *dissolution dans les métaux*: plomb, mercure ou cuivre.

Emplombage. — Lorsque la matière à traiter ne contient pas beaucoup de zinc ni de cuivre, on peut la transformer en un alliage de plomb-argent, par *fusion* avec des minerais de plomb, ou par *immersion* dans un bain de plomb fondu.

Cet alliage au plomb d'œuvre ne contient généralement pas plus de 1 p. 100 d'argent; on l'enrichit de diverses manières en le transformant en plomb pur ou mou :

1° Par le procédé *Pattinson*, on obtient un alliage à 2 p. 100 d'argent qu'on soumet à la coupellation;

2° Par la *désargention par le zinc*, on forme un alliage argent-zinc-plomb, plus difficilement fusible que le plomb, qui monte à la surface de ce

métal fondu et où l'argent s'est concentré et atteint une teneur jusqu'à 12 p. 100 du métal précieux.

3° Par le procédé Roessler et Edelmann, qui consiste à ajouter avec le zinc, une petite quantité d'aluminium; on obtient ainsi un alliage très riche en argent qui peut être traité par l'électrolyse.

Amalgamation. — Le mercure dissout facilement l'argent des minerais qui renferment ce métal à l'état natif, ainsi que des sels haloïdes ou sulfurés.

Le mercure est ensuite retiré par distillation; l'argent reste dans le résidu avec d'autres métaux, tels que l'or, le cuivre, etc.; il est soumis ensuite au raffinage.

Dissolution dans le cuivre. — On traite les minerais argentifères en les mélangeant avec des minerais cuprifères, par une méthode semblable à celle qui est appliquée à l'emplombage.

L'argent est ensuite retiré du cuivre par voie humide, par les procédés métallurgiques ou électrolytiques connus.

TROISIÈME GROUPE : FER, NICKEL, COBALT, CHROME, MANGANÈSE, ZINC, ALUMINIUM, GLUCINIUM, URANIUM

FER

Le fer est rarement employé à l'état pur; il peut contenir en quantités plus ou moins grandes les substances suivantes : carbone ou carbure de fer, silicium ou siliciure de fer, sulfure et oxydure de fer, phosphore de fer, manganèse, chrome, tungstène, nickel, cuivre, etc.

Ces éléments qui n'ont qu'une faible influence sur les propriétés chimiques du fer, en modifient au contraire d'une façon très sensible ses propriétés physiques telles que : point de fusion, dureté, ténacité, structure.

FERS DU COMMERCE. — On en rencontre de plusieurs sortes, qui se différencient surtout par leur teneur en carbone; voici comment Borchers en caractérise les différents groupes :

1° *Fer brut ou fonte* : teneur en carbone 2 à 3 p. 100 au moins; point de fusion 1 075°-1 275°; non malléable.

a. *Fonte blanche.* — Fonte solidifiée sans séparation de carbone; alliage blanc d'argent, brillant, cassant, très dur; matière première pour la préparation des fers malléables;

b. *Fonte grise.* — Fonte solidifiée avec séparation sous forme de graphite d'une partie du carbone dissous; structure cristalline due à des lamelles de graphite qui se trouvent entre les cristaux de fer; grise ou noire sur les cassures; surtout employée pour les moulages, mais traitée aussi pour fer malléable.

2° *Fer malléable* : teneur en carbone, 1,6 p. 100 tout au plus; point de fusion 1 400°-1 700°; malléable.

a. *Ecier*. — Malléable, fer durcissant jusqu'à la fragilité par chauffage au rouge et refroidissement subit : point de fusion entre 1 400° et 1 600°.

b. *Fer doux*. — Malléable, durcissant à peine ; point de fusion 1 600° et 1 700°.

Métallurgie.

La métallurgie du fer comprend quatre opérations : préparation préliminaire des matières premières ; fabrication de la fonte malléable ou fer brut ; fabrication du fer malléable, travail du fer.

Nous nous sommes occupés déjà du travail du fer dans le chapitre qui traite du travail électrique des métaux, nous n'aurons donc à étudier ici que les trois premières opérations.

PRÉPARATION PRÉLIMINAIRE DES MATIÈRES PREMIÈRES. — La plupart des minerais de fer ne subissent un traitement métallurgique qu'après avoir subi diverses préparations mécaniques, chimiques ou électriques.

La *préparation mécanique* consiste en un simple broyage des morceaux de minerais trop volumineux, ou un lavage, dans le but d'éliminer le sable et l'argile qui s'y trouvent mélangés.

La *préparation chimique* comprend des grillages en vue de transformer certains minerais comme le fer spathique ou le fer magnétique, en peroxyde de fer plus facilement réductible ; ou encore de convertir en oxyde salin le fer spathique ou le peroxyde des minerais qui doivent subir la préparation magnétique.

La *préparation magnétique* ne peut être appliquée que si le fer se trouve dans le minerai à l'état d'oxyde salin, $Fe^3 O^4$, ou de métal.

On met en mouvement dans un champ magnétique le mélange composé d'éléments magnétisables et non magnétisables, de façon que l'acheminement des premiers se trouvant ralenti, les deux éléments soient évacués de l'appareil en des points différents.

La séparation magnétique a été appliquée pour la première fois en Amérique ; on s'en sert depuis 1880 à la mine Friederichsegen, près de Ems, dans le but d'éliminer les matières ferrugineuses des minerais de plomb et de zinc.

Ferrares a établi une installation semblable dans les mines de Montiponi.

Leo a publié en 1894, dans le *Zeitschrift für Elektrochemie* une série d'articles très intéressants et très documentés sur ce sujet.

FABRICATION DE LA FONTE OU FER BRUT. — Consistant en une fusion réductrice de minerais de fer oxydés avec des fondants calcaires, opérée dans les hauts fourneaux ; l'agent réducteur principal est l'oxyde de carbone ; le coke employé principalement comme agent calorifique contribue aussi à la réduction.

Le fer sortant des hauts fourneaux est plutôt un alliage de fer avec du manganèse, renfermant du carbone et des carbures, du silicium et des siliciures, du phosphore et des phosphures, du protosulfure et de l'oxydule de fer ; il ne sera propre au travail mécanique tel que forgeage, laminage, soudage, qu'après la troisième opération qui le transformera en fer malléable.

Electro-métallurgie. — Plusieurs ingénieurs, entre autres de Laval, Héroult, Stassano dont nous donnons plus loin le procédé et tout dernièrement nous-même avec le four mixte, ont proposé de remplacer les hauts fourneaux par le four électrique : les tentatives faites dans ce sens ne paraissent pas avoir donné jusqu'ici des résultats pratiques.

Nous pensons toutefois que dans certains cas, lorsqu'on se trouve par exemple en présence de minerais de fer très purs et dont le gisement éloigné de mines de charbon est voisin de forces naturelles, le four électrique pourrait être employé avec avantage, surtout si l'on arrivait dans ces appareils à transformer directement le minerai en fer malléable.

FABRICATION DU FER MALLÉABLE. — On transforme la fonte en fer malléable, en la débarrassant des éléments qui influent sur les propriétés du fer ; mais cette élimination n'est jamais complète ; on laisse toujours quelques petites quantités des éléments étrangers, pour en ajouter, dans certains cas, des proportions déterminées qui donnent à certains fers des propriétés spéciales.

Cette transformation a lieu par grillage oxydant ou fusion oxydante et peut s'opérer par sept méthodes différentes :

1° Affinage au bas foyer, rarement employé maintenant, qui fournit du *fer soudé* ou *acier soudé*.

2° Puddlage ou procédé d'affinage au four à réverbère ; comme précédemment on obtient du *fer soudé* ou de l'*acier soudé*.

3° Méthode des convertisseurs : procédés Bessemer, Thomas-Gilchrist, Robert.

Le fer brut ou fonte est amené dans ces sortes d'appareils à l'état complètement fondu ; de l'air chaud est insufflé dans le métal liquide, et ce sont les impuretés elles-mêmes de la fonte qui servent de combustibles pour maintenir la température de fusion du fer, pendant toute la durée de l'opération.

Cette méthode fournit du *fer fondu* ou de l'*acier fondu*.

4° Procédé Martin-Siemens. — La fonte à affiner est fondue avec des déchets de fer doux et du minerai magnétique pur dans un four à réverbère Siemens avec régénérateurs ; on obtient du *fer fondu* ou de l'*acier fondu*.

5° Affinage par cémentation oxydante ou décarburation de la fonte.

6° Affinage par cémentation proprement dite ou carburation du fer.

Electro-métallurgie. — On a essayé d'appliquer l'électricité à quelques-unes des méthodes précédentes.

Suivant Wikström (1893), dans les procédés par convertisseur, le fer ne resterait pas suffisamment fluide, et on pourrait remplacer ces appareils par une rigole qu'on disposerait au bas des hauts fourneaux ; la fonte en s'y écoulant serait traversée par un courant puissant qui la réchaufferait et soumise en même temps à des jets d'air introduits par la paroi latérale de la rigole qui la décarburerait.

Ce procédé n'a encore reçu aucune application.

Taussig a proposé également (1895) sans grand succès d'appliquer le chauffage électrique au four Martin.

Il semblerait, au contraire, d'après les recherches de Hillairet et Garnier

(1894) que l'emploi du courant électrique dans le procédé de cémentation proprement dite, présente quelque avantage surtout lorsqu'il importe de produire un acier cémenté avec un degré de dureté déterminé.

Dans un tube en matière réfractaire, on plaça un crayon de charbon et une baguette de fer contenant 1 p. 100 de carbone, de façon que leurs extrémités se trouvant dans le milieu du tube, vissent à se toucher.

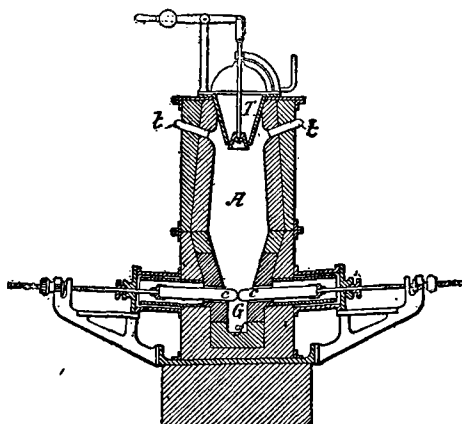
Les baguettes ainsi renfermées furent chauffées dans un four à vent et l'on fit passer un courant de 7 volts, 55 ampères, entrant par la baguette de charbon et sortant par celle du fer.

Au bout de trois heures, la baguette de fer fut retirée rapidement et refroidie dans l'eau ; celle de ses extrémités qui avait été en contact avec le crayon de charbon, était durcie jusqu'à une profondeur de 10 millimètres, au point de rayer le fer ; la surface du crayon de charbon était devenue rugueuse aux points touchés par le fer.

Pour démontrer que du carbone est réellement transporté dans le fer par le courant, on disposa dans le même appareil, chauffé à 900-1000°, deux baguettes de fer à la suite l'une de l'autre, mais séparées par une couche de charbon de 10 millimètres d'épaisseur ; on fit passer un courant de 215 volts, 50 ampères, à travers les deux tiges de fer et la couche de charbon.

Après avoir interrompu le courant et refroidi, on constata que la tige par où entrait le courant, n'avait subi aucune modification physique, et qu'au contraire la tige par où sortait le courant avait durci et était carburée très profondément.

Garnier conclut qu'il serait possible au moyen d'un faible courant de transformer le fer en acier avec une assez grande rapidité.



Électro-métallurgie.

PROCÉDÉ STASSANO. — Le nouveau procédé que vient d'imaginer un ingénieur italien, M. Stassano, utilise la chaleur de l'arc voltaïque pour réduire les oxydes, puis fondre la masse métallique obtenue.

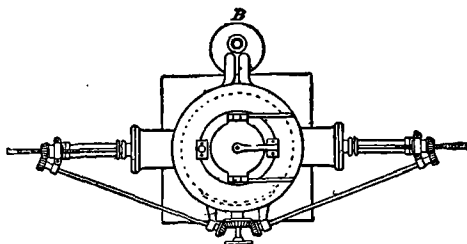


Fig. 138.

Le four a quelque peu l'aspect d'un haut fourneau et est formé de deux troncs de cône réunis par leur plus grande base (fig 138) et constituant la chambre A, dans laquelle le minerai est réduit et fondu. Le métal se ras-

semble dans le creuset G, pourvu du trou de coulée *f*. Les deux charbons *cc* ont 10 millimètres de diamètre et leur longueur est d'environ 1 mètre. Leur écartement se règle à la main, d'après les indications de l'ampèremètre du voltmètre. Le laitier qui se forme sort par un trou ménagé à la partie supérieure du creuset, et les gaz de la réaction s'échappent par les conduits *tt* qui aboutissent à une valve hydraulique B destinée à empêcher l'entrée de l'air dans la canalisation lorsque l'orifice du four est ouvert ; ce dernier est muni d'un dispositif de fermeture et de chargement T.

Avant leur introduction dans le four, les minerais doivent subir un traitement préliminaire : ce sont généralement des oxydes ou des carbonates. Ces derniers sont d'abord grillés. On y ajoute du charbon, de la chaux ou de la silice, en proportions déterminées par l'analyse, de façon à produire la réduction du minerai et à obtenir un métal de composition voulue. Le minerai ainsi que les autres substances, sont d'abord réduits en poudre, puis bien mélangés et on ajoute 5 à 10 p. 100 de goudron pour agglutiner la masse ; enfin, la pâte obtenue est transformée, au moyen d'une presse hydraulique, en briquettes qui servent à changer le four.

Le minerai se décompose sous l'action de la chaleur de l'arc, et donne, avec le charbon, de l'acide carbonique qui se transforme en oxyde de carbone.

L'énergie nécessaire pour produire une tonne de métal peut être estimée à 3 000 chevaux-heure.

Le tableau suivant montre comment on arrive à ce chiffre :

	Hématite rouge Fe ² O ³	Magnétite Fe ³ O ⁴ ou carbonate grillé.
Quantité théorique de minerai nécessaire pour produire une tonne de minerai	1.429 kg.	1.380 kg.
Quantité théorique de combustible nécessaire pour produire une tonne de minerai.	357 —	318 —
Chaleur nécessaire pour la réduction du minerai.	1.707 cal.	1.600 cal.
Chaleur nécessaire pour la fusion du métal	400 —	400 —
Chaleur développée par la transformation du carbone en oxyde de carbone	773 —	686 —
Chaleur à fournir pour obtenir les réactions	1.334 —	1.313 —
Énergie électrique	2.100 chev.-h.	2.070 chev.-h.
Quantité d'oxyde de carbone produite par tonne de métal.	750 kg.	666 kg.
Quantité de chaleur qui en résulte.	1.826 cal.	1.622 cal.

La réduction d'une tonne de Fe³O⁴, par exemple, exige :

$$\frac{1.380 \times 48}{232} = 285 \text{ kg. de carbone ou } 317 \text{ kg. de combustible à}$$

90 p. 100. Si l'on veut produire de l'acier, il faut une proportion de carbone un peu plus forte. On doit d'ailleurs tenir compte du carbone contenu dans le goudron.

Étant donné qu'il faut 1 600 calories pour réduire 1 000 kg. de fer contenus dans l'oxyde magnétique et 400 calories pour fondre la masse résultante ; soit au total, 2 000 calories, si l'on déduit 686 calories développées par l'oxydation du carbone, il reste 1 314 calories à fournir sous forme

d'énergie électrique ; cela correspond, en admettant un rendement de 75 p. 100, à 2 760 chevaux-heure.

Ces 3 000 chevaux-heure nécessaires pour produire une tonne de métal reviennent, en Italie, à 18 francs et, malgré les frais du traitement préliminaire, malgré les dépenses d'entretien du four etc., ce procédé permettrait, d'après l'auteur, d'obtenir à 100 francs la tonne de métal qui, par les procédés ordinaires revient à 160 francs. On obtient d'ailleurs l'économie réalisée, en utilisant l'excédent d'oxyde de carbone, pour chauffer les fours à lingots où l'amène une canalisation spéciale.

M. Stassano a monté à Rome un four d'expériences de 100 chevaux ; l'énergie est fournie par deux dynamos de 300 chevaux chacune, le potentiel du courant étant réduit par des transformateurs à 50 ou 60 volts.

CHROME

Métallurgie.

PRÉPARATION DU FERRO-CHROME. — Le chrome peut être extrait du fer chromé préalablement transformé en oxydes de chrome et de fer, sous forme d'alliage, le *ferro-chrome*, par fusion réductrice de ce minerai mélangé avec des minerais de fer.

Cette préparation peut s'effectuer aux hauts fourneaux ou dans des creusets ordinaires, chauffés dans des fours à gaz avec régénérateurs, si l'on veut obtenir un alliage à l'état fondu.

Il est difficile d'obtenir le chrome pur même contenant du carbone, avec la méthode métallurgique ordinaire, autrement que sous la forme d'une poudre grise, ne présentant aucune trace d'agglomération.

Electro-métallurgie.

On obtient au four électrique non seulement du ferro-chrome, ce qui n'offre aucune difficulté, mais aussi du chrome fondu, renfermant des quantités plus ou moins grandes de carbone ; dans les deux cas l'opération est réduite à un phénomène électro-thermique.

Le chrome chargé de carbone pourra ensuite être affiné par électrolyse, ainsi que nous l'indiquons plus loin.

Parmi les procédés électro-métallurgiques appliqués à l'extraction du chrome, nous citerons : le procédé Heibling au moyen duquel on produit un ferro-chrome et un laitier, composé en majeure partie de carbure de calcium ; les procédés Borchers, Moissan et Chaplet qui donnent du chrome, exempt de fer, mais plus ou moins carburé ; la transformation du chrome carburé en chrome pur, c'est-à-dire l'affinage électrolytique du chrome dont la société Fr. Krupp, d'Essen, a fait une application industrielle, la méthode Goldschmidt dite méthode *Aluminothermique*.

PROCÉDÉS HEIBLING. — *Préparation du ferro-chrome.* — Les procédés Heibling, considérés au point de vue général, sont basés sur la réduction

simultanée d'oxydes métalliques (fer, chrome, manganèse, aluminium, etc.), et de chaux par le charbon, dans un four électrique, en vue d'obtenir des ferros et comme laitier du carbure de calcium.

Ces procédés ont été expérimentés à plusieurs reprises ; M. Henri Marx en a fait une étude spéciale très intéressante, en s'appuyant sur des essais effectués à Puteaux ; voici les conclusions qui en ont été tirées par l'expérimentateur lui-même :

I. CARACTÉRISTIQUE ET RAISON D'ÊTRE DES PROCÉDÉS HEIBLING. — Dans la métallurgie courante et en particulier dans la production des métaux de la famille du fer, on se sert des minerais tels que nous les trouvons dans la nature.

Ces minerais ne sont jamais purs.

Ils sont toujours associés, soit intimement, soit par mélanges cristallins à une certaine quantité d'autres matières, à peu près toujours les mêmes. C'est ainsi que les minerais de fer, de chrome, de manganèse, etc., sont toujours associés à la chaux, à la silice, à la magnésie et à l'alumine. Certaines de ces matières peuvent prédominer ; d'autres peuvent faire totalement défaut. Quoi qu'il en soit, on les désigne sous le nom générique de gangues.

Lorsqu'on traite ces minerais par les méthodes appropriées, il est de règle et de première nécessité de rendre les gangues fusibles, à seule fin de permettre au métal libéré par l'opération métallurgique de se ramasser en un seul bloc et de traverser sans obstacle, au fur et à mesure de sa production, la gangue inerte dans laquelle il est disséminé.

Pour atteindre ce but, une fois la composition de la gangue établie par l'analyse chimique, on additionne le minerai à traiter d'une matière susceptible de former, avec la gangue infusible du minerai, un laitier fusible aux températures de l'opération toute la masse se trouve, en réalité, divisée en deux parties fondues et nettement séparées : le métal ramassé à la base, le laitier fondu qui nage sur le métal et qui se laisse traverser par les moindres parties de métal aussi facilement qu'une nappe d'eau se laisse traverser par une pierre. Ce laitier, jusqu'à ce jour, n'a pas reçu d'utilisation pratique.

Voilà, en quelques mots, les bases de la métallurgie thermique actuelle.

Les derniers progrès des sciences physiques nous ayant dotés du four électrique, c'est-à-dire au moins de la possibilité éventuelle d'utiliser l'arc électrique dans les opérations métallurgiques, il s'agissait de régler les conditions d'adaptation de ce nouveau mode de chauffage aux opérations de métallurgie.

C'est ici qu'intervient la solution étudiée et proposée par M. Heibling.

M. Heibling, dans ses premières tentatives, bien infructueuses, a été forcé de reconnaître qu'il ne fallait nullement songer à échapper à la règle générale exposée plus haut et qui exige que la masse totale du minerai passe par l'état fluide pour permettre au métal de se ramasser utilement et dans les conditions d'un rendement industriellement pratique.

Ce point établi, il restait à déterminer quelle serait la nature de la gangue à intervenir, c'est-à-dire quelle devait être la nature du laitier.

Or M. Heibling juge que, pour avoir une bonne utilisation de l'arc, il est nécessaire que les matières à traiter se trouvent directement soumises à son influence et se trouvent sur son passage, ce qui l'a amené à formuler cet axiome : « Dans le four électrique à arc appliqué à la métallurgie, le laitier devra être conducteur de l'électricité, sinon l'arc sera impossible. »

Il est de fait que dans cet ordre d'idées, si on laisse se former sur la matière un des laitiers admis jusqu'à ce jour dans la métallurgie, ce laitier ne tarde pas, comme à l'ordinaire, à surnager sur la partie métallique produite ; par suite, elle l'isole et éteint l'arc qui devait continuer à la produire, le four est arrêté.

Si, au contraire, le laitier à déterminer est conducteur de l'électricité, l'arc pourra toujours jaillir et s'entretenir à sa surface. L'opération métallurgique pourra se continuer sans interruption et garder précisément ce caractère de continuité, qui est la marque distinctive de la grande industrie métallurgique.

Quelle doit être, après cela, la nature de ce laitier conducteur du courant électrique ?

L'électro-métallurgie, à ce jour, n'est pas encore fort riche en exemple de ce genre. Il existe bien des bains conduisant le courant à haute température. C'est l'industrie de l'aluminium qui nous en fournit quelques types. Aucun, néanmoins, n'est susceptible de supporter, en grand surtout, un arc électrique à sa surface en fusion.

C'est aux derniers progrès de la science qu'était réservée la découverte de ce laitier; et il se trouve qu'il est précisément à la base d'un des corps le plus répandu et le meilleur marché. Nous avons nommé la chaux.

La chaux effectivement possède la propriété de se combiner au carbone dans l'arc électrique et le carbure de calcium qui en résulte est un excellent conducteur du courant électrique.

C'est la chaux déjà qui, dans la grande majorité de nos minerais, sert à fixer la silice et à provoquer la formation d'un laitier liquide aux températures des hauts fourneaux.

La chaux va continuer, dans les procédés étudiés par M. Heibling, à fixer toutes les matières de la gangue ordinaire de nos minerais, mais avec cette différence capitale qu'au lieu de provoquer la formation d'un silicate multiple, comme laitier fusible, elle va fournir les éléments d'un carbure fusible appelé à noyer dans son sein toutes les matières qui constituent la gangue minérale, tout en les transformant elles-mêmes en carbures.

Les laitiers actuels, silicates multiples, sont en réalité un magma fusible d'oxydes, et un magma non conducteur.

Le laitier Heibling est au contraire un magma fusible de carbures et un magma bon conducteur du courant électrique.

Pour la bonne fusibilité de ce laitier, la chaux doit prédominer, et au lieu d'aboutir à la formation d'une scorie sans valeur M. Heibling aboutit à une matière dont l'avenir, si pessimiste qu'on soit, est certain dans l'éclairage, aussi bien que, et surtout dans les arts chimiques, comme matière première de toutes les synthèses. Nous n'aurons à citer, à ce sujet, que les beaux travaux de notre illustre maître, M. Berthelot.

En résumé M. Heibling, tenant un compte rigoureux de toutes les règles de la métallurgie actuelle, a tenté l'adaptation de ces mêmes règles aux conditions nouvelles exigées par la présence et l'utilisation de l'arc électrique dans les fours métallurgiques.

A ce titre, son travail nous paraît bien nettement défini et aussi nettement caractérisé.

Reste maintenant à examiner avec le plus grand soin si le système préconisé par M. Heibling répond bien à ce qu'il promet. La théorie paraît solide et bien assise. Le dernier mot doit rester à la pratique.

De nouveaux essais industriels ayant été projetés, M. Heibling a proposé de les diviser en trois séries et de traiter successivement les mêmes matières de trois manières différentes qui, dans sa pensée devaient mettre en relief et faire ressortir la nécessité absolue et en même temps l'immense avantage qu'il y avait à suivre scrupuleusement les règles admises jusqu'à ce jour, mais adaptées aux nouvelles conditions du chauffage à arc.

Nous allons procéder à la discussion de ces trois essais qui nous paraissent absolument typiques.

II. PROCÈS-VERBAUX DES OPÉRATIONS DE PUTEAUX. — *Puteaux, le 10 février 1897.* — MM. Henry Marx et J. Fribourg, ingénieurs, se sont rendus à Puteaux avec M. Heibling pour assister à la préparation des mélanges.

L'usine du Boucau (Basses-Pyrénées) (Compagnie des hauts fourneaux, forges et aciéries de la marine et des chemins de fer) a fourni l'échantillon du minerai de chrome à traiter. Elle assigne à l'échantillon la composition suivante :

Cr ² O ³	51,50
FeO	44,80
Al ² O ³	13,20
MgO.	16,30
SiO ²	3,30
Perte par calcination.	0,40
	100,000

La chaux dont se sert M. Heibling est une chaux vive qui lui a été fournie par M. Fribourg au commencement de décembre. Elle a foisonné et M. Heibling l'estime comme chaux éteinte. Le charbon est du coke pulvérisé, fourni par M. Fribourg.

M. Heibling a fait devant nous les deux mélanges suivants :

1°	15 kilogrammes	» de minerai de chrome.
	3 —	500 de coke en poudre.
2°	8 —	» de chaux.
	7 —	800 de coke en poudre.

M. Heibling prélève 3 kilogrammes du mélange n° 1 et 2 les mêle intimement au premier mélange du minerai.

Il existe donc deux mélanges, en caisses séparées qui doivent être traités ensemble le lendemain.

11 février 1897. — M. Heibling dépose sur la sole fixe de son four une charge de 300 grammes de ferro-chrome provenant d'une opération antérieure et contenant 46-49 p. 100 de chrome.

Allumage à 10 heures et demie, fin de l'opération à midi et demi.

Volts utilisés, 37-47; moyenne, 42.

Ampères utilisés, variant de 400-600; moyenne, 500.

L'énergie totale utilisée s'élève à 64 chevaux-heure.

12 février 1897. — On trouve dans le four une masse plus ou moins informe du poids approximatif de 5 kilogrammes renfermant environ 4,5 kg. de métal et le solde en carbure.

Le métal se trouve en zones contorsionnées et divisé en éclats. Le tiers environ est perforé de trous cylindriques.

Le carbure est très impur et provient uniquement de l'addition du mélange n° 2.

5 février 1897. — M. Heibling pèse et mélange les matières suivantes :

25 kilogrammes.	de minerai de chrome (analyse plus haut).
30 —	chaux vive en poudre.
26,6 —	coke en poudre.

Le four électrique a marché de 10 h. 20 à midi 20.

Volts moyens.	41
Ampères moyens:	453

Soit, en deux heures, 50,4 chev.-heure.

16 février 1896. — Nous trouvons dans le four un bloc de 8 kilogrammes forts dont il faut déduire 330 grammes qui avaient été mis dans le four sole métallique. Il reste donc une production de 7,670 gr.

Le métal y occupe deux couches, l'une à la base et l'autre à environ 7 centimètres du sommet. Le carbure des 7 centimètres du sommet paraît exempt de métal. Les 3 ou 4 centimètres de la base renferment des grenailles.

Les deux couches de métal ont une épaisseur de 2 à 3 centimètres.

Des échantillons, métal et carbure, sont mis en bocaux pour analyse emportés par MM. Prudhomme, Marx et Jeannetaz.

Le poids de métal dans le bloc représente approximativement 1 860 gr. En retranchant les 330 grammes ajoutés pour sole, il reste donc une production de 1 530 gr. en métal, ce qui correspond au mélange traité.

19 février 1897. — M. Heibling effectue le mélange suivant :

51 kilogrammes	ancien mélange	numéro 3.
19	—	de chaux vive.
12	—	de coke en poudre.

Pour sole fusible il dépose dans son four 300 grammes de ferro-chrome provenant de l'opération précédente.

Allumage du four à 10 h. 15.
 Extinction du four à 11 h. 45.
 Volts moyens, 46.
 Ampères moyens, 380.

Soit 22 000 watts pendant 1 h. 30; cela donne une utilisation de 33 000 watts heure ou 44,8 chev.-heure.

20 février 1897. — On retire du four un bloc de 8,600 kg. En déduisant les 300 grammes de la charge, il reste, une production de 8,300 kg.

Soit : $\frac{44,8}{8,3} = 5,39$ chevaux-heure par kilogramme.

Le bloc contient environ un kilogramme de ferro-chrome produit conformément au mélange employé.

	N° 1. 15 février.	N° 2. 19 février.	
<i>Analyses.</i> — Acétylène fourni par décomposition pour 1 kilogramme	200 gr.	277 gr.	
Calcium	32,5 p. 100	52,7 p. 100	
Ferro-chrome .	}	Chrome	64,50 —
		Fer	20,21 —
		Aluminium	12,58 —
		Carbone	1,20 —

N. B. — Un litre d'acétylène pesant 1,115 gr. à 15° et 0, 760 mm, les 200 grammes du N° 1 correspondent à 179,3 litres par kilogramme et les 277 grammes du N° 2 correspondent à 248,4 litres par kilogramme.

¶I. DISCUSSION CRITIQUE DES ESSAIS DE PUTEAUX. — Nous devons rappeler avant tout que M. Heibling soutient comme il a été établi plus haut :

1° Que dans la métallurgie thermo-électrique on doit viser, tout comme dans la métallurgie courante actuelle, à rendre fluide toute la matière à traiter;

2° Que dans le four électrique à arc appliqué à la métallurgie, le laitier doit être conducteur de l'électricité sinon l'arc devient impossible.

A. — Le premier essai avait pour objectif de tenter la fabrication du ferro-chrome riche sans fondant ou avec le minimum de fondant possible.

Comme il résulte du constat sur cet essai, l'emploi d'une force électrique de 64 chev.-heure n'a donné qu'environ 5 kilogrammes de métal riche, ce qui correspond à une utilisation de 12,8 chev.-heure par kilogramme de matière produite. Au surplus, le métal obtenu n'avait aucune forme pratique; c'était une sorte de ruban contorsionné de 2-3 centimètres d'épaisseur et qui de lui-même s'était brisé en éclats et fragments de 15-20 centimètres cubes pour les plus gros.

Un seul fragment atteignait environ 50-60 centimètres cubes; ce fragment avait pris naissance au contact des seuls 300-400 grammes de carbure de calcium obtenus dans l'opération. Le mélange N° 1 enfourné ne pouvait donner de carbure. Celui qui s'y trouvait provient du mélange N° 2 (chaux et charbon), que M. Heibling a été obligé de charger à un moment donné pour essayer de régulariser la marche du four. Celui-ci n'a jamais voulu prendre une allure normale. Les variations de résistance étaient très grandes et le travail a été extrêmement dur.

La marche du four, la difficulté du travail et le résultat obtenu semblent indiquer assez clairement que la présence d'un fondant pourrait sans doute améliorer de beaucoup l'opération.

Quelle était en réalité la composition de la gangue, c'est-à-dire de tout ce qui n'était pas oxydes métalliques ?

Le mélange préparé renfermait :

15 kg. de minerai à 33,3 p. 100 d'impuretés, soit en impuretés.	4,930 kg.
3 — du mélange n° 2 renfermant environ 1,520 kg. de chaux vive.	1,150 kg.
Total.	6,100 kg.

Dont la composition chimique était par suite :

Al ² O ³ .	1,961 grammes, soit	31,1 p. 100
MgO.	2,423 — —	37,7 —
SiO ² .	0,566 — —	9,2 —
CaO.	1,150 — —	18,8 —
	6,099 — —	99,8 —

Cette gangue est notamment infusible. Elle ne contenait en somme que 18 p. 100 de chaux contre 39 p. 100 de magnésie et 32 p. 100 d'alumine, alors que jusqu'ici la présence de 5 p. 100 de magnésie seulement en présence de 95 p. 100 de chaux a été considérée comme un empêchement à la production du carbure. Enfin les 9 p. 100 de silice ne pouvaient en aucune façon transformer le tout en un laitier fusible ordinaire.

Quel serait donc le résultat avec un laitier fusible et conducteur du courant électrique ?

B. — Le deuxième essai devait avoir pour but de démontrer précisément la facilité de la fabrication des ferro-alliages en présence d'un laitier conducteur.

Dans cet essai du 16 février 1897, l'emploi d'une énergie de 50,4 chev.-heure a donné un bloc de 8 kilogrammes de falcation faite de la charge métallique de 330 grammes, il reste donc une production de 7,670 kg., soit : $\frac{50,4}{7,67} = 6,70$ chev.-heure par kilogramme.

Dans le premier cas, sans fondant on avait un kilogramme de produit par 12,8 chev.-heure.

Dans le second cas, avec fondant conducteur on avait un kilogramme de

produit avec 6,7 chev.-heure. On est obligé de reconnaître que le résultat paraît fort caractéristique. Le rendement passe du simple au double. Enfin le métal a une forme pratique : ce sont des lingots aux contours arrondis, ramassés en deux blocs, sans cassure aucune.

Les analyses du métal ont donné les résultats suivants :

Chrome	64,50	p. 100
Fer	20,21	—
Aluminium.	12,58	—
Carbone	1,20	—

Le carbure a donné 179 litres d'acétylène au kilogramme.

Quelle était ici la composition du laitier ?

Les 35 kg. de minerai renfermaient 33,3 p. 100 d'impuretés.	8,320 kg.
Chaux additionnée	30 —
	<hr/>
	38,320 kg.

Ce qui correspond à la composition chimique suivante :

Al ² O ³	3,298 grammes, soit	8,67	p. 100
MgO.	4,072	—	10,61
SiO ²	0,946	—	2,46
CaO.	30,000	—	78,26
	<hr/>		
	38,316		100

Il convient d'ajouter à ces impuretés, celles, assez notables, qui proviennent des cendres des 26,6 kg. de coke employé. Nous négligeons ce facteur, malgré son importance, parce qu'il n'a pas été déterminé. Il explique toutefois la teneur assez basse en acétylène du carbure produit. 8 p. 100 de cendres sur 26,6 kg. donnent déjà 2,128 kg. d'impuretés, ce qui abaisse à 75 p. 100 la teneur réelle en chaux, alors que le rendement en acétylène correspond aux 59 p. 100 d'un carbure à base de chaux pure. Il est d'ailleurs évident que le choix du charbon à utiliser a son importance.

Quoi qu'il en soit, cette gangue renfermait 25 p. 100 d'impuretés au moins, à côté de 75 p. 100 de chaux qui elle-même n'était certainement pas une chaux pure, mais bien une simple chaux grasse du commerce. L'analyse d'ailleurs n'y décele que 32 p. 100 de calcium.

Il est évident que du carbure obtenu dans de pareilles conditions ne peut être que d'un faible rendement. Il a donné cependant 179 litres par kilogramme.

Remarquons également la présence de 10 p. 100 de magnésie qui est considérée comme un empêchement dirimant à la formation du carbure, même à la dose de 5 p. 100.

Sous ce rapport le procédé paraît robuste et ce résultat n'est certainement atteint que grâce à la présence d'un métal de la famille du fer, comme M. Heibling l'expose dans son brevet. Ces métaux dissolvant le carbone avec une grande facilité, la réduction et la carburation de terres alcalino-terreuses et des terres réfractaires s'en trouvent incontestablement facilitées.

Il importait cependant de savoir s'il était possible, même avec un minerai à gangue impropre, d'obtenir un carbure de meilleure qualité. C'est la raison d'être du 3^e essai, dans lequel M. Heibling, tout en traitant les mêmes minerais, a visé à abaisser, dans le laitier, la teneur en impuretés et notamment en magnésie.

C. — 3^e essai. — Il reste un poids de 51 kilogrammes du mélange n° 3.

M. Heibling l'a additionné de 10 kilogrammes de chaux vive et de 12 kilo-

grammes de coke, de façon à réduire de moitié le rôle des impuretés du minéral. Il arrivait ainsi à traiter le mélange suivant :

Minerai	15,500 kg.	contenant	5,161 kg.	d'impuretés.
Chaux	18,600	—	—	18,600 kg. de chaux.
Charbon	19,900	—		
Charbon	12,000	—	ajouté.	
Chaux	19,000	—	—	<u>19,000 kg. de chaux.</u>
Total				42,761 kg.

Les 51 kg. ancien mélange n° 3 renfermaient :

Les 5,161 kg. d'impuretés sur 42,761 kg. répondent à un mélange à 12 p. 100 de matières étrangères. En comptant le charbon à 8 p. 100 de cendres, les 31.900 kg. donnaient environ 2,500 kg. de matières étrangères, ce qui porte le mélange finalement à 17 p. 100 d'impuretés au moins ; là-dessus 5 p. 100 de magnésie.

La réduction ou, si l'on veut, la dilution de ces matières étrangères semble jouer un rôle d'une certaine importance.

Les rendements, en effet, ont été plus élevés encore, quoique l'opération n'ait pas duré plus de une heure et demie.

L'utilisation de 44,8 chev.-heure a donné un bloc de 8,600 kg. brut. En déduisant la charge de 300 grammes, il reste donc 8,300 kg.

Soit $\frac{44,8}{8,3}$ 5,39 chev.-heure par kilogramme.

De plus, le kilogramme de carbure a donné cette fois 248 litres d'acétylène, ce qui correspond aux 83 p. 100 d'un carbure fabriqué avec chaux pure ; le carbure du commerce donnant 300 litres au kilogramme, les impuretés s'élevaient donc bien à environ 17 p. 100.

Tous ces chiffres semblent confirmer singulièrement les théories émises par M. Heibling.

Le kilogramme du 1^{er} essai sans fondant exige 12,8 chev.-heure.

Le kilogramme du 2^e essai avec fondant et 25 p. 100 d'impuretés exige 6,7 chev.-heure.

Le 3^e essai fondant et 27 p. 100 d'impuretés exige 5,4 chev.-heure.

Ces expériences nous montrent la possibilité d'opérer des transformations métallurgiques auxquelles on avait pu songer jusqu'à ce jour. Les températures obtenues dans les hauts fourneaux n'étant pas et ne pouvant pas être assez élevées pour les faire réussir.

Le grand obstacle, aux grandes élévations de température dans le haut fourneau, était l'entrée, dans le foyer de la combustion, d'une masse considérable d'air, destinée à l'entretenir et qui lui empruntait les quantités de chaleur nécessaire à l'amener à un équilibre de température avec les matières que l'on avait à traiter.

Dans le four électrique, rien de semblable. Une fois le four chargé, toute la quantité de chaleur qui y est produite contribue à chauffer la matière à traiter et celle-là seulement.

Le procédé de traitement des ferro-alliages, imaginé par M. Heibling, est une des premières applications de ce nouvel instrument, nous en verrons sans aucun doute surgir de non moins intéressantes pour d'autres métaux.

PROCÉDÉ BORCHERS. — C'est avec un des appareils décrits plus haut, et particulièrement celui qui est représenté figure 139 que Borchers a pu obtenir du chrome fondu. Dans la cuve formée par les briques réfractaires A, B, C, D, F, S, on tasse un mélange d'oxyde de chrome et de charbon autour de la

baguette en charbon K qui, étant placée entre les gros charbons K, K à l'intérieur du mélange, peut au moyen d'un fort courant (8 à 10 ampères par

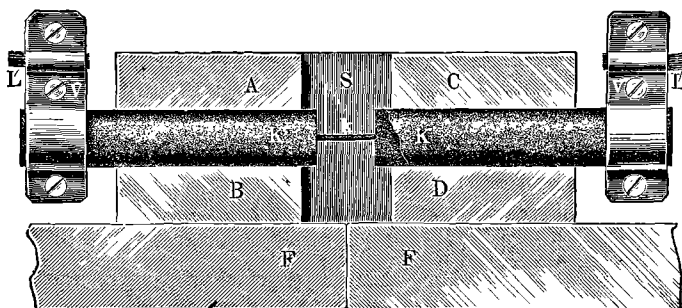


Fig. 139.

millimètre carré de section de la baguette K) être chauffé rapidement à une température assez élevée pour produire non seulement la réduction de l'oxyde, mais encore la fusion du métal.

PROCÉDÉ MOISSAN. — M. Moissan a réussi, en 1893 au moyen de la haute température produite dans un four électrique, à réduire avec facilité le sesquioxyde de chrome par le charbon, soit dans un appareil intermittent, soit dans un appareil continu.

Mais dans ces premiers essais, il obtenait un carbure de chrome plus ou moins riche en carbone et non un métal pur.

M. Moissan affina ensuite la fonte de chrome, en la chauffant en présence d'un excès d'oxyde.

Le chrome ainsi préparé, chauffé dans un courant de chlore, se transforme en chlorure volatil sans laisser trace de carbone.

PROCÉDÉ DE LA SOCIÉTÉ F. KRUPP, D'ESSEN. — Basé sur l'électrolyse, *par fusion ignée*, de chlorures doubles de chrome et de métaux alcalins, avec anodes en ferro-chrome brut, c'est-à-dire carburé ; on obtient à la cathode un ferro-chrome exempt de carbone.

PROCÉDÉ GOLDSCHMIDT. — Basé sur la réduction de l'oxyde de chrome par l'aluminium, ce procédé est un des premiers exemples de la méthode *aluminothermique* que nous décrivons plus loin à l'article aluminium.

PROCÉDÉS DIVERS. — Parmi les ingénieurs et industriels français qui ont réussi à produire le chrome au four électrique se trouvent *Poulenc* qui obtient le chrome pur ; *François Clerc*, le ferro-chrome renfermant 60,65 et 70 p. 100 de chrome ; la *Société néo-métallurgique*, la fonte de chrome, le ferro-chrome à la teneur de 67 p. 100, le cuivre-chrome avec 30 p. 100 de chrome, le nickel-chrome à 75 p. 100.

Application.

Le chrome est surtout employé dans l'industrie du fer, sous forme de ferro-chrome, pour la production d'aciers denses et très résistants.

MANGANÈSE**Métallurgie.**

Dans la nature, le manganèse se présente généralement sous la forme d'oxydes, MnO^2 le minerai le plus répandu, M^2O^3 dans la braunite, Mn^3O dans l'hausmannite, d'hydroxyde $Mn^2O^2(OH)^2$ dans la manganite; on rencontre aussi un sulfure MnS^2 , un carbonate $MnCO^3$ et un manganite multibasique $(Mn, Ba, K^2) O, 4 MnO$.

PRÉPARATION, PAR RÉDUCTION, DU SPIEGEL ET DU FERRO-MANGANÈSE. — Les minerais de fer manganésifères, ou les minerais de manganèse oxydés et mélangés avec des minerais de fer, sont réduits, après addition de fondants appropriés, dans les hauts fourneaux, ou dans des fours à creusets.

On obtient ainsi des ferro-manganèses qui, suivant la pureté des minerais traités, présentent des teneurs en manganèse variant entre 5 et 85 p. 100.

Les ferro-manganèses à 5-20 p. 100 sont désignés plus spécialement sous le nom de *spiegel*.

Électro-métallurgie.

On peut appliquer l'électricité à la métallurgie du manganèse de deux manières, comme pour le chrome.

PROCÉDÉS ÉLECTRO-THERMIQUES. — M. Moissan a réduit facilement, au four électrique, le protoxyde de manganèse pur par le charbon et produit des carbures de manganèse dont la teneur en carbone variait entre 15' et 6 p. 100.

Cette fonte de manganèse, amenée à l'état de fusion et mise en présence d'un excès d'oxyde, fournira du manganèse exempt de carbone.

PROCÉDÉS ÉLECTROLYTIQUES. — *Borchers* dit qu'on pourrait appliquer à la métallurgie du manganèse, les procédés adoptés pour l'aluminium, et employer pour cela un four semblable, et combiné du reste pour toutes les applications de l'électrolyse par fusion ignée, où le métal obtenu est de densité supérieure à celle de l'électrolyte.

La figure 140 en donne une vue d'ensemble et montre qu'il peut être rangé dans le groupe des fours cathodes, avec les fours Siemens, Minet et Héroult.

Si donc on mélange des fluorures alcalins ou alcalino-terreux et d'autres sels fusibles, mais pas trop volatils, avec de l'oxyde de manganèse et qu'on soumette à l'électrolyse ce bain en fusion, en prenant comme anode un bloc de charbon aggloméré il est probable qu'on arrivera à produire du manganèse

fondu, étant donné que la température de fusion de ce métal n'est pas très élevée.

De toutes façons, il sera toujours facile de préparer de cette façon des alliages de manganèse-aluminium qui dans certains cas, rempliront le même but que le manganèse.

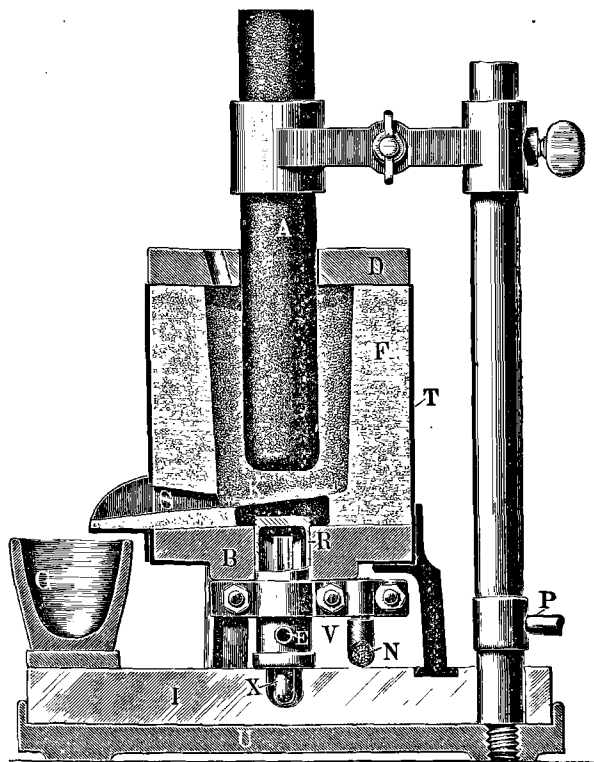


Fig. 140.

Voltmer a proposé d'électrolyser des sels haloïdes de manganèse fondu, avec des anodes en oxyde de manganèse et charbon.

On peut aussi appliquer pour la préparation du manganèse, le procédé de la *Société Fr. Krupp*, mentionné à propos du chrome et qui consiste à électrolyser des sels de manganèse fondu avec des anodes en ferromanganèse.

Les ingénieurs et industriels cités plus haut pour le chrome réussissent également bien à produire les ferromanganèses à diverses teneurs.

Application. — Le manganèse est employé sous forme de ferromanganèse et de spiegel dans l'industrie du fer, pour la désulfuration de la fonte et pour la recarburation du fer malléable.

Parmi les producteurs français d'alliages de manganèse, citons : François Clerc, ferromanganèse à 83 p. 100 ; société néo-métallurgique, silicomanganèse à 80 p. 100 de manganèse.

ALUMINIUM

L'aluminium se trouve dans la nature sous forme d'oxyde Al_2O_3 dans le corindon, le saphir, l'émeri ; d'hydroxyde dans la bauxite, l'hydrargillite, le diaspre ; de sels dans la cryolithe (fluorure double d'aluminium et de sodium), l'alun, les feldspaths, les schistes et les argiles.

Les procédés d'extraction de l'aluminium sont nombreux et peuvent être divisés en trois classes bien distinctes :

1° MÉTHODES CHIMIQUES. — Comprenant les procédés Wöhler, Henry Sainte-Claire Deville, Castner, Netto, Grabau, Webster, Frismuth, etc.

2° MÉTHODES ÉLECTRIQUES. — a) *Procédés électro-thermiques* : Cowles, Brin, Héroult, Bessemer, Stefanite, Moissan (carbures d'aluminium).

b) *Procédés électrolytiques* : Adolphe Minet, Hall, Héroult, Kiliani, Harnes, Kleiner, Berg, etc.

Il en est, parmi ces méthodes, qui ont reçu une application industrielle importante ; d'autres n'ont pas dépassé la période d'essai, d'autres encore n'ont été sanctionnés par aucune expérience. Nous les passerons indistinctement toutes en revue, sauf à nous étendre davantage sur celles qui présentent le plus d'intérêt, tant au point de vue scientifique qu'industriel.

1° MÉTHODES CHIMIQUES

HISTORIQUE. — L'aluminium a été isolé, pour la première fois, en 1827, par Wöhler, qui l'obtint impur et en petite quantité, en faisant agir le *potassium* sur le chlorure anhydre d'aluminium.

Tous les efforts tentés, avant cette époque, par Davy, Berzélius, CErsted pour décomposer l'alumine par la pile n'avaient pas donné les résultats qu'on était en droit d'espérer, après la réussite de la décomposition par le courant électrique des oxydes alcalins.

CErsted avait également essayé sans succès de réduire par les métaux alcalins, le chlorure d'aluminium qu'il venait de découvrir.

Cette méthode remarquable ne devait réussir qu'entre les mains de Wöhler.

En même temps que l'aluminium, ce savant parvint à isoler le glucinium et le zirconium.

L'aluminium, préparé en 1827, se présentait sous la forme d'une poudre grisâtre, marquant des propriétés physiques communes aux métaux ; en 1845, cependant, Wöhler parvint à produire ce métal à l'état de globules malléables, présentant l'éclat métallique ; il put par suite, en déterminer les principales propriétés physiques et chimiques.

On était loin de se douter à cette époque que l'aluminium deviendrait un métal usuel.

Cette découverte, qui fut le résultat d'une étude plus approfondie de l'alu-

minium, obtenu à l'état de pureté parfait, était réservé à Henri Sainte-Claire Deville (1854).

Pendant, bien que l'aluminium ait été préparé en assez grande quantité jusqu'en 1887, il était resté à un prix élevé, qui en restreignait l'emploi et le rangeait dans la catégorie des métaux précieux.

Les perfectionnements apportés aux anciens procédés chimiques, et surtout les nouvelles méthodes électrolytiques ont abaissé son prix de revient, et aujourd'hui, l'aluminium a pris parmi les métaux usuels la place importante, que lui assurent certaines de ses propriétés et particulièrement sa légèreté.

PROCÉDÉ HENRI SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — Le savant Français réalisa un premier progrès en substituant le sodium au potassium, employé jusqu'en 1834 comme métal réducteur dans la méthode Wöhler.

De plus, grâce aux travaux de Brüner, Mitscherlich, Donny et Mareska, sur la fabrication du potassium et du sodium, Henri Sainte-Claire Deville put se procurer des masses considérables de ce dernier métal, et par suite réduire de grandes quantités de chlorure d'aluminium.

C'est à cette condition surtout qu'il attribua la réussite de ses expériences.

Toutefois, la préparation industrielle de l'aluminium présentait d'autres difficultés; outre la production rapide et à bon marché de grandes masses de sodium, on dut créer deux autres industries: l'extraction et la purification de l'*alumine*, la transformation de cet oxyde en *chlorure anhydre d'aluminium*, auxquelles il faut ajouter la *réduction* du chlorure d'aluminium par le *métal alcalin*.

Faisons également remarquer, qu'au moment même des recherches de Deville, un minerai d'aluminium, la cryolithe, qui est un fluorure double d'aluminium et de sodium, $Al^3Fl^6, 6NaFl$, était découvert au Gröenland. Henry Sainte-Claire Deville employa ce sel comme fondant en en mélangeant des proportions variables avec le chlorure anhydre d'aluminium; il constata que la réaction chimique était facilitée par la présence de la cryolithe.

Les recherches du savant français commencèrent à la Sorbonne, en 1854; les premiers essais industriels eurent lieu à la Glacière, dans l'usine Rousseau, et furent continués un peu plus tard à Nanterre, sous la direction de M. Morin.

PROCÉDÉ ROSE. — En 1856, les frères Tessier fondèrent à Amfreville, près de Rouen, une usine, où l'aluminium fut préparé par un procédé, proposé par Rose, et basé uniquement sur la réduction de la cryolithe, procédé imaginé en 1855 par le docteur Percy, c'est-à-dire une année après les premières recherches d'Henry Sainte-Claire Deville.

Il est juste de dire que MM. Tessier, avant d'installer leur usine, avaient étudié la question de l'aluminium dans le laboratoire même de Deville.

Jusqu'à ces dernières années, les procédés du chimiste français ont été exploités à Salindres, où l'on produisait en moyenne annuellement 2000 kilogrammes d'aluminium.

PROCÉDÉ BEKETOFF. — Basé sur l'emploi du magnésium, comme métal réducteur (1865) au lieu du sodium.

PROCÉDÉ CASTNER. — A été exploité par l'*Aluminium Company limited*, à Oldbury, près Birmingham, son principe est le même que celui des méthodes précédentes.

Les perfectionnements apportés par Castner se rapportent à deux points principaux : *la préparation du sodium à basse température, à l'aide de la soude caustique; la préparation du chlorure double d'aluminium et de sodium*¹.

PROCÉDÉ NETTO. — Exploité par l'*Alliance Aluminium Company* à Wallsand, près Newcastle, c'est une modification des anciens procédés à la cryolithe, proposés tout d'abord par Henry Sainte-Claire Deville, puis par Rose et Percy.

Il est basé sur la réduction de la cryolithe par le sodium et présente trois points principaux : *préparation du sodium; préparation de la cryolithe artificielle; traitement de la cryolithe par le sodium.*

PROCÉDÉS DIVERS. — A côté des méthodes que nous venons de citer et qui après avoir reçu une sanction industrielle importante, ont dû céder la place aux méthodes électrolytiques, il en existe un certain nombre, qu'il est intéressant de connaître, en raison des tentatives nouvelles auxquelles elles ont donné lieu, tentatives qui se rapportent, soit au principe même de la réaction soit aux manipulations et aux appareils employés.

C'est ainsi que, dans quelques-unes d'entre elles, on n'emploie plus le sodium comme réducteur, mais d'autres éléments; ainsi,

KNOWLES et CORBELLI ont essayé *le cyanogène.*
 GERHARD et FLEURY — *l'hydrogène carburé.*
 MORRIS et CHAPELLE — *le charbon.*
 MORRIS a essayé *l'acide carbonique.*
 LAUTHERBORN et NIEVERTH ont essayé *le fer.*
 CALVET et JONHSON BEUSON — *le cuivre.*
 DULLS, BASSET et SEYMOUR — *le zinc.*
 WILDE a essayé *le plomb.*
 WELDON a essayé *le manganèse.*

Il convient de rappeler que tous ces essais de réduction ont été effectués sans le concours de l'électricité. Nous ne croyons pas qu'ils aient donné jusqu'à ce jour de bons résultats. Au contraire, avec l'aide de l'agent électrique on arrive à produire facilement les alliages d'aluminium, en faisant agir sur les sels halogéniques d'aluminium ou sur l'alumine, les métaux qui doivent entrer avec certaines proportions, dans l'alliage à réaliser.

PROCÉDÉ FRISMUTH. — On met en présence, dans un récipient, des vapeurs de sodium et de chlorure double d'aluminium et de sodium provenant de distillations obtenues dans des cornues séparées, de la façon suivante : le chlorure double est volatilisé, en présence du sel marin dans un courant de chlore; quant à la vapeur de sodium elle est obtenue, en chauffant au rouge un mélange de carbonate de soude et de charbon.

¹ Voir pour les détails des méthodes chimiques de préparation de l'aluminium : *l'Aluminium*, par Adolphe Minet; 2 vol., Bernard-Tignol, éditeur, Paris.

PROCÉDÉ WOBSTER. — Basé sur le même principe que celui de Deville, il consiste plus spécialement à former le chlorure d'aluminium, en partant de l'alun, de façon à éviter les deux principales impuretés de l'aluminium, le fer et le silicium.

Ce procédé a été exploité à Holyhead, près Birmingham, par l'*Aluminium Crown metal Co.*

PROCÉDÉ WHITE ET THOMSON. — Analogue à celui de Rose. On mélange trois parties de sodium et quatre parties de cryolithe en poudre chauffée à 100°, au bain-marie. Ce mélange est rendu homogène par un brassage et refroidi. On ajoute ensuite quatre parties de chlorure d'aluminium.

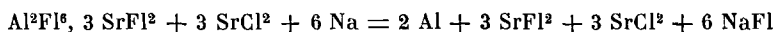
On réduit le tout dans un four à réverbère, préalablement porté au rouge.

PROCÉDÉ REILLON, MONTAGNE ET BOUGEREL. — Repose sur une réaction dont l'exactitude n'est pas démontrée : la formation de l'aluminium, en chauffant un mélange d'alumine, de charbon et de sulfure de carbone, en faisant agir sur ce mélange, un hydrocarbure.

PROCÉDÉ BALDWIN DE CHICAGO. — Basé sur une réaction mal définie, et surtout non encore réalisée : on fait un mélange de bauxite, charbon pulvérisé, sel marin ; ces divers composés réagiraient entre eux sous l'action de la chaleur et il se formerait un composé d'aluminium et de sodium.

On parviendrait à séparer l'aluminium du métal alcalin, en fondant l'alliage obtenu avec une nouvelle quantité de chlorure de sodium.

PROCÉDÉ FELDMAN, DE LINDEN. — Consistant à traiter par la fusion un mélange de fluorure double d'aluminium et de strontium, auquel on ajoute du sodium ; ce qui donne naissance à la réaction suivante avec trois molécules de chlorure de strontium en excès :



On lave pour séparer le fluorure de strontium insoluble qui sert indéfiniment pour les opérations suivantes.

PROCÉDÉ FAURIE. — On fait un mélange de soufre, de charbon et d'alumine, que l'on porte au rouge. Il se forme des sulfures d'aluminium et du sulfure de carbone ; au rouge blanc, il se produirait de l'aluminium.

PROCÉDÉS STEPHEN ET SANDERSON. — Leur description est très obscure. Dans un premier cas on traite par les vapeurs d'acide fluorhydrique un mélange d'alun et d'émeri porté au rouge jusqu'à ce que la masse devienne pâteuse.

La fusion précipiterait des granules d'aluminium ferreux, dont on enlève le fer par l'acide sulfurique étendu.

On ajoute de l'hématite, lorsqu'on veut produire un alliage d'aluminium et de fer.

Dans une autre manière, on obtient la réduction du chlorure d'aluminium par le zinc, en faisant réagir les vapeurs de zinc en excès sur du chlorure d'aluminium, au rouge blanc.

Il se produirait un culot d'aluminium mélangé avec du zinc ; on enlèverait ce dernier métal en portant l'alliage à une température de 1100°.

PROCÉDÉ DE LA GREAT WESTERN ALUMINIUM SMITHING AND REFINING C^o. — On ajoute à du fluorure d'aluminium fondu un réactif tel que le soufre, le bore, le silicium, ayant plus d'affinité pour le fluor que l'aluminium, et pouvant par conséquent réduire le fluorure d'aluminium, en mettant ce métal en liberté.

2^o MÉTHODES ÉLECTRIQUES

Nous savons que les méthodes électriques, appliquées à la production de l'aluminium, forment deux groupes : les méthodes *électro-thermiques* ; les méthodes *électrolytiques*.

On range indistinctement parmi les procédés électro-thermiques tous ceux où la force électromotrice du courant, est au moins égale à la *force électromotrice de l'arc voltaïque*, soit 30 à 35 volts environ.

Au contraire, dans les méthodes *électrolytiques* on opère avec des forces électromotrices les plus voisines possibles des *forces électromotrices de décomposition* des électrolytes traités ; lorsque ceux-ci sont à base de fluorure d'aluminium, la différence de potentiel aux électrodes varie entre 4 et 8 volts, suivant qu'on applique, ou non, au four électrique, une source extérieure de chaleur.

Avec les méthodes *électrolytiques*, les masses du métal produit sont toujours proportionnelles à la *quantité d'électricité* mise en jeu, c'est-à-dire au nombre de coulombs qui traversent l'électrolyte.

Avec les méthodes *électro-thermiques* le poids du métal mis en liberté augmente plus rapidement que la quantité d'électricité employée ; il tend à être proportionnel au *carré de la quantité d'électricité* ; pour que cette proportionnalité fût rigoureuse, déduction faite des pertes par rayonnement, il faudrait que l'électricité ne remplit exclusivement que le rôle d'agent calorifique, c'est-à-dire qu'aucune partie n'exerçât une action électrolytique sur les matières en fusion.

De sorte que si, parmi les procédés électro-thermiques ou plus généralement les procédés appliqués avec une force électromotrice voisine de celle de l'arc, le poids du métal déposé tendait à être proportionnel au nombre des coulombs qui traversent les matières, on serait en droit de conclure qu'il se produit par l'action du courant un véritable électrolyse et de ce fait la méthode considérée pourrait être placée, indistinctement dans l'une ou l'autre classe ; ou mieux dans une classe intermédiaire qui comprendrait les procédés où les matières traitées ne peuvent être décomposées électrolytiquement qu'avec une force électromotrice égale à celle de l'arc.

PROCÉDÉS ÉLECTRO-THERMIQUES

Les procédés électro-thermiques appliqués à la production de l'aluminium sont basés sur la réduction de l'alumine Al_2O_3 , isolée ou mélangée avec un fondant, par le carbone ou un métal.

On n'obtient pas ainsi un métal à l'état pur, mais, suivant le mode d'opération, un alliage (Cowles, Héroult), ou un carbure (Moissan).

PROCÉDÉ MOUKTON. — L'application d'un courant électrique à la réduction de l'alumine par le charbon a été proposée pour la première fois par Moukton, en 1862; un courant électrique énergique était dirigé à travers une chambre de réduction chargée d'alumine et de charbon, afin de porter le mélange à la température nécessaire à la réduction cherchée.

Borchers a fait ressortir que dans ce temps, ce procédé n'aurait pas été applicable, même s'il eût fourni un métal susceptible d'être utilisé industriellement, car ce n'est que longtemps après l'invention des machines dynamo-électriques, qui eut lieu en 1872, qu'il a été possible de se procurer de l'énergie électrique à un prix suffisamment bas.

En réalité, Moukton ne pouvait produire avec son procédé qu'un carbure d'aluminium impropre à tout usage courant et non un métal pur et applicable à l'industrie.

PROCÉDÉS COWLES. — Après un long intervalle de temps pendant lequel on semble avoir abandonné toute idée d'application de l'électricité à la métallurgie, apparut, en 1884, le procédé des frères Cowles qui donne, sinon de l'aluminium pur, au moins des alliages où la teneur en aluminium atteint 20 p. 100 de la masse métallique.

Après avoir reconnu l'impossibilité d'obtenir un métal pur par réduction de l'alumine, au moyen du charbon, MM. Cowles eurent l'idée d'allier avec un autre métal l'aluminium, au fer et à mesure de sa mise en liberté; ils facilitaient ainsi la réduction de l'alumine, mais ils n'obtiennent qu'un ferro-aluminium, ou un alliage de cuivre-aluminium, suivant que le métal employé comme réducteur, en même temps que le charbon, était le fer ou le cuivre.

Les auteurs ne sont pas d'accord sur la nature même de la réaction observée dans le four Colwes.

Hampe n'admet pas que le charbon, même en présence d'un métal puisse réduire l'alumine et il pense que l'aluminium mis en liberté provient plutôt de la décomposition électrolytique de l'alumine fondue que de la dissociation de l'alumine par la chaleur; Borchers croit, au contraire, que dans le four Cowles l'effet du courant est simplement *électro-thermique*.

Nous avons donné (fig. 101 et 102) une coupe longitudinale du four Cowles et une vue d'ensemble d'un atelier de fabrication d'alliages d'aluminium, la figure 141 représente la coupe transversale du même appareil.

Nous connaissons déjà les divers dispositifs adoptés par ces ingénieurs dans l'établissement de leurs fours, ainsi que les diverses applications qu'ils en firent (voy. p. 277).

C'est le premier exemple d'une application en grand de l'électro-métal-

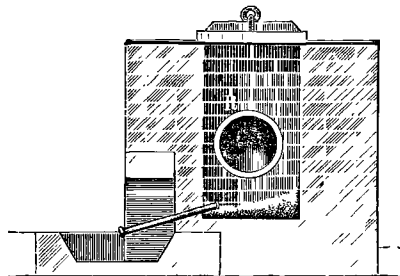


Fig. 141.

lurgie par voie sèche, basée sur un phénomène électro-thermique, comme

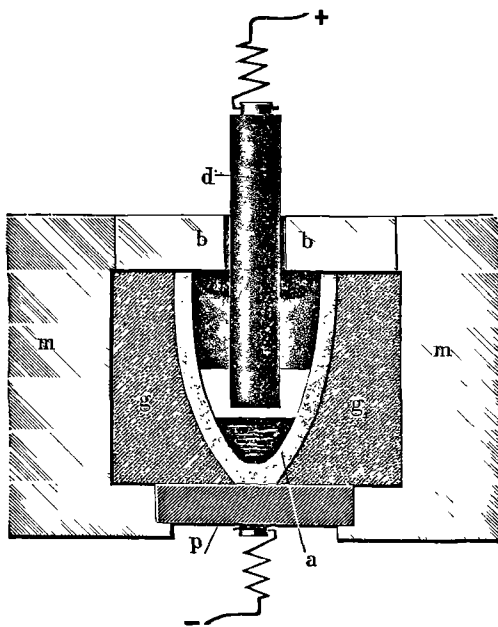


Fig. 142.

Héroult se sert dans ses premières expériences d'un four (fig. 142), composé d'un creuset *a*, posé sur

deux ans plus tard les procédés Minet, Héroult Hall, appliqués à la fabrication de l'aluminium pur, devaient constituer les premières tentatives importantes de l'électro-métallurgie basée sur l'électrolyse par fusion ignée.

PROCÉDÉ HÉROULT. — Étudié à Ivry en 1886-1887, il fut appliqué par la Société électro-métallurgique française à Froges (Isère) et aux usines de Lauffen-Neuhausen, près de Schaffouse (Suisse).

D'après la revendication de l'inventeur, ce procédé repose sur la fusion de l'alumine seule ou mélangée de fluorure d'aluminium, pour avoir un bain plus fluide, et sur sa réduction par le cuivre afin d'obtenir un alliage de cuivre-aluminium.

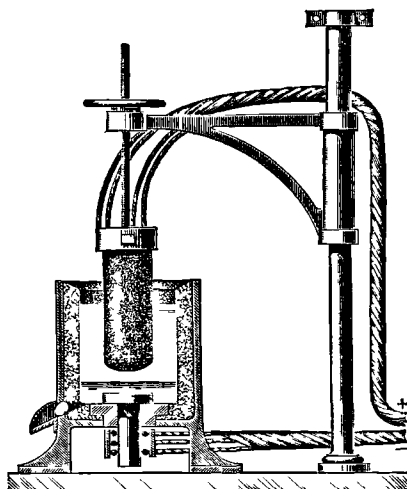


Fig. 143.

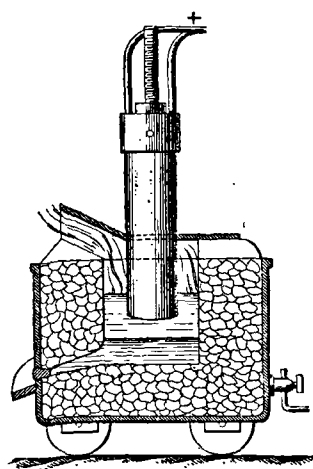


Fig. 144.

une plaque *p*, formée d'une matière conductrice ; l'espace entre le creuset

et la maçonnerie *m* est rempli de poudre de charbon de bois *g*; l'anode en charbon *d* est introduite par le couvercle *b*; le creuset lui-même forme cathode.

Les figures 143 et 144 représentent deux modèles industriels du four Hérault, l'un fixe l'autre mobile, que ce physicien employa en 1889 à la production électrolytique de l'aluminium pur et qu'il a appliqué dans ces derniers temps à la fabrication du carbure de calcium.

Dans le procédé Hérault, l'alumine étant fondue, on peut admettre qu'elle s'électrolyse au passage du courant et se résout en oxygène qui brûle le charbon de l'anode et en aluminium qui se dissout dans le cuivre fondu à la température de la réaction; mais ce phénomène électrolytique est sans doute accompagné de la réduction directe de l'alumine fluide par le cuivre.

Ce serait donc un procédé mixte, c'est-à-dire basé à la fois sur un phénomène électro-thermique et une réaction électrolytique.

La teneur de l'aluminium dans le bronze Hérault variait entre 10 et 25 p. 100.

On marchait, au début, avec une tension de 32 volts qui fut plus tard abaissée à 16 volts; avec cette dernière tension la dépense d'énergie rapportée à la production d'un kilogramme d'aluminium dissous dans le cuivre était de 40 chevaux-heure, environ.

RECHERCHES DE MOISSAN. — Les essais de réduction de l'alumine par le charbon abandonné par Cowles, sont repris par Moissan qui, en opérant à une température plus élevée, obtient le carbure d'aluminium répondant à la formule $C^3 Al^4$.

PROCÉDÉS DIVERS. — Parmi les procédés appliqués à la production de l'aluminium, au moyen de l'action directe de l'arc, nous avons eu déjà l'occasion de parler de ceux qui furent imaginés par Menges (fig. 112) et Kleiner-Fiertz (fig. 113); nous en examinerons quelques autres qui, s'ils n'ont pas reçu une application industrielle importante, présentent quelque intérêt au point de vue des fours qui y ont été employés.

PROCÉDÉ BORCHERS. — Le four appliqué à ce procédé est semblable à celui qui a été présenté (fig. 140) à propos de l'électro-métallurgie du manganèse; cet appareil qui ressemble à la cuve-cathode d'Hérault peut être employé aussi bien à la préparation électrolytique de l'aluminium pur, qu'à la production des alliages d'aluminium au moyen des méthodes électro-thermiques.

PROCÉDÉ WILLSON. — Le four employé par ce physicien (fig. 145) rappelle ceux d'Hérault et de Borchers, il est appliqué surtout à l'extraction de l'aluminium à l'aide de l'arc voltaïque et ne semble pas avoir donné de bons résultats économiques.

Willson a imaginé en 1890 un autre dispositif (fig. 146), dans le but de diminuer l'usure de l'anode dans les fours électriques mixtes, à action calorifique et électrolytique.

L'anode est constituée par un tube de charbon à l'intérieur duquel est

envoyé un jet d'hydrogène, de gaz d'éclairage ou d'un hydrocarbure quelconque. Cet appareil a servi principalement à fabriquer le bronze d'aluminium, au moyen du cuivre et du corindon.

Il est à remarquer que l'idée émise par Willson, en 1890, avait été développée en 1887 par l'auteur de cet ouvrage; nous n'attachons du reste aucune importance à

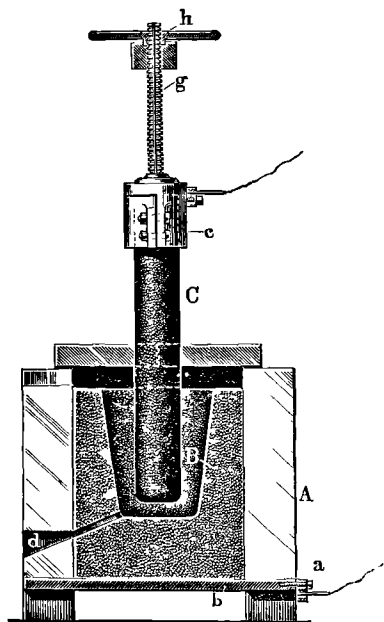


Fig. 145.

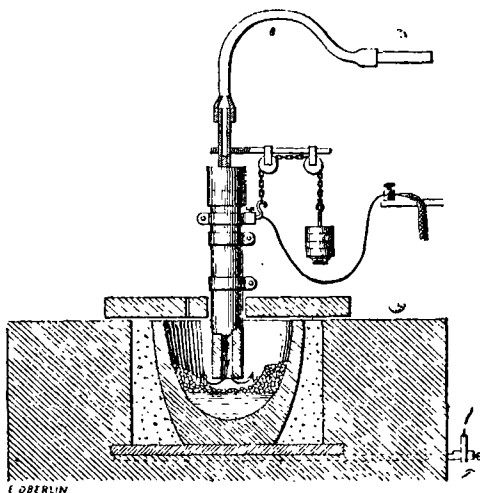


Fig. 146.

cette revendication et, si nous la formulons, c'est parce nous avons constaté que, dans nombre d'ouvrages parus récemment sur l'électro-métallurgie, on passe facilement sous silence les premiers foyers, pour s'étendre longuement sur les derniers venus qui en dérivent souvent.

PROCÉDÉ BRIN. — Le creuset ou fourneau électrique de MM. Brin frères est disposé de façon à permettre l'introduction d'un gaz inerte à la naissance de l'arc qui entoure d'une atmosphère neutre le lieu même de la réaction.

Ces gaz inertes agiraient alors, d'après MM. Brin, comme un véhicule pour transporter les vapeurs du foyer dans un condenseur, et pour les amener plus intimement, au moment même de leur formation, au contact des métaux avec lesquels on désire former des alliages.

Dans un autre procédé, MM. Brin emploient l'électricité sous deux formes différentes : à haute tension, 50 à 100 volts, et à tension moyenne, 20 à 35 volts.

Le bain employé dans le premier procédé qui est exclusivement électrothermique, est composé de : bauxite, 100 parties ; sel marin, 125 ; avec addition de borax.

On fond le mélange dans un creuset fermé, jusqu'à apparition de fumées

blanches ; on y plonge l'électrode négative en charbon, et on place l'électrode positive à la surface du bain.

L'arc jaillit dans ces conditions sous une tension de 40 à 100 volts ; l'aluminium prend naissance à l'électrode négative, mais il s'en volatiliserait une grande partie, si on ne le protégeait pas de l'oxydation par un courant d'acide carbonique qui l'entraîne, en même temps, dans les appareils de condensation disposés à la suite du creuset.

Dans le second procédé, les deux électrodes de charbon plongent dans le bain ; le chlore du chlorure de sodium se dégage au pôle positif ; le sodium et l'aluminium résultant de la réduction de l'alumine contenue dans la bauxite par une partie de sodium mis en liberté par l'électrolyse, se déposent sur le pôle négatif et forment au fond du creuset un alliage riche en aluminium.

On peut aussi employer des creusets emboîtés dans lesquels on dispose des fondants, et l'électrode positive de carbone ; le creuset intérieur renferme l'électrode négative et le bain.

On porte le tout au rouge vif et le passage du courant, d'une tension de 20 à 35 volts précipite, dans le creuset intérieur de l'aluminium renfermant un peu de sodium.

PROCÉDÉ BESSEMER. — L'appareil Bessemer (fig. 147) comprend trois parties : le foyer A ; le réducteur B ; et le condenseur C. Le foyer A, en tôle, garni et bourré de briques réfractaires, comme un générateur Siemens, est capable de résister à une pression de quatre atmosphères ; il est chauffé par un jet de gaz inflammable et d'air insufflé en *a* et dont les produits brûlés s'échappent par la cheminée X.

Une fois les briques portées au rouge, on ferme les ouvertures *a* et X et on injecte par le tube *b*, dans le réducteur B, préalablement chauffé, un jet de gaz combustible qui y brûle à une température très élevée, sous l'action d'un courant d'air chaud lancé au travers des briques de A, et de la pression élevée qui règne en B.

Le réducteur étant ainsi porté au rouge blanc, on y introduit la charge qui se compose d'un minerai d'aluminium pulvérisé et mélangé à du charbon, puis aggloméré sous forme de briquettes.

Ce mélange est additionné de fondants appropriés : carbonate de soude, chaux, borax, etc. ; on porte le tout à une température très élevée, au moyen de l'arc voltaïque, qui provoque la réduction de l'alumine par le carbone.

L'aluminium volatilisé à cette haute température va se précipiter dans le

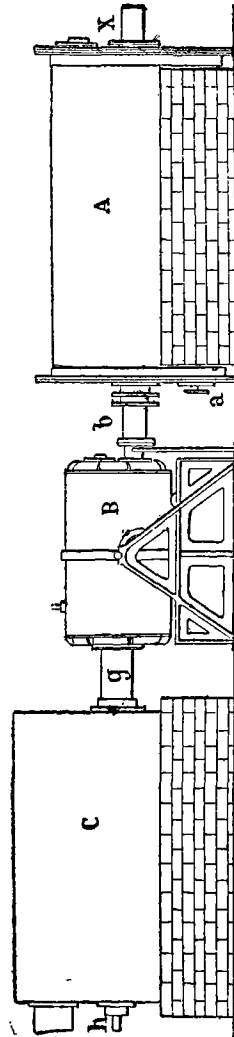


Fig. 147.

condensateur C, entouré d'une enveloppe d'eau, et où le gaz tombe à la pression atmosphérique.

Le réducteur B est aussi enveloppé d'eau permettant de régler la chaleur à l'intérieur.

Telle est la description succincte du procédé Bessemer, sur la réussite duquel on n'a aucune donnée.

PROCÉDÉ FARMER. — M. G. Farmer produirait directement l'aluminium pur au moyen de l'arc voltaïque. Pour y arriver, il le fait jaillir, au milieu d'un creuset réfractaire entre deux crayons.

Ces crayons ont de 10 à 15 millimètres de diamètre ; ils sont formés d'une pâte composée par moitié de charbon et de corindon ou d'éméri ; le tout est agglutiné avec du sucre ou des résidus de pétrole.

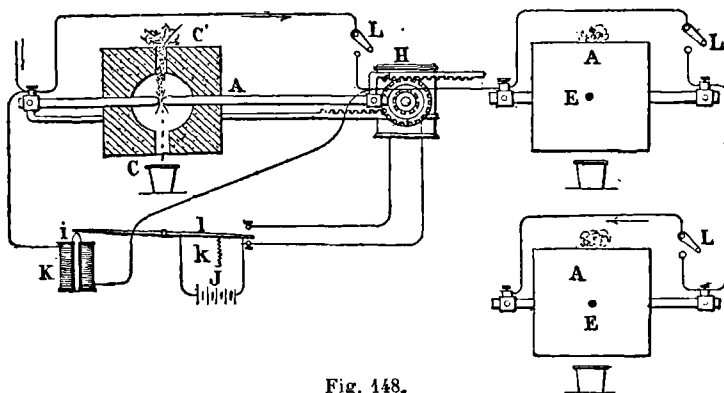


Fig. 148.

Le creuset reçoit par la tuyère E (fig. 148) un jet d'air ou de gaz d'éclairage, de vapeur de pétrole, de vapeur d'eau ou de zinc volatilisé.

D'après Farmer, ce jet a une action réductrice qui facilite l'opération ; il augmente en outre la température du creuset et y fait intervenir, en temps utile, les phénomènes de dissociation.

Un solénoïde K, en dérivation sur le circuit principal maintient l'arc au centre du creuset.

En effet, l'armature I du solénoïde s'abaisse en *i*, malgré le ressort K, dès que la résistance de l'arc augmente, et met ainsi en jeu dans le circuit de la pile *j* la dynamo H.

Les charbons sont ainsi rapprochés à la distance voulue par un mécanisme indiqué sur la figure et facile à comprendre.

On peut disposer les creusets A en série avec des coupe-circuits L qui permettent d'isoler ces creusets dès la fin de l'opération, et en nombre tel que la réduction s'opère d'une manière continue, sans que les génératrices soient interrompues.

Les gaz de la réduction s'échappent par l'évent C', tandis que l'aluminium, presque pur d'après l'inventeur, s'écoule par le trou de coulée C.

L'avantage du procédé de Farmer, ce serait de fonctionner indifféremment avec des courants alternatifs ou continus.

PROCÉDÉ GÉRARD LECUYER. — La figure 149 donne le détail de l'appareil employé par cet ingénieur. L'arc jaillit entre deux électrodes faciles à remplacer et formées de crayons composés d'un aggloméré de 50 parties d'alumine calcinée, 80 de charbon en poudre, et 100 parties de poussière de cuivre agglutinée par l'addition d'un peu de résine ou de goudron.

Un train de vis sans fin, facile à comprendre sur la figure, permet de faire avancer ces électrodes à mesure qu'elles s'usent.

Le bronze d'aluminium, ainsi produit, tombe sur la sole d'un four à réverbère, garnie d'un peu de chaux, pour en faciliter la fusion et chauffée en partie par la combustion de l'oxyde de carbone amené de l'arc par G.

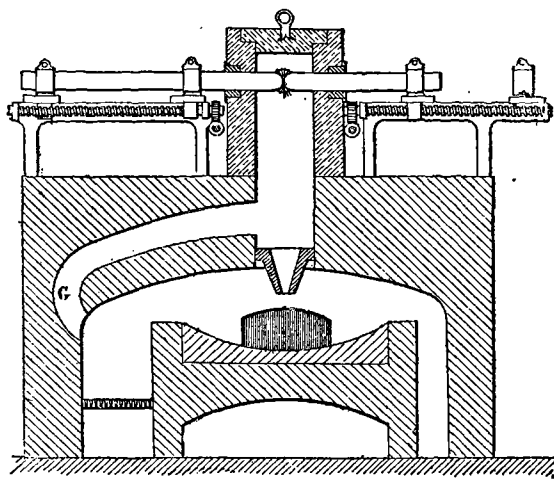


Fig. 149.

On obtient ainsi une masse métallique contenant 20 p. 100 environ d'aluminium.

C'est de cette masse que l'on part pour fabriquer l'aluminium, en la pulvérisant et en s'en servant, au lieu de cuivre pour préparer de nouvelles électrodes.

On arriverait ainsi, après plusieurs opérations et incorporations dans le mélange à traiter d'un métal de plus en plus riche en aluminium, à obtenir de l'aluminium presque pur.

PROCÉDÉ PEARSON ET PRATT. — Ces ingénieurs ont proposé de fabriquer des alliages de fer et d'aluminium dans les hauts fourneaux ou dans les cubilots mêmes, en partant directement du minerai d'aluminium.

A cet effet, on ajoute au minerai de fer, aussi argileux que possible, du fluorure de calcium (spath fluor) en place de calcaire ordinaire, puis on le passe au haut fourneau.

Lorsqu'on veut fabriquer ainsi de l'acier aluminé, il faut employer les minerais les plus purs, sans soufre ni phosphore; puis on traite la fonte alumineuse au Bessemer comme à l'ordinaire.

Il n'est pas indispensable de remplacer toute la chaux par du spath fluor ; on obtient de bons résultats en n'en remplaçant que 25 p. 100.

Avec des minerais de Staffordshire par exemple, protoxyde de fer et alumine, on peut employer une charge composée de : 40 parties de minerais argileux ; 11 de chaux ; 4 de spath fluor ; 60 de charbon avec le vent chaud, ou 60 de coke avec le vent froid.

PROCÉDÉ STÉFANITE. — Semblable au procédé Pearson et Pratt, et employé en Allemagne, il consiste à ajouter à la charge du haut fourneau de l'émeri ou de l'alun en poudre ou en briquettes.

On obtiendrait ainsi une fonte alumineuse qui, traitée au four à puddler, donne un métal se trempant comme l'acier, et beaucoup plus résistant que le fer.

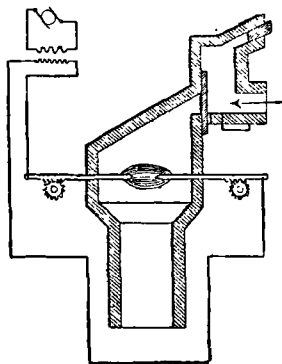


Fig. 150.

PROCÉDÉ SCHNELLER ET ASTFALCK (1890). — La température nécessaire à la réduction de l'alumine est obtenue au moyen de courants de haute tension, provenant de générateurs secondaires (fig. 150).

La haute tension est employée pour vaincre la mauvaise conductibilité électrique des matières à réduire et aussi afin de bénéficier de l'avantage résultant d'une grande surface offerte aux gaz appliqués à la réaction.

Cette réduction est obtenue par l'hydrogène ou un hydrocarbure convenable, introduits à l'intérieur du four.

La charge est constituée par de l'alumine, du sulfure, chlorure ou fluorure d'aluminium.

PROCÉDÉS ÉLECTROLYTIQUES

HISTORIQUE. — *Davy*, après avoir réussi à décomposer par la pile les hydrates alcalins, essaya, en 1807, d'appliquer la même méthode à l'alumine en vue de la préparation de l'aluminium ; l'oxyde d'aluminium résista à l'action des faibles courants dont il disposait.

Bunsen, réussit le premier, en 1854, à séparer l'aluminium par électrolyse des combinaisons fondues de ce métal ; il employa l'appareil qui lui avait servi deux ans avant à produire électrolytiquement le magnésium, et dans lequel il décomposa le chlorure double d'aluminium et de sodium facilement fusible.

Dans la même année et presque en même temps, *Henri Sainte-Claire Deville* prépara aussi de petites quantités d'aluminium, par l'électrolyse du chlorure double d'aluminium et de sodium.

Sans doute, le savant français, lorsqu'il rendit compte de ses recherches à l'Académie des Sciences, le 14 août 1854, devait ignorer les essais de *Bunsen* sur cette question dont les résultats avaient paru le 9 juillet de la même année dans les *Annales de Poggendorff*, mais il ne manque pas de rappeler

le procédé, à l'aide duquel Bunsen avait préparé le magnésium, en 1852, par décomposition de son chlorure, et de reconnaître que le professeur allemand avait ouvert une voie qui, dans les directions les plus variées devait conduire à d'intéressants résultats; ce sont les termes mêmes de Deville.

L'appareil dont disposa le savant français était formé d'un creuset en porcelaine P (fig. 151) placé dans un creuset de Hesse H; le tout était muni d'un couvert D, pourvu d'une fente pour laisser passer une lame de platine K, servant d'électrode négative et d'une ouverture plus grande pour l'introduction d'un vase poreux R. Dans ce dernier était suspendue, comme électrode positive, une baguette de charbon de cornue A.

Le fond du vase poreux était maintenu à quelques centimètres de distance du fond du creuset.

Le creuset et le vase poreux étaient remplis jusqu'à la même hauteur de chlorure d'aluminium et de sodium fondu, obtenu en mélangeant et chauffant ensemble deux parties de chlorure d'aluminium anhydre et une partie de chlorure de sodium.

La combinaison des deux sels s'effectue à environ 200° avec dégagement de chaleur, et l'on obtient une masse fondue très fluide, mais qui émet à la moindre élévation de température d'abondantes vapeurs de chlorure d'aluminium anhydre.

Au passage du courant, le chlorure d'aluminium se décomposait; le chlore se portait à l'électrode positive A d'où il se dégageait, l'aluminium se déposait sur l'électrode négative K, d'où on l'enlevait de temps en temps, après avoir retiré du bain cette électrode et fait refroidir.

On obtenait finalement de petites quantités d'aluminium sous forme de poudre qu'on réunissait en régules par la fusion.

Les résultats obtenus par Deville et par Bunsen et les observations dont ces savants les firent suivre présentent un grand intérêt, mais on se trouvait loin alors de la solution pratique du problème, c'est-à-dire de la préparation économique de l'aluminium par l'électrolyse du sel fondu.

Il est vrai de dire qu'il manquait à cette époque le principal élément de succès, la *production facile de grande quantité d'électricité* qu'apporta en 1872 la machine Gramme.

Mais il y avait d'autres difficultés à vaincre, et des plus considérables, car ce n'est que quinze années après l'apparition de cette machine qu'on réussit à établir un procédé d'extraction électrolytique de l'aluminium véritablement industriel.

Avant de nous occuper des méthodes de travail actuellement usitées, nous disons quelques mots sur celles qui les ont précédées et qui ont pris naissance entre 1867 et 1887.

PROCÉDÉ GAUDIN. — Basé sur l'électrolyse d'un mélange de cryolithe et

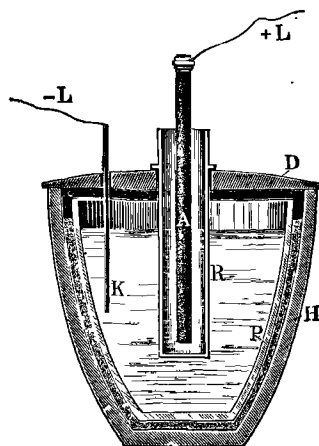


Fig. 151.

de chlorure de sodium fondus; par l'action du courant le fluorure d'aluminium se décompose, le fluor se porte au pôle positif, l'aluminium au pôle négatif. Aucun détail précis de ce procédé nous est parvenu.

PROCÉDÉ KAGENBUSCH (1872). — Electrolyse de l'argile fondu avec des flux et addition de zinc. Ce dernier s'unissait à l'aluminium et en était ensuite éliminé par distillation ou coupellation.

PROCÉDÉ BERTHAULT (1872). — Semblable à celui de Deville.

PROCÉDÉ FAURE (1880). — Électrolyse du chlorure d'aluminium.

PROCÉDÉ LONTIN. — Ce physicien entreprit des recherches sur l'électro-métallurgie de l'aluminium avant 1880, et les poursuivit jusqu'à sa mort (1886) sans avoir réussi à résoudre complètement le problème, mais il est juste de dire qu'il apporta à cette étude toutes les qualités d'observation qu'on rencontre dans ses autres travaux; et si l'on ne peut nier aujourd'hui que l'électro-métallurgie de l'aluminium n'ait été assise sur des bases solides et définitives par les procédés Héroult, Hall et Minet, dont la ressemblance est telle qu'ils paraissent ne faire qu'un, pour être juste, il faut considérer Lontin comme le précurseur direct de ces physiciens.

En 1882, Lontin basa, en effet, ses recherches sur l'électrolyse de l'alumine dissoute dans un fondant, et ce fondant, il n'y a aucun doute à cet égard, était composé d'un mélange de cryolithe et de chlorure de sodium; c'est aussi le principe sur lequel Héroult et Hall édifièrent plus tard leur procédé.

En 1886, Lontin ne dissolvait plus l'alumine dans un fondant, pour l'électrolyser ensuite, mais opérait toujours sur un bain de cryolithe et de chlorure de sodium, dans lequel il plongeait une anode formée d'un mélange de charbon et d'alumine, rééditant ainsi un dispositif de Deville; il admettait que le courant en traversant le bain, électrolysait le chlorure de sodium; le chlore se portant au pôle positif, attaquait l'alumine et la transformait en chlorure d'aluminium qui se mélangeait au bain; à partir du point où la proportion du chlorure d'aluminium dans le bain atteignait une valeur suffisante, c'était ce sel qui subissait l'influence du courant et non plus le chlorure de sodium; dès lors il se formait à la cathode de l'aluminium fondu, la température du bain Lontin étant supérieure à la température de fusion de l'aluminium, et le chlore devenu libre à l'anode attaquait des quantités d'alumine équivalentes au chlorure d'aluminium décomposé par le courant.

Lontin n'obtient aucun résultat digne de remarque dans ces dernières expériences que sa fin prématurée vint interrompre, mais, comme nous le disions plus haut, il avait ouvert la voie qui devait mener au succès.

PROCÉDÉ GRÆTZEL. — Basé sur l'électrolyse d'un mélange de chlorures et de fluorures fondus.

L'appareil (fig. 152) se composait d'un vase de fusion en porcelaine, en grès ou en matière réfractaire du même genre, que l'on préserve du contact direct d'un foyer extérieur par une enveloppe métallique.

Ce vase est muni intérieurement d'une garniture en métal, de préférence

en aluminium qui sert de cathode. L'anode consiste en une baguette de charbon K, qui est placée dans un tube en porcelaine G pourvu de fentes *g* et d'un tube *p* pour le dégagement du chlore.

Pendant l'électrolyse on introduit par le tube O' dans le vase à fusion un gaz réducteur, qui se dégage ensuite en O². Afin de diminuer la tension électrique à l'intérieur de l'appareil, ainsi que pour alimenter le bain de sel fondu au fur et à mesure de son épuisement, on place dans le tube en porcelaine G, à côté de l'électrode de charbon et en dehors de son point de contact, des plaques ou baguettes M formées d'un mélange à équivalents égaux d'alumine et de charbon.

Ce procédé ressemble au procédé Lontin et n'a pas été appliqué, même par son inventeur, qui suivant Borchers, ayant eu à préparer de l'aluminium en qualité de directeur de la *Hemelinger Aluminium und Magnesium fabrik*, se servit du procédé *Beketoff*, basé sur la réduction de la cryolithe par le magnésium.

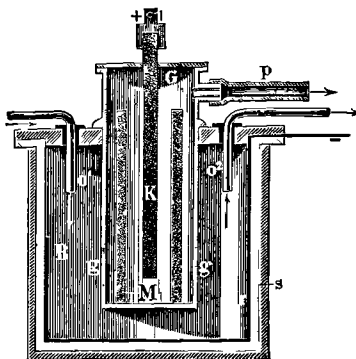


Fig. 152.

PROCÉDÉ BOGUSKI-ZDZIARSKI (1884). — Imaginé dans le but de préparer des alliages d'aluminium ; il est semblable aux procédés Lontin : de la cryolithe ou d'autres combinaisons de l'aluminium sont mélangées avec des fondants appropriés et fondus dans un *creuset en fer ou en graphite*, placé dans un fourneau convenablement disposé. Au fond de ce creuset se trouve le métal à allier avec l'aluminium. Pendant l'électrolyse, c'est l'alliage lui-même qui constitue la cathode, une baguette de charbon plongeant dans la masse fondue formant l'anode.

PROCÉDÉ FARMER (1885). — Électrolyse du chlorure d'aluminium fondu dans un vase conducteur servant de cathode.

PROCÉDÉ GROUSILLIERS (1885). — Désireux d'éviter les pertes considérables de chlorures d'aluminium, par volatilisation aux températures de l'électrolyse, Grousilliers préconise des vases clos sous pression.

PROCÉDÉ GRABAU. — Parmi les impuretés de l'aluminium produit par l'électrolyse des fluorures en fusion entrent souvent, et pour une grande part, des éléments tels que le fer, le silicium, provenant de l'attaque de la cuve par le bain en fusion, et cette attaque est plus ou moins vive suivant la richesse du bain en fluorures et la température où l'on opère.

Grabau espère obtenir de l'aluminium pur avec l'aide de *cellules polaires refroidies*.

Voici comme il présente son procédé :

Lors de la décomposition électrolytique d'un bain de cryolithe et de chlorure de sodium obtenu par fusion ignée, le chlore comme on le sait,

se porte au pôle positif, et l'aluminium se sépare à l'état fondu au pôle négatif.

Comme la cryolithe fondue attaque toute matière réfractaire non conductrice de l'électricité, ce procédé électrolytique n'est applicable, comme le permet la présente méthode, que si les parties en question de l'appareil sont, à l'aide d'une enveloppe isolante inattaquable, préservées de l'action du bain fondu ou des différents éléments séparés de ce dernier.

La figure 153 représente un des dispositifs imaginés par Grabau.

Le vase de fusion de fer A est chauffé, à l'aide d'un foyer extérieur, suffisamment pour maintenir la masse fondue bien fluide ; celle-ci monte jusqu'au niveau XX.

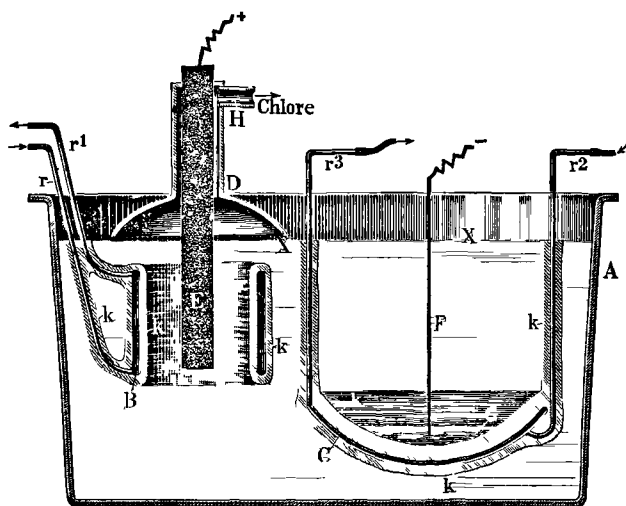


Fig. 153.

La cellule en métal B qui est annulaire, cylindrique et à doubles parois, est refroidie par un courant d'air ou d'eau.

Un vase collecteur C, en forme de baquet, également à doubles parois, reçoit l'aluminium liquide, mis en liberté.

Entre les doubles parois de ce vase, on fait passer également un courant d'air ou d'eau destiné à le refroidir.

Par suite de ce refroidissement la masse fondue se solidifie sur toute la surface de la cellule du vase collecteur et des tubes r^1 et r^2, r^3 qui livrent passage aux courants réfrigérants, et la croûte ainsi formée K, non conductrice de l'électricité, ne peut être attaquée, ni par la masse fondue, ni par l'aluminium.

Nous ne pensons pas qu'un tel appareil serait applicable, ou du moins il ne saurait remplir le but poursuivi par son inventeur, qui a oublié sans doute que le vase extérieur A aussi était attaqué par le bain en fusion.

Il en résulte des sels de fer qui se mélangent au bain et sont décomposés au fur et à mesure de leur formation par le courant, de telle sorte qu'on recueille dans ces conditions un aluminium très ferreux ; il faudrait pour

obtenir quelque résultat appliquer au vase A le même dispositif qu'à la cellule et au vase collecteur, mais alors supprimer tout foyer extérieur et demander au courant seul les calories nécessaires pour fondre le bain et le maintenir à l'état de fusion.

PROCÉDÉ HENDERSON (1887). — Semblable au premier procédé Lontin. On électrolyse l'alumine dissoute dans de la cryolithe fondue, on alimente avec de l'alumine en quantités équivalentes à celles qui ont été décomposées.

Le creuset A (fig. 154) est chauffé extérieurement; il est en charbon et constitue la cathode, il est plongé dans un creuset de graphite B servant d'enveloppe protectrice. L'intervalle entre les deux creusets est rempli de poudre de graphite. La communication avec les conducteurs est établie au moyen d'une baguette de charbon E' enveloppée par un tube d'argile D'. L'anode en charbon E, protégée également par un tube d'argile D est introduite dans le bain par une ouverture ménagée dans le couvercle G du creuset A, et ce couvercle est recouvert d'une couche d'alumine.

Tout le dispositif est placé sur un support C en terre réfractaire. Une force électromotrice de 3 volts suffirait pour l'électrolyse.

Le procédé Henderson est celui qui s'approche le plus, comme description, des procédés appliqués actuellement, mais nous ne pensons pas qu'il ait fait l'objet d'une application sérieuse, au moment où il a été imaginé.

PROCÉDÉ LOSSIER. — Électrolyse d'un mélange de cryolithe et de chlorure de sodium fondus, avec alimentation par des silicates d'alumine ou kaolins.

On obtient ainsi non de l'aluminium pur mais un métal fortement chargé de silicium.

Je suis arrivé, avec un procédé rappelant le procédé Lossier, en alimentant un bain à base de fluorure d'aluminium avec de la bauxite, à obtenir un ferro-silicium-aluminium, dans des conditions très économiques et directement applicables à l'affinage de l'acier; mais les métallurgistes n'ont pas paru jusqu'ici vouloir me suivre dans cette voie.

PROCÉDÉ ROGERS. — Électrolyse de la cryolithe fondue avec une cathode en plomb fondu.

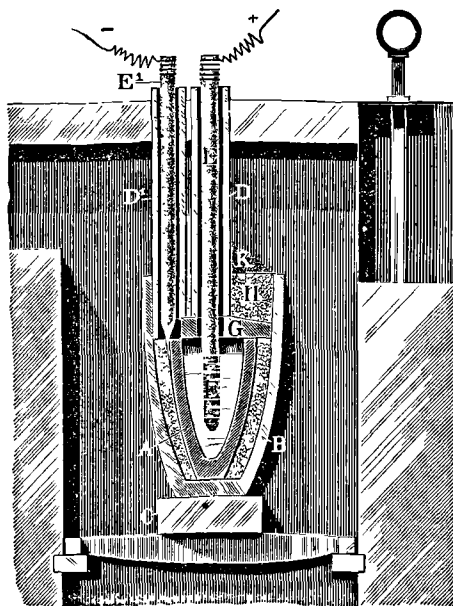


Fig. 154.

PROCÉDÉ A. WINKLER — Nous le citons pour mémoire car il nous paraît s'appuyer sur un principe faux, l'électrolyse de phosphates et de borates d'alumine.

PROCÉDÉ FELDMANN (1887). — Électrolyse de mélanges des fluorures doubles d'aluminium et de sodium, avec des chlorures de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium et de zinc ; ou encore de mélanges de sels haloïdes d'aluminium avec des oxydes de métaux plus électro-positifs (1889).

Procédés électrolytiques appliqués actuellement.

Parmi les nombreux procédés électrolytiques imaginés pour préparer l'aluminium, il n'y en a que trois qui ont été et sont encore réellement appliqués, ce sont ceux de Minet, Héroult, Hall. A lire leur description, ils ne paraissent pas différer sensiblement de quelques-uns de ceux dont nous venons de parler, pas plus comme principe que comme composition du bain, ou dispositifs des appareils ; c'est sans doute pour cette raison, qu'après avoir douté de leur réussite, quelques auteurs, à la suite d'une étude, peut-être trop superficielle, avancèrent qu'ils n'y trouvaient rien de nouveau.

Après un examen plus approfondi, il est facile de se rendre compte, qu'au contraire, les connaissances antérieures n'ont été, pour les promoteurs de l'électro-métallurgie de l'aluminium, que d'un secours très relatif.

Ce qu'il était important de réaliser avant tout c'était des *appareils robustes ; pouvant contenir, sans fuite, des matières en fusion très corrosives comme les fluorures ; inattaquables par le bain ; susceptibles d'une marche de longue durée sans détérioration sensible.*

Il fallait trouver également des électrodes en charbons *peu coûteuses et résistantes*, à la chaleur, mais bonnes conductrices de l'électricité.

C'est à ce programme que se consacrèrent ces physiciens, et si dès le commencement de l'année 1887, on a pu voir dans l'industrie le premier aluminium électrolytique, les procédés actuels ne furent réellement bien établis que trois à quatre ans après :

Il est vrai de dire que la nouvelle méthode ne s'appliquait pas seulement à l'aluminium, mais à l'électro-métallurgie en général ; c'est-à-dire que les fours imaginés au début pour répondre aux désirs de l'électrolyse par fusion ignée, purent être appliqués plus tard, sans modifications sensibles à la production des alliages, et des carbures, borures, siliciures métalliques par les réactions électro-thermiques.

Procédé Minet.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES. — En nous adonnant à l'étude de l'électro-métallurgie de l'aluminium nous poursuivions un double but, la production à bon marché d'un métal qui, par certaines de ses qualités, est appelé à un grand avenir ; la solution d'un problème général, c'est-à-dire *l'application de l'électricité à la chimie par voie sèche.*

Nous savons que cette application peut s'opérer de deux manières par

électrolyse, et par réactions [*électro-thermiques* ; c'est le premier de ces deux modes que nous avons plus spécialement étudié non sans avoir signalé en même temps les avantages qu'on pouvait tirer du second.

Et d'abord nous partions d'un principe tiré des *propriétés mêmes* de l'agent électrique, et parmi ces propriétés nous entendions, celle en vertu de laquelle l'électricité peut accumuler, *dans un espace restreint*, une grande somme d'énergie, principe que nous énoncions ainsi : *quel que soit le phénomène physique considéré* (lumineux, calorifique, électrolytique) *résultant de l'action électrique, l'utilisation de l'énergie accumulée par l'électricité est d'autant plus grande que la réaction se produit dans un espace plus restreint.*

Cette proposition est évidente *a priori* et c'est par son application rigoureuse que j'ai pu résoudre, dès le début de mes recherches, en février 1887, le problème de la production de l'aluminium par l'électrolyse des sels fondus de ce métal ; comme plus tard, MM. Moissan et Bullier, en appliquant le même principe, devaient obtenir le carbure de calcium cristallisé, alors que Willson en s'en écartant n'avait produit qu'un carbure mal défini.

L'électrolyse par fusion ignée, jusqu'au jour où fut résolue l'électro-métallurgie de l'aluminium, n'avait reçu qu'un petit nombre d'applications ; on l'employait quelquefois en chimie, commemode d'investigation, pour opérer, par exemple, la décomposition de corps difficilement réductibles, et si on l'indiquait comme méthode possible de préparation de certaines classes de métaux, tels que les métaux alcalins et alcalino-terreux, les recherches dans ce sens avaient été très limitées.

En produisant l'aluminium, *en quantités industrielles*, j'ai cherché aussi à déterminer : *les meilleures conditions de marche de l'électrolyse des sels à l'état fondu*, conditions qui se rapportent tout à la fois : à la *masse du bain*, à sa *température*, sa *fluidité*, sa *densité*, son *inaltérabilité*, sa *fixité* ; aux *dimensions des électrodes* ; à *celles de la cuve qui contient le bain* ; enfin à *la nature même de ces organes.*

Ces résultats n'ont pu être atteints que par la création d'un *outillage spécial* et d'appareils nouveaux ; j'ai pu également établir la théorie du phénomène étudié et l'expression mathématique qui lie entre elles, les constantes du courant et celles de l'électrolyte, et cela à plusieurs moments de l'électrolyse, c'est-à-dire, *avant, pendant, et après* le passage du courant. Toute cette partie de notre étude ayant été développée dans le premier volume du présent ouvrage (*Traité théorique et pratique d'électro-chimie*, p. 184 à 193), nous nous occuperons ici plutôt de la partie industrielle.

Les premières recherches durèrent deux années, pendant lesquelles ma méthode reçut successivement deux applications industrielles ; à Paris, impasse du Moulin-Joli (1887), à Creil (1888) ; plus tard l'usine de Creil, où je ne disposais que de trente chevaux, fournis par une machine à vapeur, fut transportée à Saint-Michel de Maurienne (1891) où j'eus à ma disposition jusqu'en 1894, cinq cents chevaux hydrauliques ; ce sont MM. Bernard frères, industriels, qui m'ont fourni les moyens de poursuivre ces expériences.

La production électrolytique de l'aluminium fut réalisée, d'autre part, à peu près à la même époque, par Héroult et Hall, pour ne parler que des procédés qui reçurent une application industrielle importante.

Les méthodes d'Héroult et de Hall sont semblables à celle que je préconise ; même bain, même alimentation ; l'interprétation des phénomènes qui se passent pendant l'électrolyse seule diffère.

CHOIX DE L'ÉLECTROLYTE, SES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES ET CHIMIQUES ; SA RÉGÉNÉRATION. — Il y a trois genres de sels d'aluminium qui peuvent s'électrolyser à l'état fondu ; les sels halogéniques, c'est-à-dire ceux où le radical acide est un halogène ; les oxyels ou sels doubles constitués par de l'oxyde d'aluminium combiné ou mélangé avec un sel halogénique d'aluminium ; et suivant quelques auteurs, les sulfures.

Nous avons repris les expériences de Sainte-Claire Deville, et de Lontin, et nous avons plus particulièrement étudié les chlorures et fluorures d'aluminium.

À l'état de sel simple, le fluorure n'est fusible qu'à une température élevée et son point de fusion est très voisin de son point de volatilisation, c'est-à-dire qu'il passe directement de l'état solide à l'état gazeux ; alors même qu'on pourrait le maintenir liquide pendant un temps suffisant, il ne s'électrolyserait pas, étant, comme tous les sels simples à l'état de fusion ignée, mauvais conducteur de l'électricité ; pour qu'il soit bon conducteur, pour qu'il se laisse facilement traverser par le courant, il faut le combiner avec le sel d'un autre métal, comme le fluorure de sodium par exemple, pour former un sel double.

Le chlorure d'aluminium fond à une température plus basse (185°) et présente au point de fusion les mêmes phénomènes que le fluorure d'aluminium ; comme ce sel et tous ceux qui se trouvent à l'état anhydre et fondu, il ne conduit l'électricité que sous forme de sels doubles.

En résumé ni le chlorure, ni le fluorure d'aluminium ne peuvent être obtenus, quelles que soient les précautions prises, sous forme d'un liquide, mobile, stable et bon conducteur de l'électricité.

Or, pour que l'action électrolytique se produise normalement et qu'elle se poursuive avec une marche continue et régulière, il est essentiel qu'un bain fondu se présente avec un maximum de conductibilité, de fluidité et de fixité.

Pour y arriver, on combine les sels d'aluminium avec le sel d'un autre métal plus électro-négatif, le sodium par exemple ; on forme un sel double et, en plus, on mélange ce dernier sel avec un excès d'un sel de sodium ayant le même radical acide ou un radical acide différent.

Nous avons essayé successivement les électrolytes :

Premier mélange : chlorure double d'aluminium et de sodium, 40 parties ; chlorure de sodium, 60 parties.

Deuxième mélange : fluorure double d'aluminium et de sodium, 40 à 25 parties ; chlorure de sodium, 60 à 75 parties.

Le chlorure d'aluminium, même à l'état de sel double mélangé avec un excès d'un sel alcalin, est encore trop volatil ; à la moindre élévation de température, il s'échappe du bain en abondantes vapeurs très corrosives, ce qui rend toute électrolyse difficile à surveiller et même dangereuse.

L'électrolyte à base de chlorure d'aluminium, s'appauvrit rapidement par suite de la volatilisation de ce sel ; il devient pâteux en raison de la faible quantité qu'il en retient, à moins qu'on ne pousse la température jusqu'à la

fusion du sel marin ; dans ce cas, il ne reste bientôt plus de sels d'aluminium et il est difficile de réaliser alors une électrolyse de longue durée.

Henry Sainte-Claire Deville, qui avait essayé d'électrolyser le chlorure d'aluminium, ne réussit à produire que de faibles quantités de métal sous la forme de grains disséminés dans la masse du bain. Il dut arrêter rapidement son expérience, en raison des vapeurs corrosives qui se dégageaient du bain.

Le bain, à base de fluorure d'aluminium, donne de meilleurs résultats : formé d'un mélange, en proportions définies, de chlorure de sodium et de fluorure double d'aluminium et de sodium, répondant à la formule chimique $12 \text{ Na Cl} + \text{Al}^2 \text{ Fl}^6$, 6 Na Fl , son point de fusion est de 675° ; point d'émission de vapeur $1\,056^\circ$; densité à 829° (température adoptée pour l'électrolyse) 1,76 ; coefficient de dilatation à l'état fondu $\alpha = 5 \times 10^{-5}$; conductibilité électrique à 870° 3,1.

La conductibilité électrique, en fonction de la température se calcule par la relation.

$$C_t = 3,1 [1 + 0,0022 (t - 870^\circ)]$$

Pour un courant de 400 ampères, la quantité du bain traité est de 60 kilogrammes.

A partir de 800° , il est suffisamment fluide pour que l'électrolyse s'opère normalement, et assez peu volatil pour qu'il ne se perde pas plus de 5 p. 100 en vingt-quatre heures.

Il se présente donc dans les meilleures conditions possibles ; et si l'on compare certaines de ses propriétés comme son *point de fusion*, sa *densité*, à la température de 870° , avec les propriétés correspondantes de l'aluminium, on constate qu'il n'y a pas un autre cas, en électro-métallurgie par électrolyse, qui offre la même harmonie.

On sait en effet que l'aluminium fond à 625° , par suite il sera parfaitement fluide, au moment même de sa formation, qui s'opère à 850° environ ; il s'écoulera facilement le long de la cathode, la densité de l'aluminium (2,63) étant sensiblement plus forte que celle du bain (1,76) ; par suite il se rassemblera sans peine au fond du creuset électrique d'où on l'extraira par un trou de coulée.

Voyons maintenant ce qui se passe pour les autres métaux, au moins pour ceux qu'on a pu extraire électrolytiquement.

On peut admettre le chiffre 1,75 comme densité moyenne des bains appliqués à l'électro-métallurgie du potassium, du sodium, du magnésium, du lithium, du glucinium.

Si nous nous reportons aux densités de ces métaux, on trouve que le potassium avec $d = 0,87$, le sodium avec $d = 0,97$, le lithium, avec $d = 0,59$, au lieu de s'accumuler au fond du creuset s'élèveront à la surface, où l'on devra prévoir un dispositif spécial pour les soustraire à l'action de l'oxygène de l'air, et pour les recueillir.

Le magnésium avec $d = 1,76$, le glucinium avec $d = 1,73$, présentant des densités sensiblement égales à celles du bain, tendront à flotter au sein des sels fondus et ne pourront être facilement recueillis que si l'on donne à l'appareil électrolytique une disposition appropriée à cet ordre de chose.

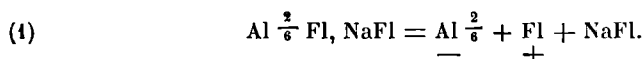
Pour ce qui est du point de fusion, la question s'uniformise mieux, étant

donné que dans la majorité des cas, la température des bains correspondant à une fluidité suffisante, tout en restant inférieure au point de volatilisation du sel en fusion, est supérieure à la température de fusion des métaux produits électrolytiquement.

RÉGÉNÉRATION DU BAIN. — Au passage du courant, le fluorure d'aluminium se décompose le premier, car de tous les sels en présence, c'est celui qui offre la plus petite force électromotrice de décomposition ; on a en effet.

	Formules électrolytiques.	Chaleur de formation en grandes calories.	Force électromotrice en volts.
Fluorure d'aluminium. . .	$\text{Al } \frac{2}{3} \text{Fl}$	70,3	3,05
Chlorure de sodium	NaCl	97,3	4,23
Fluorure de sodium. . . .	NaFl	110,8	4,82

L'aluminium se porte au pôle négatif, et en même temps, sont mis en liberté, du fluor qui se dégage dans l'atmosphère au pôle positif, et du fluorure de sodium, qui reste dans le bain ; c'est ainsi que la réaction correspondant à l'action d'une quantité d'électricité $Eg = 96\,435$ coulombs (équivalent chimique de l'électricité) est représentée en valeur absolue par l'égalité, le poids de l'atome étant exprimé en grammes :



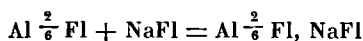
Si on alimentait le bain, au fur et à mesure de sa décomposition par de la *cryolithe* seule (fluorure double d'aluminium et de sodium), le bain s'enrichirait de fluorure de sodium et l'on serait vite arrêté à cause de l'excès de ce sel, ou l'on produirait, à un moment donné, du sodium, au lieu de l'aluminium.

Cette considération qui est évidente *a priori* est aussi un fait d'expérience.

On évite cet inconvénient par deux procédés, basés sur des principes différents, mais qui conduisent au même résultat.

Régénération du bain par le fluorure d'aluminium. — Cette méthode était tout indiquée ; il suffit de verser dans le bain, au fur et à mesure de la décomposition du fluorure d'aluminium, des quantités équivalentes de ce sel qui se combineront avec les proportions de fluorure de sodium devenues libres, pour maintenir rigoureusement constante, pendant toute la durée de l'électrolyse la composition du bain.

A la suite de la réaction électrolytique (4), on a la réaction régénératrice :

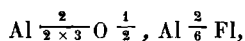


A chaque molécule reconstituée, correspond au pôle négatif une quantité $\text{Al } \frac{2}{3}$ d'aluminium, et il se *perd* un poids atomique Fl de fluor ; le gramme étant l'unité du poids atomique.

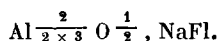
Régénération par l'oxyde d'aluminium ou alumine. — Qu'arrive-t-il, si au lieu du fluorure d'aluminium, on ajoute dans le bain de l'alumine, à l'état de poudre fine, en ayant soin de verser cet oxyde autour de l'anode.

Première hypothèse : — L'alumine se dissout dans le fluorure de sodium devenu libre, ou dans la masse du bain, et s'électrolyse en même temps que le fluorure d'aluminium, la chaleur de formation de sa molécule électrolytique $\text{Al} \frac{2}{2 \times 3} \text{O} \frac{1}{2}$ étant 65 calories, c'est-à-dire très voisine de la chaleur de formation du fluorure d'aluminium qui pour $\text{Al} \frac{2}{6} \text{Fl}$, varie, suivant les auteurs, entre 67 à 73, et présente une valeur moyenne de 70 grandes calories.

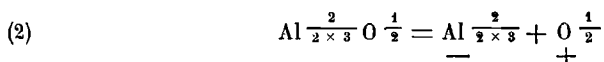
L'alumine peut également former, soit avec le fluorure d'aluminium en libérant une nouvelle molécule de fluorure de sodium un oxyfluorure de la forme



soit avec le fluorure de sodium libre, un oxyfluorure sodé



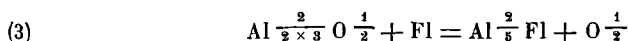
Héroult et Hall admettent cette première hypothèse, et croient que l'alumine est presque seule décomposée par le courant; l'aluminium prend naissance au pôle négatif, l'oxygène apparaît au pôle positif et brûle le charbon qui constitue ce pôle; on aurait :



Ces formules répondant à la quantité d'électricité $\text{Eq} = 96\,435$ coulombs.

En fait, l'anode en charbon se consume pendant l'électrolyse, et cela proportionnellement à la quantité d'aluminium produit.

Seconde hypothèse. — Au contact du fluor, mis en liberté au pôle positif, l'alumine versée dans le bain se transforme en fluorure d'aluminium



et un demi-atome d'oxygène est mis en liberté et brûle le charbon de l'anode.

Le fluorure d'aluminium, ainsi reconstitué, vient remplacer dans le bain celui qui avait été décomposé par le courant.

C'est l'hypothèse que nous avons adoptée; en fait comme le fluor qui se dégage n'est pas complètement absorbé par l'alumine d'alimentation, il est nécessaire d'ajouter en même temps que cet oxyde, si on veut maintenir constante la composition du bain, certaines proportions de fluorure d'aluminium, indiquées par l'expérience.

Le niveau du bain est maintenu à la même hauteur pendant toute la durée de l'expérience, au moyen d'un mélange de sel marin et de fluorure double d'aluminium et de sodium, aux proportions indiquées plus haut.

NATURE ET DIMENSIONS DU VASE QUI RENFERME L'ÉLECTROLYTE; NATURE ET DIMENSIONS DES ÉLECTRODES. — Un électrolyte étant donné, il fallait établir un

vase pour le contenir et des électrodes qui satisfissent à certaines conditions.

La *cuve*, qui renferme l'électrolyte, doit être de nature telle qu'elle ne puisse être attaquée par les sels en fusion ; outre que cette attaque nuirait à la pureté des éléments étrangers, la cuve, de ce fait, se trouverait rapidement hors d'usage.

Or, s'il importe, au point de vue économique, d'établir des appareils qui résistent pendant longtemps à l'action combinée de la chaleur et des sels fondus, il est indispensable, si l'on veut obtenir un métal pur, de réduire cette action au minimum ou mieux la supprimer complètement.

Source des impuretés de l'aluminium. — On sait que les impuretés de l'aluminium ont pour premier effet de rendre ce métal plus attaquant par les agents chimiques, avec cette circonstance aggravante que, tandis que l'*aluminium pur* présente, au contact de ces agents, une usure normale qui permet de fixer *a priori* la durée des objets formés de ce métal, l'aluminium impur se corrode très irrégulièrement au point qu'on ne peut accorder aux objets qui en sont constitués qu'une confiance limitée.

Les impuretés de l'aluminium produit électrolytiquement sont généralement le silicium, le fer et des traces de carbone ; leurs proportions qui étaient d'environ un *centième*, au début des applications des nouvelles méthodes, ne dépassent guère aujourd'hui *quinze dix millièmes* ;

Voici d'ailleurs les chiffres trouvés en moyenne à différentes époques.

	1890.	1893.	1898.
Silicium	0,90	0,25	0,02
Fer.	0,40	0,40	0,12
Aluminium.	98,70	99,35	99,86
	100	100	100

On remarque que les proportions de silicium sont allées sans cesse en s'affaiblissant au point de devenir négligeables, tandis que celles de fer restent appréciables.

Il faut pour donner une explication de ce fait remonter aux sources mêmes des impuretés.

Tandis que le silicium provient principalement du bain, des produits d'alimentation et du charbon des électrodes, *toutes matières qui peuvent être obtenues à un degré extrême de pureté*, le fer est fourni par la cuve ou son armature et ne peut être évité qu'avec certaines dispositions que nous allons examiner.

Premier type de four. — L'appareil est constitué d'une cuve en fonte VV (fig. 155) de forme parallépipédique revêtue extérieurement d'une garniture en maçonnerie qui, dans les applications où l'on se sert d'une source extérieure de chaleur, la protège contre les gaz surchauffés qui l'entourent ; dans ce cas, le bain est maintenu fondu, moitié par le courant, moitié par une source extérieure de chaleur.

Lorsqu'on ne se sert d'aucune source calorifique extérieure, c'est le courant qui apporte la somme de calories nécessaire pour maintenir le bain fondu, et dans ce cas la garniture en maçonnerie a surtout pour effet de diminuer le refroidissement de la cuve par rayonnement.

Les électrodes sont en charbon ; la cathode est disposée immédiatement au-dessus d'un creuset *cc* en charbon, de même nature que la cathode, et l'aluminium s'y accumule après avoir coulé le long de la cathode.

Afin d'empêcher la cuve d'être attaquée par le bain qui se trouverait, par ce fait, rapidement chargé de sels de fer, plus facilement décomposables par le courant que le fluorure d'aluminium, on la place en dérivation sur la cathode par l'intermédiaire d'une résistance *R*, calculée de façon qu'il ne passe dans la cuve que les $\frac{5}{100}$ du courant total ; par cet artifice, les parois intérieures de la cuve sont garanties de toute attaque par la couche infiniment faible d'aluminium qui s'y dépose et se trouve sans cesse renouvelée.

Nous avons obtenu avec ce type de four, imaginé en 1887, de l'aluminium où la proportion des impuretés n'excédait pas 0,51 p. 100, avec 0,33 de silicium et 0,18 seulement de fer.

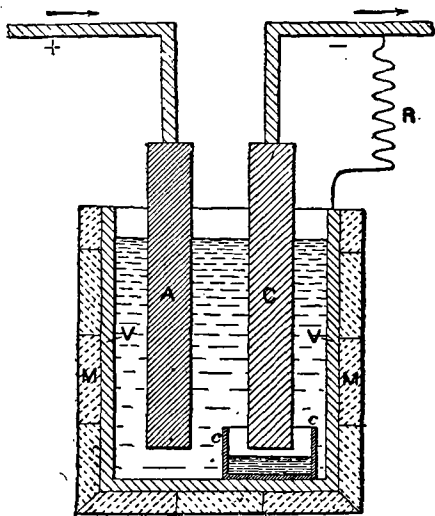


Fig. 155.

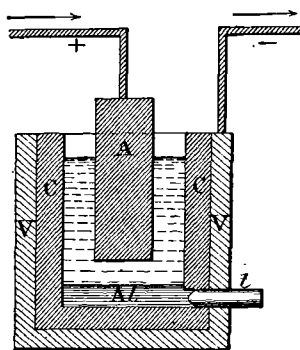


Fig. 156.

Si ce dispositif donne de l'aluminium à un degré assez grand de pureté, il n'est pas très pratique, en ce sens que la cuve métallique est rapidement hors d'usage, ayant à subir une double dégradation : celle causée par l'aluminium qui se dépose sur ses faces intérieures et se répand dans sa masse, en formant un alliage de ferro-aluminium beaucoup plus fusible que la fonte ; celle qui est due aux gaz chauds qui l'entourent, de sorte qu'au bout de huit à dix jours de marche, elle laisse filtrer le bain et se trouve ainsi complètement hors de service.

Deuxième type de four. — Avec cet appareil, le bain est maintenu fondu par le courant seul ; la cuve qui est métallique, a conservé sa forme parallépipédique ; elle est garnie intérieurement d'une couche de charbon et remplit la fonction d'électrode négative (fig. 156).

L'anode est constituée d'un ou de plusieurs blocs de charbon aggloméré, disposés au centre même de la cuve.

Au début de l'opération, la proportion de fer est très faible et peut descendre à 0,1 ou 0,2 p. 100, le métal (fonte de fer généralement) qui constitue

la cuve n'ayant aucun contact avec le bain, grâce à la garniture intérieure; mais la température élevée où celle-ci se trouve portée (750°-850°) en dilate les pores; le bain *filtre* au travers et se met rapidement en contact avec la cuve métallique; dès lors cette dernière se trouvant en *communication électrolytique* avec l'anode A, reçoit sur ses parois intérieures une certaine quantité d'aluminium et de sodium, qui accompagne souvent l'aluminium, la force électromotrice aux électrodes dépassant 4,35, force électromotrice de décomposition du chlorure de sodium.

Lorsque le sodium se dépose uniquement sur les parois extérieures de la garniture en charbon, cela n'offre aucun inconvénient; il réduit le fluorure d'aluminium qui est à son contact en mettant en liberté des quantités équivalentes d'aluminium; au contraire, lorsque le sodium prend naissance entre la cuve métallique et sa garniture, il ne trouve pas des quantités suffisantes de fluorure d'aluminium pour disparaître; il se répand dans la masse de la garniture, la corrode et finalement la transforme en bouillie.

L'aluminium produit avec ce dispositif, s'accumule au fond de la cuve et en est extrait par un trou de coulée *t*; presque pur au début, il devient de plus en plus ferreux; certaines cuves de ce type durent trente à quarante jours, d'autres sont mises presque immédiatement hors d'usage.

Lorsque l'aluminium est destiné à être transformé en alliage, on peut tirer un bon parti de ce type de four, qui est le plus pratique, industriellement parlant, en constituant la cuve du métal ou d'un des métaux qui entrent aussi dans l'alliage; de sorte que, si dans le cours de l'électrolyse, le bain se souille du métal de la cuve, cela ne saurait présenter aucun inconvénient; on éliminera ainsi les dernières traces de fer.

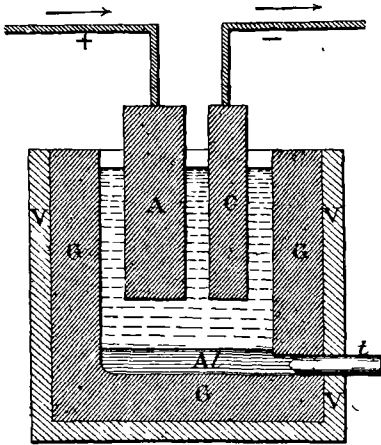


Fig. 157.

Troisième type de four. — Le bain est maintenu fondu par le courant seul. Ce dispositif tient le milieu entre le premier et le second. La cuve métallique (fig. 157) est garnie intérieurement d'une couche de charbon G G dont on exagère l'épaisseur; elle est complètement indépendante des électrodes (A, anode; C, cathode); l'aluminium s'écoule de la cathode C, dans une cavité ménagée au centre même de la cuve d'où on le retire au moyen d'un trou de coulée *t*.

La garniture intérieure n'étant le siège d'aucune réaction électrolytique, comme dans le deuxième type, dure beaucoup plus longtemps; il en est de même de la cuve métallique qui peut être refroidie au point que la température de ses parois intérieures soit inférieure à la température de fusion du bain; il en résulte que ce dernier n'afflue jamais jusqu'à la cuve.

Toute communication électrolytique entre la cuve métallique et l'anode se trouvant ainsi supprimée, en aucun cas le métal de la cuve ne peut souiller le bain et on obtiendra de l'aluminium très pur.

Dans le cas où l'aluminium est destiné à former un alliage, on peut, comme avec le deuxième dispositif, remplacer la fonte de fer qui constitue la cuve par le métal ou l'un des métaux qui doit faire partie de cet alliage.

On peut aussi prévoir une garniture de charbon suffisamment épaisse, et un refroidissement extérieur assez grand pour que la température de la cuve métallique n'excède pas 500°, celle du bain étant abaissée à 750°; dans ces conditions la cuve peut être en aluminium et l'on obtient alors un métal ne renfermant plus, comme impureté, que des traces de silicium.

Le volume total de l'appareil électrolytique n'est pas beaucoup plus grand avec le troisième type de four qu'avec le second; s'il importe, en effet pour éviter certains phénomènes de caléfaction, de calculer la dimension des anodes de façon qu'il ne passe pas plus de 50 ampères par décimètre carré de surface, on n'est plus limité pour fixer celle des cathodes que par l'échauffement exagéré que provoquerait un courant d'une trop grande intensité; de telle sorte que la *densité de courant* à la surface de la cathode peut atteindre une valeur dix fois plus grande qu'aux anodes, soit 500 ampères par décimètre carré; on voit que l'espace à ménager pour la cathode lorsqu'on passe du deuxième type au troisième type de four est de faible importance.

Ajoutons que la cathode, une fois bien fixée, dure un temps assez long, j'en ai eu qui n'ont été retirées du bain qu'au bout de huit jours; tandis que les anodes sont changées deux fois par jour; or, cette dernière manipulation existe aussi bien avec le deuxième type de four qu'avec le troisième. Ce dernier donc a bien réellement toutes les qualités d'un appareil industriel, tout en fournissant du métal à un degré maximum de pureté.

CONSTANTES ÉLECTROLYTIQUES. — Nous avons à considérer les constantes qui se rapportent, à la *formule de régime* de l'électrolyse, à la *quantité de métal produit*, à la *somme d'énergie dépensée*.

Formule de régime. — Pour des densités de courant à l'anode inférieures ou égales à 50 ampères par décimètre carré, la formule de régime, $\varepsilon = e + \rho I$ se vérifie.

e , la force électromotrice de décomposition de l'électrolyse, est 3 volts environ.

ρ , la résistance de l'appareil électrolytique, dépend des dimensions des électrodes et celles-ci sont déterminées de façon que la différence de potentiel aux électrodes, correspondant à l'intensité I de régime, soit $\varepsilon = 5$ à 6 volts lorsqu'on emploie une source extérieure de chaleur et alors $\rho I = 2$ à 3 volts.

Dans le cas contraire, c'est-à-dire dans le cas où la chaleur est empruntée en totalité au courant $\rho I = 4$ à 5,5 volts, et $\varepsilon = 7$ à 8,5 volts, suivant que la cuve métallique est garnie, intérieurement, ou non, d'une couche de charbon.

Le tableau XVI témoigne de la régularité de l'électrolyse correspondant à des intensités de courant très variables.

Ainsi que nous le disions plus haut, on arrivait en faisant varier les dimensions de la cuve et des électrodes, à maintenir sensiblement constante la différence de potentiel aux électrodes pour des intensités variant

TABLEAU XVI. — Constantes électrolytiques.

DATE de l'expérience.	NATURE de la cathode.	DURÉE de l'expérience en heures.	INTENSITÉ du courant en ampères.	DIFFÉ- RENCE de potentiel aux électrodes. en volts.	POIDS DU MÉTAL en grammes.		COEFFI- CIENT économi- que. $e = \frac{p}{P}$
					Déposé. p	Théorique. P	
<i>La chaleur est empruntée en partie à une source extérieure; le four est du premier type.</i>							
1887							
7 mai.	Charbon	15	89	5,5	250	455	55 %
8 juin.	—	12	124	5,5	320	504	63
13 juillet.	—	14	90	4	260	428	60
25 —	—	24	113	4,5	570	922	61
27 septemb.	Fer.	23	100	5,5	400	782	51
30 octob.	Charbon	12	200	4,25	420	816	63
26 novemb.	—	12	142	5,75	380	579	75
10 décemb.	—	12	100	5,75	320	653	64
1888							
27 janvier.	—	12	110	5	270	440	60
4 février.	—	13	180	6	500	796	62
24 mars.	—	12	255	5,5	600	1 040	57
4 août.	—	12	360	6	1 000	1 460	68
1889							
23 juillet.	—	12	650	5,8	2 430	4 860	50
24 —	—	22	650	5,8	2 559	4 860	52
30 septemb.	—	10	700	5,6	2 600	4 760	54
10 octob.	—	20	700	5,6	2 600	4 760	54
20 novemb.	—	20	800	5,6	2 800	5 340	52
22 décemb.	Fer.	20	800	5,8	3 400	5 440	52
5 —	—	20	800	5,5	3 600	5 440	52
1890							
15 janvier.	—	11	950	6	2 100	3 550	60
20 —	—	7	975	6,1	1 900	2 320	82
7 février.	Charbon	7	1 200	6,35	1 680	2 860	60
2 mars.	—	7 1/2	1 330	6	1 850	3 393	50
10 décemb.	—	22	1 500	5,55	6 500	11 220	58
<i>La chaleur est empruntée en totalité au courant; le four est du deuxième type.</i>							
1892	Charbon	12	3 000	8,25	7 956	12 240	65
	—	24	3 000	8,25	16 157	24 480	66
	Fer.	12	3 000	7,75	9 792	12 240	80
	—	24	3 000	7,75	20 074	24 480	82
1893	Charbon	12	3 500	8,25	9 425	14 280	66
	—	24	3 500	8,25	19 421	28 560	68
	Fer.	12	3 500	7,75	11 710	14 280	82
	—	24	3 500	7,75	24 276	28 560	85
1894	Charbon	12	4 000	8,25	10 934	16 320	67
	—	24	4 000	8,25	22 848	32 640	70
	Fer.	12	4 000	7,75	14 198	16 320	87
	—	24	4 000	7,75	29 376	32 640	90

entre 89 et 1500 ampères la valeur de E a oscillé entre 4,55 et 6,35 volts, une partie de la chaleur étant empruntée à une source extérieure, et le four étant du premier type ; lorsque les quantités de calories nécessaires à l'opération étaient empruntées uniquement au courant les valeurs de E étaient de 8,25 volts avec les cuves garnies en charbon (deuxième type) et de 7,75 avec les cuves non garnies intérieurement.

Quantité de métal produit en fonction de la quantité d'électricité mise en jeu. — Si l'on se reporte au tableau XVI, on remarque que le rendement du système, c'est-à-dire le rapport entre la quantité de métal produit et celle que donne la théorie s'est élevé de 52 p. 100 à 70 p. 100 avec les cathodes en charbon ou les cuves garnies de cette matière ; et de 52 p. 100 à 90 p. 100 avec les cathodes en fer ou cuves non garnies.

Rappelons que la théorie indique qu'un courant de quantité équivalente à un ampère-heure, dépose 0,340 gr. d'aluminium.

C'est en se basant sur ce chiffre que les nombres inscrits dans la huitième colonne du tableau ont été calculés.

Quantité de métal, en fonction de l'énergie électrique dépensée. — Pratiquement on prend pour unité d'énergie, le travail équivalent à 1 cheval-heure ; l'énergie apportée par le courant à l'appareil électrolytique est donnée par la formule :

$$T_H = \frac{\varepsilon IH}{g + 75} = \frac{\varepsilon IH}{736}$$

ε étant la différence de potentiel aux électrodes ; I , l'intensité du courant ; H , le temps en heures.

Voici quels ont été les meilleurs résultats obtenus :

LE FOUR EST DU PREMIER TYPE ; UNE PARTIE DE LA CHALEUR
EST EMPRUNTÉE A UNE SOURCE EXTÉRIEURE

CATHODE EN CHARBON

Journée du 26 novembre 1887.

Intensité	$I = 142$ ampères.
Durée.	$H = 12$ heures.
Quantité de courant.	$IH = 1\ 704$ amp.-heure.
Poids du métal déposé.	$p = 380$ grammes.
Poids du métal calculé.	$P = 579$.
Rendement économique.	$\frac{p}{P} = 75$ p. 100.
Différence de potentiel.	$\varepsilon = 5,75$ volts.
Energie électrique dépensée.	$T_H = 13,35$ chev.-heure.
Énergie pour 1 kg. d'aluminium.	$\frac{T_H \times 1\ 000}{p} = 35$ chev.-heure.

Journée du 10 décembre 1890.

Intensité	$I = 1\ 500$ ampères.
Durée.	$H = 22$ heures.

Quantité de courant.	$IH = 33\ 000$ amp.-heure.
Poids du métal déposé.	$p = 6\ 500$ grammes.
Poids du métal calculé.	$P = 11\ 220$.
Rendement économique.	$\frac{p}{P} = 58$ p. 100.
Différence de potentiel.	$\varepsilon = 5,55$ volts.
Energie électrique dépensée.	$T_H = 258$ chev.-heure.
Énergie pour 1 kg. d'aluminium.	$\frac{T_H \times 1\ 000}{p} = 40$ chev.-heure.

CATHODE EN FER

5 décembre 1889.

Intensité.	$I = 800$ ampères.
Durée.	$H = 20$ heures.
Quantité de courant.	$IH = 16\ 000$ amp.-heure.
Poids du métal déposé.	$p = 3\ 600$ grammes.
Poids du métal calculé.	$P = 5\ 440$ grammes.
Rendement économique.	$\frac{p}{P} = 52$ p. 100.
Différence de potentiel.	$\varepsilon = 5,5$ volts.
Energie électrique dépensée.	$T_H = 119$ chev.-heure.
Énergie pour 1 kg. d'aluminium produit.	$\frac{T_H \times 1\ 000}{p} = 33$ chev.-heure.

20 janvier 1890.

Intensité.	$I = 975$ ampères.
Durée.	$H = 7$ heures.
Quantité de courant.	$IH = 6\ 825$ amp.-heure.
Poids du métal déposé.	$p = 1\ 900$ grammes.
Poids du métal calculé.	$P = 2\ 320$ grammes.
Rendement économique.	$\frac{p}{P} = 82$ p. 100.
Différence de potentiel.	$\varepsilon = 6,1$ volts.
Energie électrique dépensée.	$T_H = 57$ chev.-heure.
Énergie pour 1 kg. d'aluminium produit.	$\frac{T_H \times 1\ 000}{p} = 30$ chev.-heure.

LE FOUR EST DU DEUXIÈME TYPE; LA CHALEUR EST EMPRUNTÉE
EN TOTALITÉ AU COURANT

CATHODE EN CHARBON

Année 1894.

Intensité.	$I = 4\ 000$ ampères.
Durée.	$H = 24$ heures.
Quantité de courant.	$IH = 96\ 000$ amp.-heure.
Poids du métal déposé.	$p = 22\ 848$ grammes.
Poids du métal calculé.	$P = 32\ 640$ grammes.
Rendement économique.	$\frac{p}{P} = 70$ p. 100.

Différence de potentiel	$\varepsilon = 8,25$ volts.
Énergie électrique	$T_H = 1\ 076$ chev.-heure.
Énergie pour 1 kg. d'aluminium.	$\frac{T_H \times 1\ 000}{p} = 42,5$ chev.-heure.

CATHODE EN FER

Année 1894.

Intensité.	$I = 4\ 000$ ampères.
Durée	$H = 24$ heures.
Quantité de courant	$IH = 96\ 000$ amp.-heure.
Poids du métal déposé	$p = 29\ 376$ grammes.
Poids du métal calculé	$P = 32\ 640$ grammes.
Rendement économique.	$\frac{p}{P} = 90$ p. 100.
Différence de potentiel	$\varepsilon = 7,75$ chev.-heure.
Energie électrique	$T_H = 1\ 010$ volts.
Énergie pour 1 kg. d'aluminium.	$\frac{T_H \times 1\ 000}{p} = 30,5$ chev.-heure.

En résumé, le rendement est sensiblement le même avec les deux types de four ; il a cependant une tendance à s'améliorer à mesure que l'on met en jeu de plus grandes quantités d'électricité.

Procédés Héroult et Hall.

Les procédés Héroult et Hall, sont basés sur le même principe que le procédé Minet et donnent des résultats semblables ; seuls quelques points de détail, se rapportant à la nature des sels qui accompagnent le fluorure d'aluminium, ou aux dispositifs adoptés pour les fours, sont différents.

PROCÉDÉ HÉROULT. — L'électrolyte est formé de fluorure double d'aluminium et de sodium (*cryolithe*) sans addition d'aucun autre sel alcalin ou alcalino-terreux ; on alimente avec de l'alumine anhydre, additionnée d'un peu de cryolithe.

Les appareils ressemblent à ceux qui ont été donnés, figures 143 et 144, et que Héroult avait appliqués avant à la préparation des alliages d'aluminium.

La figure 158 donne une vue d'ensemble du type mobile d'un de ces fours, qui peut servir indistinctement à la préparation de l'aluminium pur ou allié, des alliages, ainsi que des carbures, borures et siliciures ; c'est-à-dire aussi bien à l'application de l'électrolyse par fusion ignée que de l'électro-thermie.

Même observation pour le type du four fixe (fig. 159) qui est une variante de l'appareil représenté figure 159.

Four Kiliani. — En 1889, Kiliani a imaginé un dispositif en vue spécialement de la préparation électrolytique de l'aluminium pur par le procédé Héroult (fig. 160) qui permet de donner à l'anode un mouvement d'oscillation de pendule, ou un mouvement circulaire dans le but d'éviter la formation des

croûtes solides à la surface des bains en fusion, croûtes qui en rendent difficile l'alimentation.

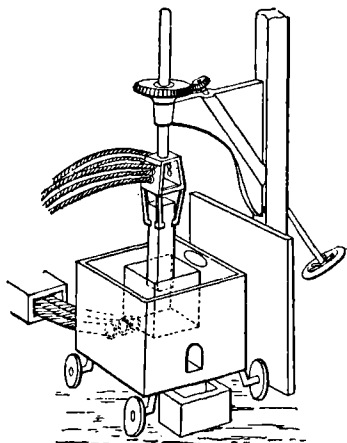


Fig. 158.

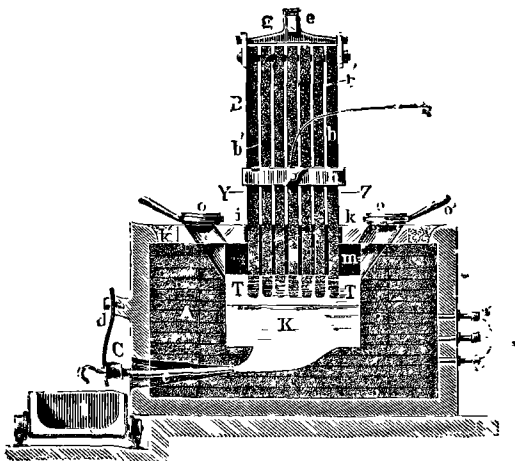


Fig. 159.

Étude de M. Héroult.

— Ce physicien a fait une conférence sur l'aluminium au congrès de métallurgie tenu pendant l'Exposition de 1900. Après quelques considérations générales sur l'historique de la question, voici en quelques termes M. Héroult rend compte de ses premiers travaux.

On peut dire que l'invention des procédés actuels était dans l'air en 1886. En effet, à cette époque la décomposition des chlorures par Bunsen et Sainte-Claire-Deville était connue. On avait d'autre part sur la thermochimie, grâce aux travaux de Favre et de Silbermann, à ceux de Berthelot, des notions assez exactes. La machine dynamo existait. Il restait donc relativement peu de chose à faire pour en arriver au point où nous en sommes. De plus, l'aluminium était connu comme aussi les matières premières employées à sa fabrication ; l'alumine et la cryolithe.

Persuadé par les considérations ci-dessus qu'il était possible de faire de l'aluminium par l'électrolyse, j'essayai, après nombreux insuccès en solution aqueuse, de décomposer par le courant les sels halogènes fondus.

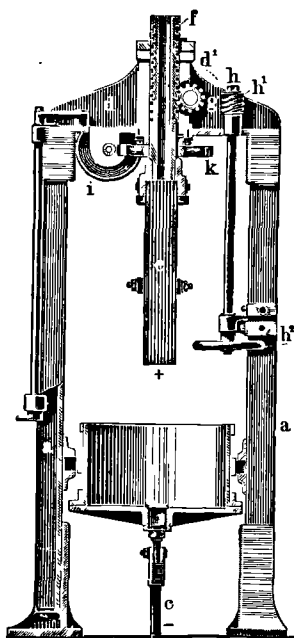


Fig. 160.

Il faut se souvenir qu'à cette époque, l'industrie électrique était tout au plus adolescente. Les plus gros charbons qu'on pouvait se procurer ne dépassaient pas cinquante millimètres de diamètre. Les rares creusets disponibles dans les laboratoires et chez les mar-

chands étaient faits en tournant et creusant un morceau de charbon de cornue.

Parmi de nombreux déboires, j'eus un encouragement lorsque en essayant d'électrolyser la cryolithe fondue, la cathode en fer fendit en laissant échapper le contenu du creuset. La température à laquelle j'opérais, et les quelques éléments Bunsen dont je me servais à l'époque, n'étaient pas suffisants pour expliquer la fusion du fer. L'examen des débris de la cathode en question permettait de croire qu'il s'était formé un alliage. A quelques jours de là, ayant essayé d'abaisser la température de l'électrolyte, en y mélangeant du chlorure double d'aluminium et de sodium, j'eus la surprise de constater que l'anode en charbon portait des traces évidentes de corrosion. J'en conclus que j'avais eu à faire à un oxyde dont la réduction s'était opérée aux dépens de l'anode. Vérification faite, il se trouva que ce que j'avais acheté pour du chlorure double était en réalité de l'alumine provenant de la décomposition dudit chlorure par l'humidité. De là, au procédé actuellement suivi pour la fabrication de l'aluminium, il n'y avait qu'un pas. Ce pas fut néanmoins difficile à franchir, et l'histoire détaillée de l'époque qui suivit serait fastidieuse.

Mes connaissances pratiques en chimie étaient limitées à ce que peut savoir un étudiant de 23 ans non spécialiste. Il n'est pas étonnant, dans ces conditions, que, mon premier brevet étant pris, j'aie cherché appui et conseil auprès de personnes faisant autorité dans la matière. M. Péchiney de Salindre, auquel je proposai mon affaire, me dit : « L'aluminium est un métal à débouchés restreints, il s'emploie à faire des tubes de lorgnettes, et que vous le vendiez 10 fr. ou 100 fr. le kilo vous n'en vendrez pas un kilo de plus. Si vous faisiez du bronze d'aluminium, ce serait une autre affaire, car il s'emploie des quantités considérables de bronze, et si vous en faisiez à bon marché, nul doute que l'affaire ne soit intéressante. »

J'avais fait quelques expériences encourageantes de ce côté ; j'abandonnai l'aluminium pur pour une série de nouveaux travaux qui aboutit, en 1887, à une addition à mon premier brevet. Cette addition décrivait un système de four électrique et un procédé permettant de réaliser la fabrication continue par l'électricité des alliages d'aluminium et en général de tous les corps difficilement fusibles ou réductibles. Ce système, bien que précédé par le creuset électrique de Siemens et le four Cowles, avait des côtés originaux, tel que le trou de coulée, etc., qui en ont fait le matériel obligatoire de toute l'électro-métallurgie actuelle. C'est ainsi que toutes les fabriques de carbure ont des creusets en charbon à électrode supérieure mobile et trou de coulée.

C'est en cet état que l'invention alla en Suisse où, pendant un an, je ne m'occupai guère que de bronze d'aluminium. Ayant compris à la fin que là n'était pas le nœud de la question, mais bien dans l'aluminium pur, le procédé de 1886 fut repris avec la collaboration du docteur Kiliani.

A ce propos, la théorie de la réaction ayant été controversée, je me permettrai d'énoncer la mienne : plusieurs auteurs ont prétendu que l'alumine n'était pas électrolysée : ceci en contradiction avec l'énoncé de mon brevet dans lequel je parlais effectivement de l'électrolyse de l'alumine. Or, j'ai prouvé que l'alumine était électrolysable en fondant par l'arc et décomposant de l'alumine par le courant.

J'obtenais des quantités, faibles il est vrai, de métal, mais néanmoins indéniables (ces quantités étaient de plusieurs centaines de grammes). De là à dire que, dans le procédé actuellement suivi, c'est une pure et simple électrolyse de l'alumine qui a lieu, il y a un pas. En effet, si nous faisons l'électrolyse de la cryolithe seule, nous obtenons de l'aluminium et il n'apparaît pas de fluor. Le fluor s'est donc fixé pour former avec le fluorure de sodium en excès (en excès par suite de la disparition du fluorure d'aluminium) un composé fixe à la température considérée. Ce composé peut être mis en évidence en broyant la masse refroidie et la faisant digérer dans l'eau. On obtient alors une partie insoluble ayant tous les caractères et la composition de la cryolithe, et une partie soluble qui n'est autre que du fluorure acide de sodium. D'autre part, si l'expérience a lieu à température élevée, on obtient pas d'aluminium. On constate en revanche un dégagement de vapeur de sodium.

La conclusion à tirer de ces expériences, au point de vue de l'explication cherchée, est donc que l'électrolyse a pour effet de précipiter, sur la cathode, du sodium qui, s'il est à l'état liquide, réduit le fluorure d'aluminium. Dans ce cas, il n'apparaît que ce dernier métal. Si la température est plus haute, le sodium apparaît en vapeur et la réduction du fluorure d'aluminium n'a pas lieu, faute de temps et de circonstances favorables. Dans ce cas, il y a probablement dédoublement de la cryolithe puisque, bien que le fluorure de sodium ne soit pas en excès, le fluor est quand même fixé par l'électrolyte. Ceci posé, le rôle de l'alumine est facile à expliquer. En effet, d'une part, nous avons un composé liquide contenant du fluor en excès; d'autre part, de l'alumine et du charbon; il est évident que si les chaleurs de formation de l'alumine et du fluorure sont comparables, nous aurons, en faveur de la conversion de l'alumine en fluorure, ce fait que l'oxygène de l'alumine pourra brûler au contact de l'anode.

En réalité, c'est bien ce qui se passe, et la réaction en question, bien que secondaire, n'a lieu qu'au contact du positif en charbon.

Une autre constatation vient à l'appui de la théorie ci-dessus, c'est que le bain, bien que composé d'éléments théoriquement saturés et incapables de réaction sur l'aluminium, en a une démontrée par ce fait qu'il a une force contre-électromotrice, et que le rendement en ampères n'est pas théorique.

Application. — Les procédés Héroult sont appliqués en France, en Suisse, en Allemagne, en Angleterre.

En France, c'est la *Société Electro-métallurgie française* qui les exploitent; cette société fut fondée par M. Gustave Munerel et s'est développée sous l'administration de M. Emile Vielhomme; elle est représentée à Paris par M. Dreyfus; M. Victor Arnould est le directeur de l'usine de La Praz.

Elle possède deux usines hydrauliques: l'une à Froges (Isère), l'autre à la Praz (Savoie) consacrées à la fabrication des électrodes en charbon et à l'électro-métallurgie de l'aluminium; une usine de produits chimiques à Gardannes (Bouches-du-Rhône) où elle fabrique son alumine.

En Suisse, en Allemagne et en Autriche, les procédés Héroult sont exploités par la *Société pour l'industrie de l'aluminium de Neuhausen*, dans les usines hydrauliques de Neuhausen (Suisse), Rheinfelden (Duché de Bade), et

Gastein (Autriche) ; cette société reçoit son alumine de l'usine Bergius en Silésie.

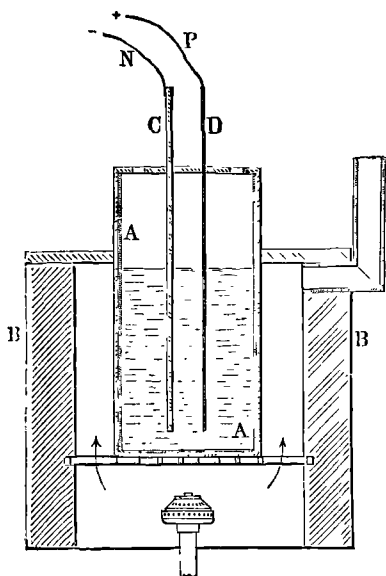


Fig. 161.

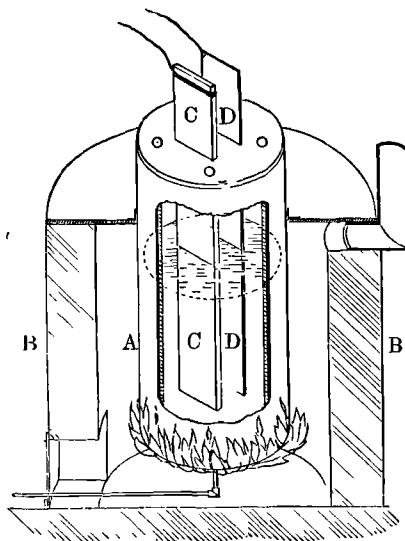


Fig. 162.

En Angleterre, la *British aluminium Company* qui possède ces procédés, a son usine hydraulique à Foyers (Ecosse) et fabrique son alumine à Larne-

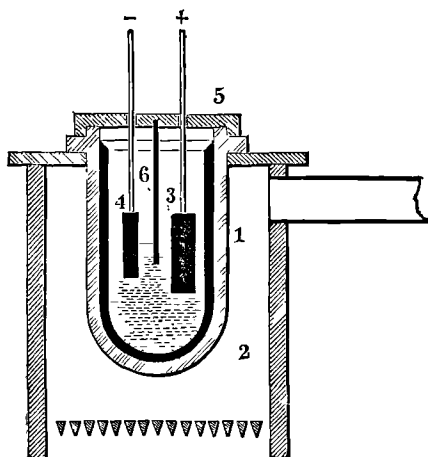


Fig. 163.

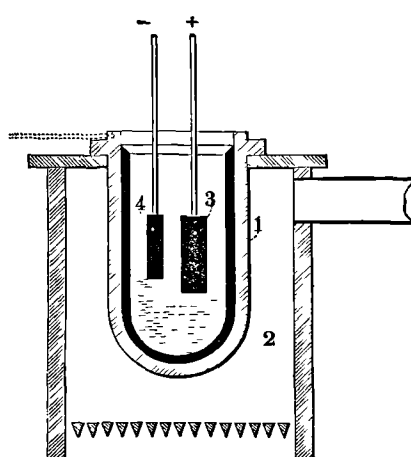


Fig. 164.

Harbour (Irlande) ; elle a de plus les usines de Greenock et de Milton-on-Trent où se font les électrodes et le laminage du métal.

Parmi les personnalités qui, tant au point de vue technique qu'au point

de vue financier, ont prêté leur concours, dans ces divers pays, à M. Héroult, on peut citer : M. Gustave Naville, chef de la maison Escher Wyss et le colonel Huber d'Oerlikon, qui furent les fondateurs de la société métallurgique suisse et établirent la première usine d'aluminium en Suisse, à Neuhausen près Schaffouse ; le docteur Kiliani ; M. Fei de Neuhausen et M. Scheindler directeur de l'usine.

La société anglaise a été fondée par M. Ristori avec l'appui de sir William Thomson, devenu depuis lord Kelvin.

PROCÉDÉ HALL. — Le fluorure double d'aluminium et de sodium est mélangé avec des proportions variables de sels alcalins ou alcalino-terreux : chlorures de potassium, de sodium, ou de lithium ; fluorures de sodium, de lithium ou de calcium, dans le but d'abaisser la température de fusion de l'électrolyte et par suite la température où il présente un degré suffisant de fluidité.

Hall a construit un grand nombre d'appareils qui peuvent se résumer en trois types principaux.

Les figures 161 et 162, représentent la première une coupe verticale, la seconde une vue d'ensemble du premier de ces types, imaginé pour la préparation de l'aluminium par l'électrolyse de l'alumine dissoute dans le fluorure double d'aluminium et de sodium ou de potassium.

Les électrodes C, D, sont en charbon ; le vase AA qui renferme l'électrolyte est en terre ou en acier ; il est recouvert intérieurement d'une couche de charbon, qui le protège contre l'action corrosive des fluorures en fusion.

Les figures 163 et 164 reproduisent deux autres types du four Hall, avec une cloison disposée entre les électrodes, ou sans cette cloison.

Hall a établi également des modèles de four (fig. 165 et 166), où le vase lui-même constitue une des électrodes.

Ces appareils sont tous disposés pour être chauffés ; nous croyons savoir, que, dans ces dernières années, on a supprimé la source extérieure de chaleur.

Le procédé Hall est exploité à Pittsburg, aux Etats-Unis, et à Saint-Michel-de-Maurienne (France) concurremment avec le procédé Minet.

Procédés divers.

Parmi les procédés qui n'ont reçu aucune application industrielle, il en est qui offrent cependant quelque intérêt, surtout pour ce qui concerne certains dispositifs d'appareils.

PROCÉDÉ BERG. — Électrolyse au moyen d'un courant de faible tension,

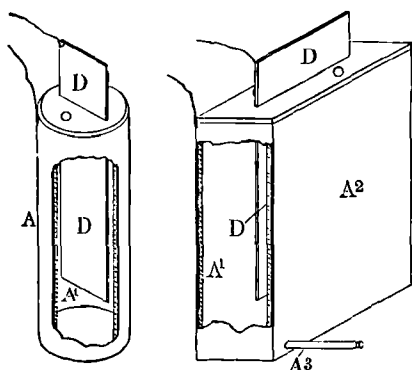


Fig. 165 et 166.

d'un mélange de minerai d'aluminium, cryolithe et bauxite par exemple, de charbon, de nitrate ou de sulfure alcalin.

Les nitrates ou sulfures alcalins auraient pour effet de séparer de l'aluminium réduit par le carbone, les impuretés, silicium et fer, etc., amenées par les gangues du minerai ou par les matières du creuset, sans toucher à l'aluminium moins oxydable. Ces impuretés se séparent ainsi dans la scorie, de l'aluminium qui reste presque pur.

Toute la caractéristique du procédé se résume à l'addition directe de nitrates alcalins, qui permettraient, d'après Berg, d'obtenir facilement de l'aluminium pur avec des minerais relativement impurs et moins rares que ceux qu'on traite habituellement.

PROCÉDÉ BURGHART ET TWINING. — On précipite de l'alumine en traitant une dissolution de sulfate d'alumine par un excès d'une solution ammoniacale.

Cette alumine, bien lavée, est dissoute dans une solution de soude caustique. On fait bouillir l'aluminate de soude ainsi produit avec du cyanure de potassium d'abord, puis avec du bicarbonate de soude, pendant 12 heures; on ajoute ensuite une petite quantité d'acide cyanhydrique, et le bain est prêt à être employé à une température de 75° environ.

PROCÉDÉ BULL. — Dans des creusets de plombagine A, B, chauffés dans un four à gaz et groupés par paire (fig. 167) on place dans le creuset A du sel marin ou du chlorure de potassium qu'on maintient en fusion; dans le creuset

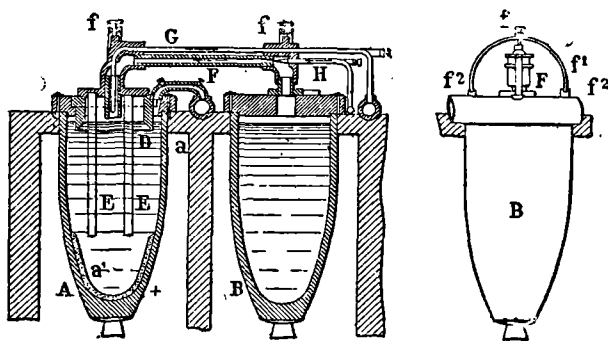


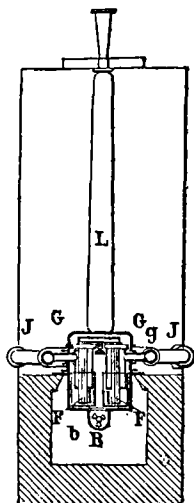
Fig. 167.

B du chlorure d'aluminium que l'on volatilise. Le creuset A est le siège des actions électrolytiques. Il forme lui-même anode, et est traversé par des crayons en plombagine E, E, qui constituent la cathode.

La marche de l'opération s'effectue comme suit : sous l'action du courant, il se forme dans le creuset A du sodium, sur lequel on fait arriver des vapeurs de chlorure d'aluminium produites dans le creuset B.

La réaction qui se produit est très vive; au fur et à mesure qu'il prend naissance, l'aluminium tombe au fond de A sur un lit d'alumine pure *a'* qui le préserve de l'attaque du chlore, dont le dégagement ne commence qu'au-dessus et où on le recueille tous les quatre ou cinq jours,

Le chlore dégagé, le long des parois du creuset A, par l'électrolyse du chlorure alcalin est évacué par l'espace annulaire a et un coude F qui l'amène à la conduite générale K, dans laquelle un jet de vapeur maintient la circulation.



Afin d'entraîner les vapeurs de chlorure d'aluminium et faciliter leur réduction, on lance, au moyen de l'ajutage H un jet d'hydrogène produit par la décomposition de la vapeur d'eau passant sur une partie du sodium de A. On conduit à cet effet l'opération de façon qu'il se produise dans le creuset A du sodium en excès sur la quantité nécessaire pour décomposer le chlorure venant de B.

Ces vapeurs de sodium sont amenées en T, par G, où elles se condensent.

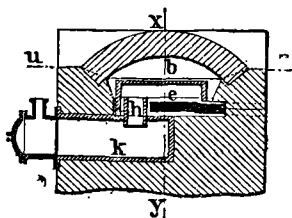


Fig. 168.

PROCÉDÉ DANIEL. — Ce procédé est semblable à la méthode électrolytique de Henry Sainte-Claire Deville, mais disposé de manière à la rendre continue par une régénération du chlorure double d'aluminium et de sodium.

La figure 168 donne le détail du creuset qui contient le chlorure d'aluminium fondu et la figure 169, l'ensemble de l'appareil électrolytique employé par Bull.

Les creusets B qui renferment le sel d'aluminium ont la forme d'une auge en fer.

Ils sont chauffés par une flamme de gaz A.

On branche sur chaque creuset une série de cases où sont plongées les anodes de carbone F et les cathodes métalliques H, autant que possible en aluminium.

Ces cathodes entourent les cylindres de porcelaine G, disposés autour des anodes F.

Pendant l'électrolyse l'alu-

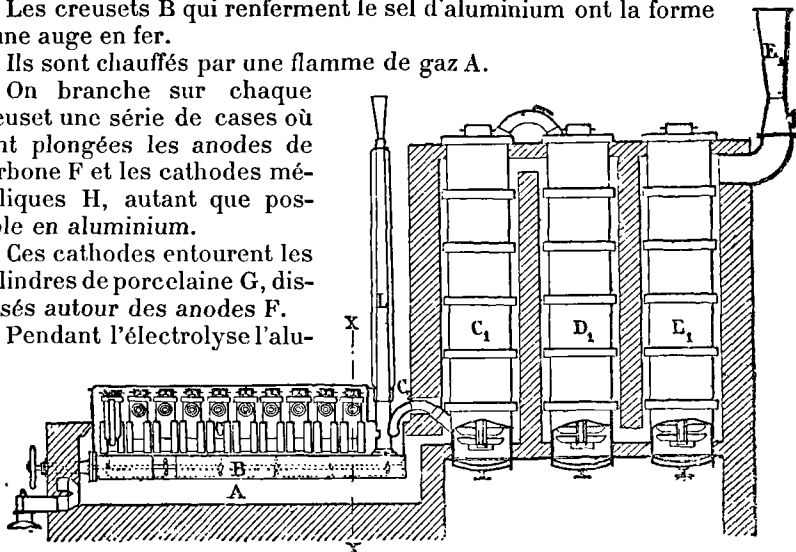


Fig. 169.

minium se dépose sur les cathodes H, le chlorure d'aluminium et le chlore se dégagent par les branchements G et les tuyaux S, au bas de la colonne D.

Cette colonne se compose d'une série de cases, remplies d'un mélange d'alumine et de carbone séché et aggloméré en boules de 50 millimètres de diamètre.

Le chlore en traversant les colonnes C_1 , D_1 décompose l'alumine pour former du chlorure d'aluminium qui retourne au bain B, où il reforme du chlorure double d'aluminium et de sodium, avec le chlorure de sodium qu'il rencontre.

La troisième colonne E_1 ne sert qu'à dessécher l'alumine et le charbon destinés aux deux autres colonnes D_1 et C_1 .

Les gaz qui s'échappent de ces deux colonnes passent, avant d'arriver en B au travers des compartiments L. Le tirage, au foyer A, est assuré par un injecteur à vapeur E, qui oblige les gaz brûlés à passer autour des colonnes D_1 , E_1 , C_1 .

Enfin, une hélice *b*, agite constamment le chlorure double, dans l'auge B, pendant son électrolyse.

PROCÉDÉ DIEHL. — Électrolyse d'un mélange d'alun, de fluorure de sodium, de chlorure de calcium ou de magnésium et du sulfate de soude, en quantité suffisante pour former par double décomposition du fluorure double d'aluminium et de sodium, et des sulfates alcalins qu'on sépare par lavage.

On fond ensuite ce fluorure avec du chlorure de sodium et du spath fluor et on soumet la masse fondue à l'électrolyse.

La figure 170 représente le creuset employé de préférence par Diehl; l'anode F est en charbon; la cathode G est en charbon également lorsqu'on veut obtenir de l'aluminium pur; en cuivre, en plomb ou en fer si on veut un alliage.

Une cloison *c* sépare les deux électrodes.

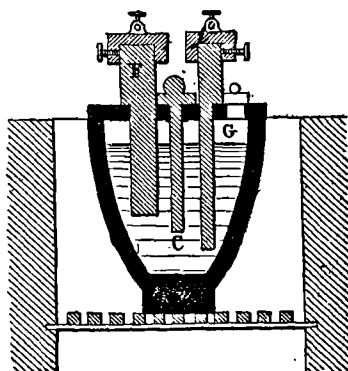


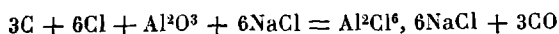
Fig. 170.

PROCÉDÉ DOUGLAS-DIXON. — Analogue au procédé Bull, avec cette différence que le métal réducteur est le magnésium; à cet effet on électrolyse un mélange de : chlorure de magnésium, 35 parties; chlorure de potassium, 25 parties; chlorure de sodium, 40 parties; additionné de 3 à 5 p. 100 de fluorure double d'aluminium et de sodium, introduit dans un creuset que l'on chauffe à 800° environ, pour maintenir les sels en fusion.

La force électromotrice du courant est de 7 à 8 volts.

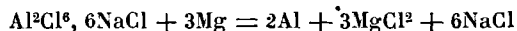
Le chlorure de magnésium se décompose en magnésium qui monte à la surface du bain et en chlore qui s'échappe par des ouvertures ménagées vers le haut du creuset, et se rend à travers une cornue, où il rencontre un mélange d'alumine, de charbon et de chlorure de sodium.

L'alumine se décompose par l'action du chlore, en formant du chlorure d'aluminium qui se combine avec le chlorure de sodium pour former un chlorure double :



La température de la cornue est assez élevée pour fondre le chlorure, mais sans le volatiliser, et c'est dans cet état qu'il tombe dans le creuset.

Il y est réduit par le magnésium qui se trouve à la surface du bain :



en reproduisant le chlorure de magnésium qui en se répandant dans le bain, maintient constante sa composition.

La partie (a) de la figure 171 représente l'appareil appliqué à ce mode de procéder.

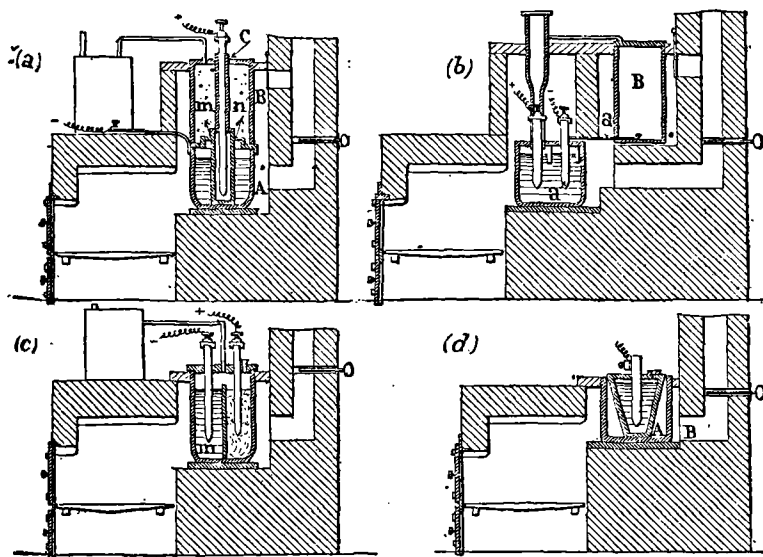


Fig. 171.

Le creuset A est en plombagine; il est disposé sur une grille et immédiatement au-dessous de la cornue B; il sert de cathode; l'anode qui plonge au sein des chlorures en fusion traverse la cornue B.

Celle-ci communique par le haut avec un condenseur qui reçoit l'oxyde de carbone et les chlorures volatils dégagés des réactions.

Dans la variante (b), on emploie une électrode négative indépendante *a*, et la cornue, placée latéralement au creuset, lui est reliée par un tuyau *a'*.

Avec la disposition (c) le mélange d'alumine et de charbon n'est séparé du bain réducteur que par une cloison poreuse *m*, de sorte que le chlorure d'aluminium formé par le dégagement de chlore à l'anode, va se réduire directement à la surface du bain.

L'appareil (d) permet de réduire l'alumine par une méthode différente des précédentes. Le creuset A renferme un bain fondu, composé de 95 parties de chlorure de magnésium, pour 75 de chlorure de potassium, avec 6 à 7 p. 100 de fluorure de calcium; la cornue B renferme l'alumine qui est réduite par le magnésium dégagé au creuset cathode $3\text{Mg} + \text{Al}^2\text{O}^3 = \text{Al}^2 + 3\text{MgO}$.

L'aluminium tombe au fond de la cornue B, tandis que la magnésie MgO reforme au creuset A le chlorure de magnésium $MgCl^2$ qui est décomposé à nouveau.

PROCÉDÉ FALK ET SCHAAG. — Appliqué à la formation d'un alliage d'aluminium; on électrolyse une *solution* d'un sel d'aluminium en présence d'un acide organique non volatil, en employant comme anode le métal allié à l'aluminium.

L'électrolyte peut être additionné du cyanure de ce métal.

PROCÉDÉ FELT. — L'appareil représenté par la figure 172 est formé d'une électrode négative, en cuivre, constituée par une sorte de croisillon E, fermé dans le bas et surmonté de toiles métalliques à la partie supérieure en cuivre G. L'électrode positive, placée en haut de l'appareil, est constituée d'une sorte de grille circulaire en zinc R, avec canaux de mercure C, ce qui suffit pour l'amalguer; la partie intermédiaire de l'appareil est séparée du haut par un diaphragme en papier parcheminé H, traversé par un tube K permettant le dégagement des gaz de l'électrolyse.

Le liquide employé est de l'acide sulfurique étendu additionné d'un peu de nitrate de mercure dissout dans 100 fois son poids d'eau, et revivifié sans cesse par du mercure disposé dans une terrine percée O.

Le minerai d'aluminium, une argile pure par exemple, se place en P, sur les toiles métalliques. D'après Felt cette argile se décompose en silice qui se précipite au fond de l'appareil, au travers des toiles métalliques, et en aluminium qui se dépose sur ces toiles, mais pas sur le reste de la cathode E.

Pour obtenir un métal pur, on vernit l'une des faces des toiles G, de manière que l'aluminium ne se dépose que sur l'autre face.

PROCÉDÉS HAMPES, KLEINER. — Ils sont basés sur l'électrolyse du fluorure double d'aluminium ou de sodium (cryolithe) seul ou mélangé avec un sel alcalin ou alcalino-terreux; la fusion du bain est provoquée d'abord par un arc voltaïque et maintenu ensuite par le courant lui-même.

PROCÉDÉ MONTGELAS. — Le procédé Montgelas comprend deux opérations : dissolution du chlorure double d'aluminium et de sodium, préparée par électrolyse; séparation de l'aluminium également par l'électrolyse.

Nous ne pensons pas qu'on puisse extraire l'aluminium dans les conditions indiquées par cet auteur.

PROCÉDÉ NAHNSEN. — L'auteur attribue la plupart des insuccès qui caractérisent les procédés d'électrolyse par voie humide, en vue de précipiter l'aluminium à ce que ce métal, à l'état naissant, décompose activement l'eau aux températures de ces électrolyses.

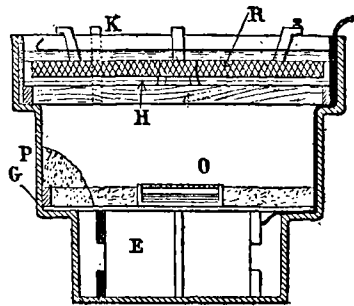


Fig. 172.

D'après Nahnsen, cette décomposition cesserait de se produire au-dessous de 4° , et l'on obtiendrait réellement de l'aluminium, en opérant à cette température.

PROCÉDÉ OMLOT, BOTTIGER et SEIDLEIR. — Électrolyse de sels halogéniques d'aluminium fondus. Cette méthode, qui serait appliquée dans les usines de Crossnitz, se distingue par l'emploi de moufles *b, c* (fig. 173) sans plancher, plongeant dans le lit de fusion, et recevant l'un l'électrode négative, l'autre l'électrode positive, toutes deux plongées également dans le bain, qu'une source extérieure de chaleur maintient en fusion.

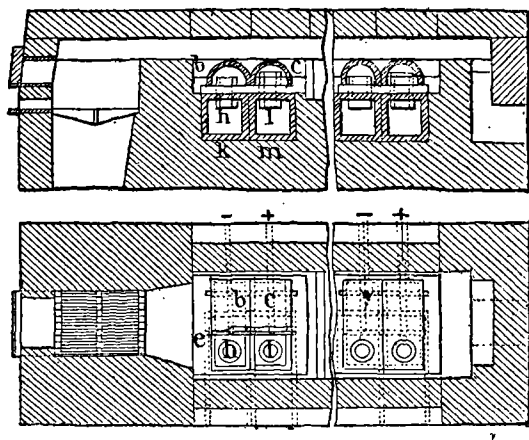


Fig. 173.

Le métal aluminium s'écoule par *KK*, et les halogènes par l'ouverture *l*.

Les moufles et les poches *Km* sont en briques réfractaires avec garnissage en charbon et lutés à l'abri de l'air, qu'on exclut complètement de ces poches au moyen d'un courant de gaz neutre.

PROCÉDÉ ROGER. — Dans le cours de ses recherches sur la préparation de l'aluminium, Roger aurait été conduit à mélanger, au sel d'aluminium, un alliage de plomb et de sodium.

Cette modification du procédé ordinaire augmente, paraît-il, le rendement dans de grandes proportions.

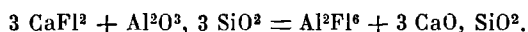
L'alliage de plomb et de sodium est obtenu par l'électrolyse d'un bain de sel marin en fusion, en prenant du plomb fondu comme cathode.

PROCÉDÉ WOHLÉ. — Électrolyse par voie humide, d'une solution d'alun, mélangé avec du cyanure de potassium.

PROCÉDÉ LOSSIER. — Basé sur l'électrolyse d'un fluorure d'aluminium obtenu au moyen d'une double réaction chimique.

Lossier introduit dans le bain fondu un mélange de fluorure de calcium Ca F^{12} et de silicate d'alumine $\text{Al}^2 \text{O}^3, 3 \text{Si O}^2$; il se formerait à la température

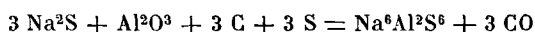
de la réaction, du fluorure d'aluminium qui s'électrolyserait et du silicate de chaux qui resterait en suspension dans le bain :



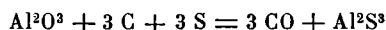
Le métal obtenu, renferme de fortes proportions de silicium; en plus le bain ainsi formé, étant plus dense que l'aluminium, celui-ci monte à la surface des sels en fusion et l'on en perd beaucoup par oxydation, avant de pouvoir le recueillir.

PROCÉDÉS BUCHERER, PROCÉDÉ DE L'ALUMINIUM INDUSTRIE AKTIEN-GESELLSCHAFT. — Ces deux procédés imaginés en même temps, en 1890, sont basés sur l'extraction de l'aluminium, de son sulfure fondu et dissous dans des chlorures alcalins.

Suivant Bucherer, l'alumine peut être transformée en sulfure double d'aluminium et de sodium; par l'action combinée du sulfure sodique du charbon et de la chaleur, on aurait :



ou encore par l'action, au rouge blanc, du carbone et du soufre



Les sulfures ainsi obtenus peuvent ensuite être électrolysés étant dissous dans les chlorures alcalins fondus.

La force électromotrice du courant est de 5 volts, dans le cas où toute la chaleur nécessaire pour le maintien en fusion du bain est fournie par le courant électrique; de 2,5 à 3 volts, quand une partie de cette chaleur, est empruntée à un foyer extérieur.

PROCÉDÉ PÉNIKOFF. PROCÉDÉ GOOCH. — Ces procédés ont tous les deux pour base l'électrolyse du sulfure d'aluminium.

Nous ne possédons que des données très restreintes sur le procédé Péniakoff.

Le *procédé Gooch*, plus connu, est basé sur l'électrolyse du sulfure d'aluminium produit dans le bain électrolytique même aux dépens de l'alumine dissoute dans ce dernier. L'inventeur utilise un mélange de fluorure de sodium et de chlorure d'aluminium; il alimente d'alumine ce bain en fusion et y fait passer un courant de sulfure de carbone. Il prétend aussi avoir produit ce dernier au sein de l'électrolyte en y introduisant du soufre à travers une épaisse couche de charbon, mais il préfère employer le sulfure de carbone. Il revendique la possibilité de remplacer le sulfure de carbone par tout autre composé du soufre, par de l'hydrogène sulfuré par exemple. L'alumine est transformée en sulfure et ce dernier est aussitôt décomposé par le courant avec production d'aluminium.

L'appareil décrit par l'inventeur dans son brevet anglais (n° 16.555, 15 août 1899) est représenté par la figure 174.

T est une cuve en fer dont le fond et les parois jusqu'à la hauteur des anodes sont revêtus d'une brasque de charbon.

Les parois au-dessus des anodes et les tubes SS' dans lesquels passent

les anodes CC^1 sont recouverts d'une couche d'alumine qui isole les anodes de la cuve. Les électrodes positives sont reliées au pôle positif de la dynamo par l'intermédiaire des tiges rr^1 , de la barre K et du conducteur P . La cuve est reliée au conducteur négatif N par la borne m^1 . Les anodes sont creuses et sont munies des tubulures GG^1 qui servent à l'arrivée du sulfure de carbone. La cheminée J qui est au-dessus de la cuve est en fer

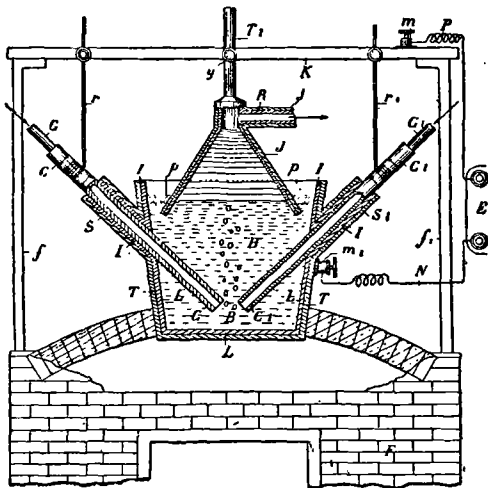


Fig. 174.

avec revêtement de charbon; elle est munie d'un tube de dégagement R . Cette cheminée est supportée par une pièce de bois T^1 que l'on peut fixer à la barre K au moyen d'une vis de pression.

Pendant l'électrolyse, la cheminée plonge légèrement dans le bain, et la surface de ce dernier, entre le bord de la cheminée et celui de la cuve, est recouvert d'une couche de charbon p . Pour la mise en marche de cet appareil on commence par y fondre le mélange de chlorure d'aluminium et de fluorure de sodium, puis on introduit de l'alumine dans le mélange et

on y fait passer un courant de sulfure de carbone. Il se produit de l'oxyde de carbone ou de l'oxysulfure de carbone qui est évacué par le tube de dégagement R . Sous l'action du courant électrique le sulfure d'aluminium est décomposé, l'aluminium se dépose sur les parois de la cuve et coule au fond tandis que le soufre se dégage.

L'inventeur indique le moyen de recouvrir le sulfure de carbone et le soufre de l'oxysulfure de carbone. Il dit aussi avoir obtenu d'excellents résultats en utilisant comme bain un mélange de fluorure d'aluminium et de fluorure alcalin, qu'il additionne d'alumine et fait traverser par un courant de sulfure de carbone. Les résultats seraient, certes, aussi bons et surtout plus économiques s'il supprimait le sulfure de carbone et employait un électrolyseur plus pratique.

L'ALUMINIUM DANS L'INDUSTRIE

Depuis 1889 l'aluminium, malgré les nombreuses critiques dont il a été l'objet, a pris une grande expansion dans le commerce et l'industrie où on le rencontre sous toutes les formes et dimensions, depuis le dé à coudre qui ne pèse qu'une fraction de gramme jusqu'au torpilleur à embarquer de dix tonnes.

L'aluminium à l'état de métal pur et d'alliages légers, est employé sous toutes les formes : barres, fils, planches, tubes.

Les métaux alliés à l'aluminium sont généralement le fer, le cuivre, le nickel, le maillechort.

La proportion du fer ne doit pas excéder 2 p. 100; celle des autres métaux s'élève à 3 et 6 p. 100.

Les alliages présentent une résistance mécanique de 30 à 35 kilogrammes par millimètre carré, avec un allongement de 5 à 10 p. 100; le métal pur n'offre qu'une résistance de 15 à 20 kilogrammes par millimètre carré, avec un allongement de 30 à 50 p. 100.

L'aluminium entre aussi dans la composition d'alliages lourds; on en introduit de 3 à 10 p. 100 dans le cuivre ou le laiton, pour former des bronzes très résistants.

Il a aussi donné lieu à une foule de recherches relatives à *son état* (métal pur ou allié), *son travail*, *sa résistance* aux agents chimiques, à l'eau de mer, à l'atmosphère; son *analyse*; enfin son *application* à la chimie.

Toutes ces questions ont fait l'objet d'un volume auquel pourra se reporter le lecteur¹; nous en ferons ici un résumé rapide.

Production de l'aluminium.

C'est aux méthodes électrolytiques que l'aluminium, doit la marche ascendante qu'ont suivie, dans le courant de ces dernières années, sa production et sa consommation.

En effet, la production de l'aluminium dans le monde entier, qui était de 70 tonnes en 1889, époque où les procédés électrolytiques ont pris leur essor, s'est élevée à 3700 tonnes en 1899; on prévoit qu'elle atteindra, en 1900, un chiffre voisin de 4 000 tonnes.

La valeur marchande s'est abaissée, dans le même laps de temps, de 30 francs à 3 francs le kilogramme et l'on annonce que l'on trouvera bientôt dans le commerce une certaine qualité d'aluminium, à la teneur de 90 p. 100 de ce métal, au prix de 2 francs le kilogramme.

Rappelons qu'en 1855, au moment des recherches d'Henry Sainte-Claire Deville, l'aluminium valait 1 000 francs le kilogramme; il est juste de dire qu'un an après il tombait à 375 francs.

Morin à Nanterre, en 1857, l'abaissait à 280 francs, et de 1857 à 1886, Merle et C^{ie}, à Salindre, le maintinrent à 125 francs environ.

De 1886 à 1892, l'Angleterre applique les procédés chimiques de Netto et de Castner, qui sont un perfectionnement du procédé Henry Sainte-Claire Deville, mais qui ne produisaient pas l'aluminium à moins de 20 francs le kilogramme.

Ces procédés durent s'effacer, malgré leur ingéniosité devant les méthodes électrolytiques, qui, en abaissant le prix de l'aluminium jusqu'à 3 francs le kilogramme, en firent un métal usuel.

Le tableau XVII reproduit une statistique de la production, ainsi que des importations et exportations de l'aluminium dans les différents pays.

Les pays producteurs de l'aluminium sont par ordre d'importance, les États-Unis, la Suisse, la France et l'Angleterre.

¹ *L'Aluminium; alliages et emplois récents*, par Adolphe Minet, Bernard-Tignol, éditeur, quai des Grands-Augustins, 53 bis, Paris.

TABLEAU XVII. — Production, importation et exportation de l'aluminium, en tonnes.

ANNÉES	ALLEMAGNE		SUISSE		ANGLE- TERRE	FRANCE			ÉTATS-UNIS		PRODUCTION totale.
	Produc- tion.	Impor- tation.	Produc- tion.	Expor- tation.	Produc- tion.	Produc- tion.	Impor- tation.	Expor- tation.	Produc- tion.	Impor- tation.	
1885	10	»	»	»	1	2	»	1	1	»	14
1886	10	»	»	»	1	3	»	1	3	»	17
1887	15	»	»	»	1	2	»	1	8	1	26
1888	15	»	»	»	11	4	»	2	8	»	38
1889	»	»	»	»	34	15	»	1	22	»	71
1890	»	»	41	137	70	37	»	1	28	1	176
1891	»	»	169	502	52	36	1	1	76	2	333
1892	»	»	237	278	41	75	2	4	134	»	487
1893	»	»	437	404	»	137	2	33	141	4	715
1894	»	»	600	320	»	270	3	31	370	3	1 240
1895	»	»	650	491	»	360	4	110	417	2	1 427
1896	»	592	700	601	»	500	7	193	590	1	1 790
1897	»	942	800	706	300	500	6	224	1 184	»	2 784
1898	»	1 040	960	860	360	600	7	270	1 300	1	3 220
1899	»	1 140	1 120	1 000	420	700	8	316	1 500	1	3 740
Totaux des productions.	50		5 714		1 291	3 241			5 782		16 078

Ce sont les États-Unis qui tiennent la tête avec une production de 1 500 tonnes pendant l'année 1899.

De toutes les nations qui produisent l'aluminium, la France est certainement la plus favorisée, car non seulement elle possède les forces naturelles suffisantes pour l'extension facile et rapide de cette industrie, mais encore, elle tire de son sol la bauxite, qui est la matière première indispensable et dont les autres pays sont tributaires vis-à-vis d'elle.

Avant 1896, l'aluminium n'était pas relevé dans les statistiques allemandes ; ce pays est du reste plutôt un pays de consommation que de production.

La Suisse ne produit de l'aluminium qu'à partir de l'époque où les procédés électrolytiques furent bien établis ; dans les exportations de ce pays sont compris avec l'aluminium à l'état pur, l'aluminium à l'état d'alliages.

En réalité, la majeure partie de l'aluminium pur produit en Suisse est importée en Allemagne.

L'Angleterre applique les procédés électrolytiques à partir de l'année 1897.

Nous avons appris d'une autre source que la production de l'aluminium aurait été pendant les dernières années un peu supérieure à celle qu'indique le tableau XVII.

C'est ainsi qu'on aurait pour l'année 1898 : États-Unis 2 350, Suisse 800, France 565, Angleterre 315 ; soit au total 4 030 tonnes.

Les 4 000 tonnes d'aluminium représentent une valeur marchande de

12 millions de francs et nécessitent une puissance électrique de 25 000 chevaux.

Les usines appliquées à l'électro-métallurgie de l'aluminium possèdent dans leur ensemble une force disponible beaucoup plus importante, car elle atteint 55 000 chevaux.

USINES	LOCALITÉS.	PROCÉDÉS	FORCE DISPONIBLE
<i>France.</i>			
Compagnies des produits chimiques d'Alais et de la Camargue.	St-Michel (Savoie).	Minet-Hall	6.000 HP.
Société électro-métallurgique française.	La Praz (Savoie).	Hérault-Kiliani	6.000 HP.
<i>Suisse.</i>			
Aluminium.	Neuhausen.	Hérault-Kiliani	6.000 HP.
<i>Allemagne.</i>			
Act. Gesellschaft.	Reinfelden.	Hérault-Kiliani	5.000 HP.
<i>États-Unis.</i>			
Pittsburg Reduction Company.	Niagara falls.	Hall	20.000 HP.
<i>Angleterre.</i>			
British aluminium.	Foyers (Écosse).	Hérault-Kiliani	14.000 HP.

La production de l'usine de Reinfelden toute récente n'est pas comprise dans les statistiques.

Les capitaux engagés dans l'industrie de l'aluminium, sauf ceux employés pour Saint-Michel (2 200 000 francs) sont considérables.

Le capital de la Compagnie de Pittsburg est de 15 millions de francs ; celui de la Société électro-métallurgique française 10 millions ; Aluminium de Suisse 18 millions ; British aluminium 15 millions ; Act. Gessellschaft 19 millions ; soit en totalité 79 millions.

Aluminium pur et alliages.

L'aluminium s'emploie à l'état *pur* ou à l'état d'*alliages légers* ou *lourds*.

ALUMINIUM PUR. — Employé dans le cas où l'on ne demande pas une grande résistance mécanique et où le métal est appelé à résister aux attaques d'agents chimiques.

On doit à M. Charpentier des essais très intéressants sur les qualités mécaniques de l'aluminium pur et de ses alliages, ainsi que sur la conductibilité électrique de ces divers métaux.

Nous reproduisons quelques résultats obtenus par cet industriel ; voici ceux qui concernent l'aluminium pur.

TABLEAU XVIII. — Aluminium pur.

Fil recuit. — Diamètre 2 millimètres.				Fil dur. — Diamètre 2 millimètres.			
<i>Densité</i> : 2,688				<i>Densité</i> : 2,694			
Résistance élect. par mètre, ohm			0.00919	Résistance élect. par mètre, ohm.			0.00928
Résistance élect. par kilomètre carré par millimètre carré, ohms.			28.86	Résistance élect. par kilomètre carré et par millimètre carré, ohms.			29.15
Les essais faits à une température de 22° correspondent pour le cuivre à 17,9 ohms, la conductibilité comparée est de			62 p. 100	Les essais faits à la température de 22° correspondent pour le cuivre à 17,9 ohms, la conductibilité comparée est de			61 p. 100
ESSAIS MÉCANIQUES				ESSAIS MÉCANIQUES			
	1 ^{er} Essai	2 ^e Essai	3 ^e Essai		1 ^{er} Essai	2 ^e Essai	3 ^e Essai
Longueur d'essai	110	110	110	Longueur d'essai	110	110	110
Allongement en millimètres.	36	35	34.5	Allongement en millimètres.	4.5	4.5	4
Charge à la rupture, kg	32.70	33.2	33.2	Charge à la rupture, kg	72	72.7	72.5
Charge par millimètre carré, kg	10.5	10.57	10.57	Charge par millimètre carré, kg	22.90	23.14	23.05
Allongement p. 100.	32.7	31.8	31.3	Allongement p. 100.	4	4	3.6
Moyenne de la charge de rupture, kg.			40.920	Moyenne de la charge de rupture, kg.			23.030
Moyenne de l'allongement p. 100.			31.9	Moyenne de l'allongement p. 100.			3.87
Conductibilité : 62 p. 100 du cuivre.				Conductibilité : 61.4 du cuivre.			

On voit l'intérêt que présentent ces résultats dans les applications de l'aluminium comme fil conducteur.

Si on les compare à ceux que donne le cuivre, on remarque qu'à conductibilité égale, en l'état actuel du coût de ces deux métaux tréfilés, le fil d'aluminium revient à meilleur marché que le fil de cuivre.

Soient en effet : 100 la conductibilité du cuivre, 62 celle de l'aluminium; 8,95 la densité du cuivre, 2,67 celle de l'aluminium; enfin 2 fr. 75 le prix d'un kilogramme de fil de cuivre, 3 fr. 75 celui d'un kilogramme de fil d'aluminium.

Pour la même conductibilité la section du fil d'aluminium sera $S_a = \frac{100}{62} = 1,61$, celle du fil de cuivre étant $S_u = 1$; on aura également et dans les mêmes conditions un poids d'aluminium, $P_a = 1,61 \times 2,67 = 4,3$.

Pour un poids de cuivre, $P_u = 1 \times 8,95 = 8,95$.

Enfin l'aluminium coûtera $r_a = 4,3 \times 3,75 = 16,13$, contre $p_u = 8,95 \times 2,75 = 24,6$ le prix du cuivre.

L'aluminium pur est employé aussi dans les œuvres d'art et dans les ustensiles de cuisine.

ALLIAGES LOURDS. — Bronzes et laitons d'aluminium. La base de ses alliages est le cuivre pour les premiers, le cuivre et le zinc pour les seconds.

La proportion d'aluminium varie entre 5 et 10 p. 100.

C'est le bronze à 10 p. 100 d'aluminium qui présente le plus de résistance. Voici des chiffres d'expériences,

TABLEAU XIX. — *Bronze d'aluminium.*

Aluminium 10 — cuivre 90.

Fil dur. — Diamètre 1,6 millimètre.		ESSAIS MÉCANIQUES		
		1 ^{er} Essai	2 ^e Essai	
<i>Densité</i> : 8,2				
Résistance élect. par mètre, ohm.	0.668	Longueur d'essai . . .	0.100	0.100
Résistance élect. par kilomètre et par millimètre carré, ohms.	133.60	Longueur à la rupture.	130	128
Température d'essai.	18°	Charge à la rupture, kg	129	128
Le cuivre ayant 17.5 ohms, la conductibilité comparée de l'alliage est de	13.15 p. 100	Charge par millimètre carré	64.500	61
		Allongement p. 100 . .	30	28
		Moyenne de la charge de rupture	kg 64.250	
		Moyenne de l'allongement.	29 p. 100	
		Conductibilité 13.15 p. 100 du cuivre.		

Le bronze d'aluminium est appliqué à la construction mécanique, à la place du bronze ordinaire à l'étain, dans les coussinets de machine, par exemple, les hélices et les coques de navire.

ALLIAGES LÉGERS. — On compte un grand nombre d'alliages légers, appelés ainsi parce qu'ils présentent à peu près la densité de l'aluminium, la proportion de métaux étrangers lourds n'excédant pas 6 p. 100.

CUIVRE-ALUMINIUM. — Les plus répandus; la proportion de cuivre varie entre 3 et 6 p. 100.

Le tableau XX donne les résultats d'expériences effectuées sur les deux types extrêmes de ces alliages.

TABLEAU XX. — *Aluminium 97 — Cuivre 3*

Fils recuits. — Diamètre 2 millimètres.		ESSAIS MÉCANIQUES		
		1 ^{er} Essai	2 ^e Essai	3 ^e Essai
<i>Densité</i> : 2,737				
Résistance élect. par mètre, ohm.	0.01144	Longueur d'essai. .	110	110
Résistance élect. par kilomètre et par millimètre carré, ohms.	35.83	Allongement en millimètres.	23.5	23.5
Les essais faits à la température de 22° correspondent pour le cuivre à 17,9 ohms, la conductibilité comparée est de	49.99 p. 100	Charge à la rupture, kg	64.50	64.5
		Charge par millimètre carré, kg	20.54	20.38
		Allongement p. 100.	21.3	21.3
		Moyenne de la charge de rupture. . .		20.560
		Moyenne de l'allongement p. 100. .		21.7
		Conductibilité : 49,99 du cuivre.		

**Fils durs. — Diamètre
2 millimètres.**

Densité : 2,742

Résistance élect. par mètre, ohm.	0.01145
Résistance élect. par kilomètre et par millimètre carré, ohms.	35.96
Les essais faits à la température de 22° correspondent pour le cuivre à 17.9 ohms, la conductibilité comparée est de	49.77

ESSAIS MÉCANIQUES

	1 ^{er} Essai	2 ^e Essai	3 ^e Essai
Longueur d'essai	110	110	110
Allongement en mil- limètres.	5	4	4.5
Charge à la rupture, kg	411	411	409
Charge par mm ² kg.	35.3	35.3	34.7
Allongement p. 100.	4.5	3.6	4
Moyenne de la charge de rupture, kg			35.100
Moyenne de l'allon- gement p. 100.			4.03
Conductibilité : 49.77 du cuivre.			

Aluminium 94 — Cuivre 6

**Fil recuit. — Diamètre
2 millimètres.**

Densité : 2,818

Résistance élect. par mètre, ohm.	0.01205
Résistance élect. par kilo- mètre et par millimètre carré, ohms	37.81
La résistance du cuivre à la même température, 19°, étant 17.6, la conductibi- lité comparée est de	46.5 p. 100

**Fil dur. — Diamètre
2 millimètres.**

Densité : 2,827

Résistance élect. par mètre, ohm.	0.01290
Résistance élect. par kilo- mètre et millimètre carré, ohms	40.51
La résistance du cuivre à la même température, 19°, étant de 17,6, la conducti- bilité comparée est de	43.44 p. 100

ESSAIS MÉCANIQUES

	1 ^{er} Essai	2 ^e Essai	3 ^e Essai
Longueur d'essai	105	105	105
Longueur à la rup- ture.	122	124	146
Charge à la rupture, kg	78	75	73.5
Charge par milli- mètre carré, kg	24.8	23.8	2.4
Allongement total.	17	19	21
Allongement p. 100.	16.2	18	16.8
Moyenne de la charge de rupture			24
Moyenne de l'allon- gement p. 100.			17
Conductibilité 46.5 p. 100 du cuivre.			

ESSAIS MÉCANIQUES

	1 ^{er} Essai	2 ^e Essai	3 ^e Essai
Longueur d'essai	105	106	105
Longueur à la rup- ture	108	108.5	108
Charge à la rup- ture, kg	142	135	135
Charge par milli- mètre carré.	45.200	42.900	42.900
Allongement total.	3 ^m / _m	2.5 ^m / _m	3 ^m / _m
Allongement p. 100.	2.8	2.3	2.8
Moyenne de charge à la rupture.			43.66
Moyenne de l'allon- gement p. 100			2.6
Conductibilité 43.44 p. 100 du cuivre.			

Un calcul très simple établit l'avantage de l'application de l'alliage cuivre-aluminium, sur le cuivre, comme fil conducteur, bien que cet alliage soit un peu moins conducteur que l'aluminium pur, il n'en a pas moins encore une conductibilité égale à la moitié de celle du cuivre.

L'alliage cuivre-aluminium est employé de préférence à l'aluminium pur en raison de ses qualités mécaniques supérieures à celles de ce dernier métal.

Nickel-aluminium; nickel-cuivre-aluminium. — Étudiés par Tessier, Le Verrier et surtout A.-E. Hunt, ingénieur, directeur de la Pittsburg C°, ces alliages ne renferment pas plus de 3 p. 100 de métaux lourds.

Le nickel donne à l'aluminium de la raideur et de la densité et fournit un alliage facile à travailler se comportant bien au laminage, et dont les constantes mécaniques sont sensiblement les mêmes que celles du cuivre-aluminium.

Joseph Richards a reconnu que les alliages nickel-aluminium et nickel-cuivre-aluminium (maillehort-aluminium) sont de tous les alliages ceux qui résistent le mieux aux agents chimiques. Voici quelle classification, par ordre de résistance, il a établi en expérimentant l'action sur ces métaux des acides chlorhydrique, azotique, acétique, de la potasse et du chlorure de sodium.

HCl	• AzO ³ H	C ² H ⁴ O ²
Titane-alum.	Alum. pur.	Alum. pur.
Alum. pur.	Titane-alum.	Titane-alum.
Cuivre-alum.	Cuivre-alum.	Cuivre-alum.
Maillehort-alum.	Nickel-alum.	Maillehort-alum.
Nickel-alum.	Maillehort-alum.	Nickel-alum.
KOH	CINa	
Alum. pur.	Alum. pur.	
Titane-alum.	Maillehort-alum.	
Cuivre-alum.	Titane-alum.	
Nickel-alum.	Cuivre-alum.	
Maillehort-alum.	Nickel-alum.	

Le maillehort employé est celui dit *type de la guerre*, composé de 80 de cuivre, 20 de nickel.

Nickel-étain-aluminium. — Trois sortes de ces alliages ont été expérimentées.

N° 1.	Alliage à : 85 aluminium,	15 étain,	2 nickel.
N° 2.	— 90 —	10 —	3 —
N° 3.	— 90 —	11 —	4 —

Ces alliages seraient beaucoup plus durs que l'aluminium et se travailleraient mieux à la lime.

Ils se souderaient directement à l'aluminium, à eux-mêmes ou à d'autres métaux, avec une soudure composée de 4 argent, 8 zinc, 5 étain pour la *soudure tendre*; 5 argent, 8 zinc, 5 étain pour la soudure forte.

Cette dernière soudure supporterait bien le martelage et l'étrépage pour tubes.

Nickel-fer-aluminium. — Composition : 90 aluminium, 4 nickel, 1 à 2 fer.

Ou encore : 85 aluminium, 10 étain, 4 nickel, 2 fer.

Ces alliages se travaillent bien à la lime, se laminent, mais sont cassants sous un martelage énergique.

Cobalt-aluminium. — On peut laminier facilement un alliage contenant 6 p. 100 de cobalt.

Manganèse-aluminium. — Michel a obtenu un alliage de ces deux métaux, en fondant : 2 parties chlorure de manganèse, 6 parties chlorure de potassium et de sodium, 4 parties aluminium.

En dissolvant le culot métallique dans l'acide chlorhydrique, Michel sépara une partie insoluble qui avait la densité 3,4 et qui correspondait.

Manganèse-cuivre-zinc-aluminium. — Trouvés par de Susini, ces alliages, suivant leur destination, répondaient aux compositions

	Aluminium.	Manganèse.	Cuivre.	Zinc.
N° 1.	97	1 à 3	1,5	0,5
N° 2.	98	1 à 5	2,5	1
N° 3.	92	2 à 8	4,5	1,5
N° 4.	90	10	—	—

Titane-aluminium. — Étudiés par Wöhler, Michel et Lévy.

L'alliage de Michel répondait à la formule Al^3Ti , et contenait 65 p. 100 d'aluminium.

Celui de Lévy avait : aluminium 70,92 ; titane 26,80 ; silicium 2,17.

Un alliage à 70 p. 100 de titane a donné des résultats curieux au point de vue de la photomicrographie ; il paraissait sillonné de coups de sabre.

Brown propose un alliage à 3 p. 100 de titane qu'il annonce comme presque aussi dur que le fer.

Tungstène-aluminium. — Alliage produit par Michel répondant à la formule Al^3Tu .

Voici quelques résultats d'expériences obtenus par M. Le Verrier sur un alliage tungstène-aluminium à 7,5 p. 100 de tungstène.

	Résistance à la rupture par millimètre carré.	Allongement p. 100.
Métal coulé	15,5 kg.	1,5
— laminé écroui	25	4
— recuit.	18	10
— —	15,9	14

MM. Reinhard et Isidore Roman préconisent un alliage au tungstène, auquel ils ont donné le nom de *Wolframium* dont la composition est :

Cuivre 0,375, étain 0,105, antimoine 1,442, tungstène 0,0388, aluminium 98,04.

Ses constantes mécaniques :

Métal écroui . . .	38,7 kg. de résistance.	2,14 p. 100 d'allongement.
— recuit . . .	26,5 kg.	15,24 —

Partinium. — Du nom de son promoteur G. H. Partin, cet alliage s'obtient de la façon suivante :

On fait un premier mélange de 78 cuivre, 20 étain, 2 arséniate de potasse que l'on fond.

L'alliage qui en résulte est pulvérisé et mélangé avec 1 tungstène, 3 antimoine.

Le nouveau mélange est fondu, pulvérisé et introduit dans l'aluminium dans la proportion de 4 à 10 p. 100.

On peut supprimer le tungstène et l'antimoine et remplacer ces métaux par une charge égale de magnésium en poudre.

Comme soudure du partinium, l'inventeur recommande un mélange de 60 zinc, 30 étain, 4 nickel, 4 cuivre, fondu avec 2 arséniate de potasse.

Zinc-aluminium. — Durs mais cassants.

Cadmium-aluminium, — Alliages assez malléables employés surtout dans la préparation des soudures.

Bismuth-aluminium. — Au-dessus de 1 p. 100 de bismuth l'alliage devient cassant.

Antimoine-aluminium. — Suivant D. A. Roche, l'aluminium se combine facilement avec l'antimoine et en toutes proportions.

Les alliages à faible teneur en antimoine (inférieure à 5 p. 100) ont une dureté, une ténacité et une élasticité plus considérable que l'aluminium et sont en même temps très malléables.

Si l'on élève la teneur en antimoine, la dureté augmente mais la ténacité et l'élasticité diminuent très vite et l'alliage devient friable.

Silicium-aluminium. — Ces alliages sont toujours plus ou moins ferreux; lorsque la proportion de fer n'excède pas 1 à 2 p. 100, les alliages au silicium deviennent de plus en plus résistants et atteignent rapidement 23 à 25 kilogrammes de résistance par millimètre carré, en conservant 10 p. 100 d'allongement.

Malheureusement, ils se détériorent facilement à l'air ou au contact de la plupart des agents chimiques.

Argent-aluminium. — Avec 5 p. 100 d'argent, l'alliage serait aussi malléable que l'aluminium pur.

M. Carrol emploie un alliage composé de : 90 à 93 aluminium, 6 à 9 argent, 1 cuivre.

Cet alliage se prêterait bien à la gravure; l'addition du cuivre a pour but, d'après l'auteur, de donner au métal un grain plus serré.

A partir de 10 p. 100 d'argent, les alliages deviennent cassants; cependant on a employé sous le nom de *tiers-argent* ($\frac{2}{3}$ aluminium, $\frac{1}{3}$ argent) un alliage qui pouvait s'estamper et se graver plus facilement que les alliages d'argent et de cuivre.

Étain-aluminium. — Étudiés surtout au point de vue de la fabrication des soudures.

Bourbouze avait préconisé un alliage à 10 p. 100 d'étain; son principal intérêt était de pouvoir se souder aussi facilement que le laiton.

Il s'emploie avantageusement dans la construction des appareils de physique, son coefficient de dilatation par la chaleur étant inférieur à celui de l'aluminium pur.

M. Riche a remarqué que les alliages d'étain-aluminium s'attaquent plus facilement que l'aluminium et l'étain isolé.

Chrome-aluminium. — Wöhler obtint un alliage d'aluminium en réduisant par ce métal le chlorure violet de chrome.

La composition du métal ainsi obtenu correspondait, à peu près, à la formule AlCr.

Pour avoir un alliage pouvant supporter le martelage et le laminage, la proportion de chrome ne doit pas excéder 3 p. 100.

Mercuré-aluminium. — Alliage obtenu par Baille et Féry, répondant à la formule Al^3Hg^5 .

Krouchkoll a signalé la grande oxydabilité de l'aluminium amalgamé.

Ferro-aluminium, ferro-silicium-aluminium. — J'ai réussi à retirer directement de la bauxite des alliages à 90 p. 100 d'aluminium, à 9 p. 100 de fer, 1 à 3 p. 100 de silicium, et dont le prix de revient se trouvait, du fait même de leur mode de préparation, considérablement abaissé.

Ces sortes d'alliages ne peuvent pas s'appliquer à la construction mécanique, en raison de leur friabilité, mais on pourrait s'en servir dans l'affinage de l'acier, et dans nombre de cas comme agent réducteur.

Recherches diverses.

Les méthodes d'analyse de l'aluminium ont fait l'objet de l'étude d'un grand nombre de chimistes, tels que Gall, Minet, Ilinski, et de Knorre, Clasen et Ludwig, J. Bayer, Henri Moissan, James Otis Handy, Defacqz, Ferdinand Jean, Gouthiere, Balland, Baldy.

Des recherches très intéressantes sur la résistance de l'aluminium aux agents chimiques ont été faites par Henri Sainte-Claire Deville, Balland, Joseph-W. Richard, Riche, G.-A. Le Roy, Capitaine Houdaille, Victor Guiloux, Ditte.

Parmi les industriels et les ingénieurs qui se sont occupés plus spécialement de la soudure du métal, citons Herbin, Charpentier-Page, Bourgoin et Spring, Delécluse frères, Ludovic Oliviers, Joseph Richards, Nicolaï, S. Tailor.

Les lecteurs que ces questions intéressent les trouveront traitées dans l'ouvrage cité plus haut.

L'aluminium appliqué à la chimie et à la métallurgie.

L'aluminium est surtout employé comme réducteur dans la fusion de la fonte, l'affinage de l'acier, et la préparation de certains métaux ; cette dernière application a pris plus particulièrement le nom d'*aluminothermie*.

On applique aussi l'aluminium à la préparation du phosphore, et en chimie photographique.

PRÉPARATION DU PHOSPHORE. — Le P^r Rossel, de Berne, en recherchant le problème, encore incertain, de la soudure de l'aluminium, a réussi à découvrir une propriété de ce métal, celle de réduire les phosphates.

En réchauffant dans un creuset en porcelaine un mélange formé d'aluminium en lamelles fines et de substances contenant de l'acide phosphorique (phosphates), M. Rossel vit des petites flammes se dégager du liquide en fusion.

Renouvelant l'expérience dans un tube fermé pour éviter la combustion des vapeurs résultant de la réaction, il put en opérer la condensation et reconnaître que le produit obtenu était du phosphore.

Le phosphore ainsi produit ne dépassait pas 30 p. 100 de ce que contenait le sel traité ; M. Rossel reconnut que pour obtenir tout le phosphore il faut ajouter au mélange d'aluminium et de phosphate (métaphosphate de soude de préférence) de la silice.

L'ALUMINIUM DANS LA CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE. — Ce métal est employé dans deux cas bien différents. Le chimiste français Clemmon l'a proposé pour précipiter et recueillir l'or et l'argent contenus dans les bains photographiques devenus impropres aux virages ; il suffit d'aciduler fortement le bain photographique au moyen de l'acide chlorhydrique, puis d'y plonger une lame d'aluminium : il se forme des bulles à la surface du liquide, comme s'il était en ébullition et l'or se dépose à l'état métallique, l'argent à l'état de chlorure.

Le P^r Glusmaff conseille l'emploi de l'aluminium au lieu de magnésium pour la production de l'éclairage dans les opérations photographiques de nuit, et donne les formules suivantes :

N° 1 : Aluminium pulvérisé, 21,7 parties ; sulfure d'antimoine, 13,8 ; chlorate de potasse, 64,5.

La combustion est extrêmement rapide, s'opérant en 1/17 de seconde.

N° 2 : Aluminium pulvérisé, 30 parties ; chlorate de potasse, 70.

La rapidité de la combustion avec ce dernier mélange est de 1/5 de seconde.

L'ALUMINIUM DANS L'AFFINAGE DE LA FONTE, DE L'ACIER ET DE DIVERS AUTRES MÉTAUX. — En fondant, les métaux s'oxydent à l'air et les oxydes ainsi formés en se mêlant à leur masse les rendent cassants et globuleux. D'autre part, certains métaux retiennent des impuretés qui les rendent impropres à la coulée.

On a reconnu qu'une addition d'aluminium réduit ces impuretés et permet d'obtenir des fusions tranquilles et sans soufflures.

Voici d'après Langley les quantités d'aluminium à ajouter suivant la nature du métal à affiner :

0,016 à 0,030 p. 100, à l'acier Martin, contenant 5 millièmes de carbone ;

0,02 à 0,05 p. 100 à l'acier Bessemer, contenant 5 millièmes de carbone ;

0,011 à 0,025 p. 100 à l'acier Bessemer, contenant plus de 5 millièmes de carbone.

D'autre part, la Société de Neuhausen recommande les proportions suivantes :

0,004 à 0,025 p. 100 pour les aciers en général ;

0,01 à 0,1 p. 100 pour acier doux (fer fondu) ;

0,2 p. 100 pour la fonte ;

0,1 à 0,25 p. 100 pour le cuivre ;

0,1 à 0,5 p. 100 pour le laiton ;

0,027 à 0,09 pour le nickel.

M. Foucau déclare qu'en opérant avec soin, on obtient les résultats suivants, dans la métallurgie du fer : suppression du ferro-silicium carboné et diminution du ferro-manganèse, l'aluminium jouant le rôle du premier et réduisant l'emploi du second à l'élimination du soufre ; fabrication de moulage en acier-nickel.

Dans la métallurgie des métaux, autres que le fer, obtention de pièces moulées très nettes, très compactes et se comportant aussi bien à chaud qu'à froid.

M. Keep, ingénieur de la Société américaine *The Michigan Store*, en collaboration avec MM. Malbery et Vorce, a fait une étude approfondie de l'influence de l'aluminium sur la fonte de fer.

Il a constaté que l'aluminium fait passer à l'état *graphitique*, le carbone combiné et dissous préalablement dans la fonte et qu'en outre, par suite d'une action difficile à expliquer, il empêche le graphite de se mettre en géodes dans les soufflures et lui permet de se répartir uniformément dans la masse au moment du refroidissement.

Voici les effets de l'aluminium sur la fonte blanche en particulier, suivant les proportions du métal employé.

Quantité d'aluminium.	Cassure.
0,00 p. 100.	Blanche.
0,25 p. 100.	Grisâtre.
0,50 p. 100.	Gris brillant.
0,75 p. 100.	Gris.
1,00 p. 100.	Gris sombre.

M. Keep a reconnu qu'au point de vue de la cassure, 0,25 p. 100 d'aluminium sont équivalents à 0,62 p. 100 de silicium.

M. T.-W. Hogg a étudié l'influence de l'aluminium sur les carbures de fer.

Il fait remarquer tout d'abord que les corps étrangers que contiennent les carbures de fer sont si nombreux et en proportions si diverses, qu'il est très délicat de déterminer, d'une manière précise, le rôle de chacun d'eux dans les modifications du fer carburé soumis à l'action de l'aluminium.

La difficulté de cette recherche apparaît plus grande encore lorsqu'on constate l'influence considérable qu'exercent certaines circonstances spéciales, telles que les variations de la température de fusion de la fonte ou sa vitesse de refroidissement.

Une autre condition qui détermine également la facilité avec laquelle le carbone peut passer de l'état combiné à l'état de graphite est le degré de saturation du fer par le carbone ; à ce point de vue, le fer peut, jusqu'à un certain point, être comparé à une dissolution saline plus ou moins saturée. M. T.-W. Hogg a fait de nombreuses expériences qui éclairent plusieurs points de ce problème délicat.

Ainsi, l'addition de 1 p. 100 d'aluminium, provoque une modification très marquée de l'état du carbone, c'est-à-dire sa transformation de l'état combiné à l'état graphitique.

Puis à mesure qu'on ajoute de l'aluminium, le carbone tend de plus en plus à revenir à l'état combiné ; pour l'alliage à 12 p. 100 d'aluminium, il a presque exclusivement repris cette dernière forme.

Dans une étude sur l'affinage de l'acier de M. Le Verrier, professeur au conservatoire des Arts et Métiers, parue en septembre 1891, ce savant reconnaît à l'aluminium, ces trois propriétés :

1° C'est un désoxydant énergique ; et bien qu'il soit difficile à oxyder

directement, l'aluminium réduit à chaud presque *tous les oxydes métalliques* ;

2° Il augmente la fluidité de l'acier doux ;

3° Il prévient mieux que tout autre élément la production des soufflures.

L'ALUMINIUM EMPLOYÉ COMME RÉDUCTEUR DANS LA PRÉPARATION DES MÉTAUX ET ALLIAGES. — Nous avons donné déjà un exemple de la préparation d'un alliage, au moyen de la réduction d'un sel par l'aluminium et c'est à Wöhler qu'on le doit (chrome-aluminium, p. 379) ; c'est, du reste, ce savant qui le premier a employé les métaux comme réducteurs en chimie par *voie sèche*.

Charles Combes a fait, sur ce sujet, une étude très intéressante qu'il a présentée à l'académie des sciences dans la séance du 25 juin 1896, et a réussi à produire :

Aluminium-nickel. — Rentermant 20 p. 100 de nickel, en traitant par l'aluminium la motte Bessemer raffinée de nickel, correspondant à la formule NiS ; la réaction est immédiate et se fait avec effervescence.

Aluminium-manganèse. — En projetant par fragments du chlorure de manganèse anhydre dans l'aluminium fondu.

Le chlorure d'aluminium se volatilise rapidement et peut être recueilli dans un appareil à condensation.

L'alliage obtenu à 4 p. 100 de Mn a une cassure à facettes cristallines comme celle du spiegel.

Aluminium-chrome. — En projetant le sesquichlorure de chrome dans l'aluminium.

La réaction est très violente, l'alliage à 7 p. 100 est très cassant et à structure finement cristalline.

L'alliage à 13 p. 100 est tout à fait cristallisé et se pulvérise au mortier.

Aluminothermie.

Jusqu'à présent nous n'avons parlé que des procédés de fabrication d'alliages d'aluminium obtenus par la réduction de sels halogéniques de divers métaux ou de sulfures ; à côté de ces réactions il existe un ensemble de procédés, où les composés réduits sont les oxydes métalliques, et qui prend plus spécialement le nom d'*aluminothermie*.

Tissier frères ont fait une série d'expériences se rattachant à cette science.

Avec le bioxyde de manganèse ils n'obtinrent pas de réaction.

En chauffant à blanc 1 équivalent d'oxyde de fer et 3 d'aluminium, il se produisit une combinaison qui donna lieu à une détonation.

Ils recueillirent un bouton métallique qui renfermait : fer, 60,3 ; aluminium, 30,7.

L'oxyde de cuivre est également réduit au rouge blanc.

Avec la litharge, la réduction a lieu à la température de fusion de la litharge et la réaction est si violente que l'explosion est suffisante pour projeter hors du creuset la matière en fusion et soulever le couvercle d'un petit four à gaz du système Perrot.

Boussingault a constaté un accident semblable ; Sir W. Richards de Lehigh signale également ce phénomène dans son ouvrage sur l'aluminium. M. Le P^r Austen, dans une conférence à la *Society of Arts* de Londres a attiré les services que peut rendre l'aluminium comme agent de réduction des oxydes métalliques ; M. Le Verrier avait fait de même ainsi que nous l'avons souligné plus haut.

M. Ritto cite une expérience de réduction par l'aluminium en grains de l'oxyde d'uranium ; l'alliage formé au fond du creuset contenait 65 p. 100 d'uranium métallique, 35 p. 100 environ d'aluminium ; le reste était en grande partie formé de silicium.

M. Moissan a réalisé également divers alliages et réussi à faire passer les métaux réfractaires (molybdène, tungstène, titane, chrome, etc.) dans les fer, fonte, acier, bronze, au moyen d'alliages d'aluminium et de ces divers métaux, ces derniers alliages étant obtenus au moyen de la réduction directe des oxydes réfractaires par l'aluminium et sans l'intervention d'aucun sel en fusion, ni d'aucun fondant.

Ce savant a réussi, d'autre part, la réduction de la silice par l'aluminium.

On fait un mélange intime de poudre de silice (2 molécules) et de poudre d'aluminium (4 atomes) ; en chauffant progressivement, on constate qu'une réaction se manifeste vers 800°. Elle est le résultat de la réduction de la silice par le métal.

L'auteur du présent ouvrage a obtenu de l'aluminium très chargé en silicium, en projetant dans l'aluminium fondu du silicate de potasse.

RECHERCHES DE HANS GOLDSCHMIDT

Dans les exemples qui viennent d'être cités, on n'obtenait que des alliages ; Hans Goldschmidt a réussi à produire, au moyen de la réduction de certains oxydes, par l'aluminium, des métaux purs et a entrepris une étude générale fort intéressante ; nous ferons ici un résumé de ce travail.

Avant les recherches de Hans Goldschmidt on avait bien constaté, dans nombre d'expériences, ainsi que nous l'avons dit plus haut, que la réduction de certains sels métalliques et de certains oxydes s'opérait avec une extrême violence, au point que parfois il se produisait une explosion, mais on n'avait aucune indication sur le degré de température obtenu dans ces réactions.

On ne savait pas alors que la température qui se produit dans la combustion de l'aluminium est suffisamment élevée pour fondre l'oxyde d'aluminium qui se forme, même sans addition de fondant.

La température est, en réalité, tellement élevée qu'elle opère la fusion même du chrome qui, ainsi qu'on le sait, appartient aux métaux les plus difficilement fusibles et n'a pu être fondu jusqu'à présent que dans l'arc électrique.

Cette élévation de chaleur résulte de la grande chaleur de combustion de l'aluminium.

A titre de comparaison, Hans Goldschmidt cite les chaleurs de combustion de quelques éléments, telles qu'on les trouve dans les tables de Landolt et Börnstein, et la chaleur de combustion de l'aluminium qui lui avait

été indiquée par le D^r Strauss, physicien de la maison Friedrich Krupp, d'Essen. On trouve :

Éléments.	Calories.	Éléments.	Calories.
Hydrogène	34.000	Calcium	3.284
Carbone	8.317	Soufre.	2.200
Aluminium	7.140	Zinc.	1.314
Magnésium.	6.077	Cuivre.	321
Phosphore	5.964	Argent	27
Sodium.	3.293		

En opérant sur de grandes quantités de matières, et tel était le but de Hans Goldschmidt, il y avait deux difficultés à surmonter. Il fallait d'abord atténuer la violence de la réaction et trouver ensuite, pour la confection du récipient, une matière offrant une résistance suffisante à l'oxyde d'aluminium fondu.

Il fallait conduire la réaction de façon que l'oxyde d'aluminium qui se produit dans la masse en fusion se forme à l'intérieur du vase renfermant les matières traitées, sans chauffage de l'extérieur, de telle sorte que le récipient fût lui-même garanti par la couche d'alumine produite en premier lieu.

Comme au point de vue théorique il était possible de faire réagir, par exemple, un mélange d'oxyde de chrome et d'aluminium, de manière qu'une fois la combustion commencée, elle continuât d'elle-même, Goldschmidt entreprit des expériences dans cette direction.

Ce phénomène pouvait se produire de deux manières ; il fallait soit chauffer toute la masse jusqu'à une certaine température, avant qu'il fût possible à la combustion de se propager, ou bien, il fallait que le mélange en question possédât cette propriété déjà à froid.

Si le premier cas que le savant allemand considérait comme le plus vraisemblable venait à se produire, il fallait déterminer à quelle température il était nécessaire de chauffer préalablement le mélange avant de l'emmener dans un creuset et de le faire entrer en réaction.

On peut facilement se faire une idée des difficultés techniques que l'on devait rencontrer avec cette manière d'opérer, difficultés que l'on n'aurait peut-être jamais pu surmonter s'il avait été nécessaire de chauffer préalablement le mélange presque au degré de la température d'inflammation.

Dans ses expériences, Goldschmidt a commencé par la préparation du chrome.

Après avoir établi en premier lieu qu'il était possible de réduire l'oxyde de chrome par l'aluminium il plaça dans un creuset un mélange d'aluminium et d'oxyde de chrome et essaya par divers moyens d'obtenir en un point une température élevée.

Il n'obtint d'abord aucun résultat avec un jet de flamme ; il recommença la même expérience en variant les conditions de travail et en s'efforçant à porter la température à un degré aussi élevé que possible ; finalement après plusieurs heures il réussit pleinement ; il remarqua que le mélange s'enflammait en un point et comment la réaction se propageait ; grâce à ces essais remarquables, une nouvelle voie était ouverte à la thermochimie, et les bases d'une nouvelle industrie, que Goldschmidt désigna sous le nom d'*aluminothermie*, étaient solidement établies.

Les perfectionnements qui permirent de mettre d'une façon plus simple la réaction en train furent faits rapidement; il n'y avait rien de mieux que de choisir, pour commencer la réaction, des mélanges d'aluminium avec des oxydes qui dégagent plus facilement leur oxygène que l'oxyde de chrome, ou des mélanges avec des superoxydes versés sur le mélange de réduction proprement dit.

Le chauffage fut opéré d'abord avec un jet de flamme et la réaction commença à se produire au bout d'une minute ou deux; enfin, il parvint à supprimer également ce jet de flamme, en introduisant dans le mélange une bande de magnésium et en l'enflammant au moyen d'une allumette.

Goldschmidt se sert presque toujours pour enflammer ses mélanges de ce qu'on est convenu d'appeler des *cartouches d'allumage*; ce sont de petites boules composées de poudre d'aluminium et de peroxyde de baryum auxquelles on ajoute un agglutinant et dans lesquelles on introduit un petit ruban de magnésium.

Ceci établi et sachant qu'un mélange froid d'oxyde de chrome et d'aluminium était inflammable dans certaines conditions, il devenait possible de régler la réaction, en ajoutant une quantité plus ou moins forte du mélange à la masse en fusion.

C'est ainsi qu'après quelques essais, le savant allemand parvint à préparer dans un creuset, plusieurs kilogrammes de chrome et dès 1894, il fut à même de produire près de 25 kilogrammes de chrome dans une seule opération.

D'autres expériences ont démontré qu'une grande quantité de métaux, notamment le manganèse et le fer, se comportent comme le chrome.

De même, dans ces opérations de réduction, on peut remplacer une partie de l'aluminium par du magnésium et du carbure de calcium.

Dans ce dernier cas, on obtient des métaux plus ou moins carburés.

En outre, on peut employer à la place des oxydes, des sulfures ou d'autres composés métalliques principalement des sulfates.

Avec de l'oxyde de fer pur et de l'aluminium on obtient directement du fer forgeable.

Goldschmidt utilise ces nouveaux procédés de trois manières :

1° D'abord pour la préparation des métaux purs;

2° Ensuite pour l'obtention du corindon;

3° Enfin pour le chauffage, sous les formes les plus variées.

1° PRÉPARATION DES MÉTAUX PURS. — *Préparation du chromé et du manganèse purs.* — L'expérience a démontré qu'en n'employant qu'un très petit excès d'oxyde métallique, on pouvait obtenir des métaux purs et des alliages parfaitement exempts d'aluminium.

Ce phénomène est d'autant plus remarquable que l'aluminium est classé parmi les métaux les plus alliables qu'on connaisse, et que surtout avec du charbon, on ne parvient pas à fabriquer des métaux purs, exempts de carbone, on n'obtient que des produits contenant du carbone ou des carbures.

Goldschmidt obtient actuellement dans son usine d'Essen, en une seule opération 100 kilogrammes de chrome environ, et cela dans des vases du genre des creusets, dont les parois doivent être bien entendu suffisamment forts pour résister à la pression de la masse en fusion.

Une fois que la masse est entrée en réaction, l'ouvrier n'a plus qu'à ajouter le mélange d'oxyde de chrome et d'aluminium.

La préparation de 100 kilogrammes de chrome dure vingt-cinq minutes. Le chrome ainsi obtenu est absolument exempt de carbone.

Le chrome exempt de carbone est fabriqué actuellement en France d'après ce procédé, par la société d'électro-chimie de Saint-Michel de Maurienne, et depuis quelques mois plusieurs centaines de tonnes d'acier chromé ont été fabriquées avec le chrome produit de cette façon.

Ce qui vient d'être dit pour le chrome s'applique également au manganèse qui s'obtient aussi en grande quantité et très pur, d'une manière analogue.

Préparation du titane. — On peut préparer de la même façon le titane, non pas tant sous forme de métal pur, dont le degré de fusion est trop élevé, que sous forme d'alliage avec le fer.

Remarque. — L'oxyde de baryum et la chaux se laissent également réduire par l'aluminium.

Pour se convaincre de la généralité de la réaction, Goldschmidt a réduit avec l'aluminium la plupart des oxydes métalliques, cependant sans obtenir dans tous les cas une séparation unique et régulière.

Il est intéressant de constater que jusqu'à présent le vanadium n'a pu être préparé par ce procédé; l'acide vanadique n'a pu être réduit qu'en oxydure et non en métal pur.

2° PRÉPARATION DU CORINDON ARTIFICIEL. — Comme seconde application du procédé Goldschmidt, il convient d'envisager la scorie qui se produit simultanément avec la formation du métal, c'est-à-dire l'oxyde d'aluminium fondu ou corindon artificiel, ou *corubis*, pour le distinguer des corindons d'autres sources.

Cette obtention simultanée de corindon rend tout spécialement économique le procédé de préparation des métaux qui vient d'être décrit.

3° OBTENTION DE HAUTES TEMPÉRATURES ET LEUR APPLICATION A LA SOUDURE AUTOGÈNE. — Pour souder à la manière habituelle le plus petit bourrelet, il faut toujours un grand feu de charbon de bois, à moins qu'on ne se serve de gaz à l'eau.

Grâce au procédé Goldschmidt au contraire, une brasure devient très simple. Supposons qu'on veuille souder un tube de fer d'un pouce et un bourrelet quelconque, voici la façon d'opérer : on place entre le tube de fer et le bourrelet, tout comme en chaudronnerie, la soudure avec le borax qu'on fait adhérer par chauffage préalable; le bourrelet ainsi préparé est placé dans une enveloppe de papier un peu plus large que le diamètre du disque extérieur; puis le papier est entouré dessus et sur les côtés d'une couche de sable, qu'on place dans une boîte en tôle de forme appropriée.

On peut également fixer, d'une manière analogue, le lien de la soudure au moyen de sable à mouler de façon qu'une mince lame de tôle soit recourbée autour du bourrelet et que le sable passe dessus.

On plonge alors le bourrelet dans le mélange de chauffage de manière que la soudure en soit entièrement entourée. On allume d'abord, et ensuite

on verse par-dessus du sable sec ; sous l'influence de la chaleur produite, la soudure fond et relie les deux parties du fer.

Bien entendu, il ne faut enlever la scorie chaude qui entoure à ce moment le bourrelet que lorsqu'elle est suffisamment refroidie ; sinon, la soudure encore liquide s'échapperait.

Nous ne nous étendrons pas davantage sur cette partie du procédé Goldschmidt qui est la source d'une foule d'applications très intéressantes, et qui peuvent varier à l'infini.

OBSERVATION. — Il faut faire remarquer que dans toutes les applications du nouveau procédé, où il ne s'agit pas de la production de métaux purs, mais seulement de chauffage comme par exemple, pour la soudure et la brasure, il est parfaitement inutile de se servir d'aluminium pur ; il suffit dans ce cas, de prendre de l'aluminium brut tiré directement de la bauxite et contenant une certaine proportion de fer et de silicium ; outre que cet aluminium est d'un prix bien moins élevé que l'aluminium pur, il peut plus facilement que ce dernier être réduit en poudre.

Applications de l'aluminium au commerce et à l'industrie.

A côté des producteurs d'aluminium, on peut citer parmi les ingénieurs et industriels qui se sont attachés plus spécialement à répandre ce métal :

MM. Charpentier-Page, Dreyfus, représentant à Paris de la Société électro-métallurgique française, et Parent, représentant des forges de Sedan ; Maillard, Colin, représentant la Société des produits chimiques d'Alais et de la Camargue ; Partin, Maxime Corbin, Camille Thiébault, Lefebvre et Victor Guilloux, Boulenger, Monier, Seitert et Pommeret, etc.

M. CHARPENTIER-PAGE. — Industriel au Valdoie (territoire de Belfort), s'est attaché plus spécialement à fournir la guerre et la marine.

Nous connaissons déjà les nombreux essais mécaniques effectués par M. Charpentier-Page sur les alliages de cuivre-aluminium ; en voici qui se rapportent à un alliage spécial très résistant.

Fil dur. — Diamètre 2 millimètres. Densité : 2,98		ESSAIS MÉCANIQUES			
		1 ^{er} Essai	2 ^e Essai	3 ^e Essai	
Résistance élect. par mètre, ohm	0.01598	Longueur d'essai. 105	105	105	
Résistance élect. par kilomètre et par millimètre carré, ohms.	50.17	Charge de rupture, k. . . .	140	139	137.650
La résistance du cuivre à la même température, 15°, étant 17,4, la conductibilité comparée est de . . .	34.6 p. 100	Charge par millimètre carré, k.	44.57	44.2	643.82
		Allongement	3.5	3.5	2.9
		Allongement p. 100.	3.3	3.3	2.7
		Moyenne de la charge de rupture	44.18		
		Moyenne de l'allongement.	3.10		
		Conductibilité 34,6 p. 100 de cuivre.			

C'est à M. Charpentier-Page que l'on doit les premières plaques laminées de grandes dimensions qui furent appliquées à la construction navale, et les premiers fils d'aluminium employés comme câbles conducteurs.

Avec la collaboration de M. Japy, cet industriel a également établi de nombreux types d'objets de campement.

MM. DREYFUS ET PARENT. — En collaboration d'abord avec M. Charpentier-Page et plus tard avec M. Parent, M. Dreyfus s'est occupé aussi beaucoup de fournitures pour la guerre et les constructions navales.

La majeure partie de l'aluminium que produit la Société électro-métallurgique française, dont M. Dreyfus est le représentant, est transformée aux forges de Sedan, par les soins de M. Parent, en planches, tubes, fils de toutes les dimensions.

Une des choses les plus intéressantes qu'on ait pu voir à l'exposition de 1900 touchant l'industrie de l'aluminium est un pont démontable destiné à la Guerre et complètement en aluminium, que les forges de Sedan ont exposé aux palais des armées de terre et de mer.

C'est un pont d'avant-garde démontable et portatif, construit sous la direction de M. le général Dumont d'après les calculs de M. le commandant Houdaille.

Sa portée est de 15 mètres; il est composé de trois poutres pesant, réunies, 900 kilogrammes, le poids du tablier étant de 600 kilogrammes, son poids total est de 1 500 kilogrammes.

Sa charge statique constatée par la Commission d'expérience de Versailles a été de 9 000 kilogrammes, soit 600 kilogrammes par mètre courant; flèche statique sous cette charge : 70 millimètres; flèche permanente 22 millimètres.

Ce pont a supporté le passage d'une voiture de 2 300 kilogrammes, attelée de six chevaux, et le passage de quarante hommes au pas gymnastique.

M. MAILLARD. — Un des premiers industriels qui se sont occupés de répandre l'aluminium dans le commerce et la petite industrie. Après avoir commencé à fabriquer une foule d'objets se rattachant à l'article de Paris et quelques pièces artistiques, s'est spécialisé dans la fonderie d'aluminium et alliages pour la mécanique et particulièrement, dans ces derniers temps, pour l'automobilisme.

M. COLIN. — Représentant à Paris de la Société des produits chimiques d'Alais et de la Camargue, livre plutôt des lingots bruts d'aluminium et des plaques pour laminage, spécialité d'aluminium très pur.

La Société des produits chimiques d'Alais et de la Camargue, occupait deux emplacements à l'Exposition, l'un à la classe même d'Electro-chimie comprenant de l'aluminium ouvré; l'autre, à l'annexe de cette même classe, de l'aluminium en lingots et en plaques, ainsi qu'un spécimen du *four électrique Minet*. (Deuxième type.)

L'ALUMINIUM APPLIQUÉ AUX CONSTRUCTIONS NAVALES. — C'est à M. *Victor Guiloux* qu'on doit les premières applications, en France, de l'aluminium aux

constructions navales : cet ingénieur a tracé le plan des formes du *Vendresse*, yacht en aluminium à M. le comte J. de Chabannes La Palice, construit par M. Godinot et lancé à Saint-Denis, au mois de décembre 1893.

On doit aussi à M. Victor Guilloux une étude très complète et très intéressante *sur la façon dont l'alliage cuivre-aluminium se comporte dans les diverses applications qui en ont été faites aux constructions navales*⁴.

M. LEFEBVRE. — Secondé par M. Victor Guilloux, a établi toute une série de bateaux en aluminium démontables qui ont fait leur preuve dans les explorations africaines de ces dernières années, et l'on a pu voir à l'Exposition de 1900 un spécimen de ces sortes d'embarcations.

Rappelons ici les dimensions des principaux bateaux qui ont fait un service effectif :

L'*Etienne*, bateau démontable en aluminium (10 tonnes), poids total 1 050 kilogrammes, construit en 1893, repris par le colonel Marchand, après trois années de service au Congo.

Le commandant Baratier a fait toute la reconnaissance du Bakr-el-Ghazal et le colonel Marchand est arrivé à Fachoda à bord de l'*Etienne* le 10 juillet 1898.

Le *Commandant Besançon*, bateau démontable en aluminium (8 tonnes). Poids 400 kilogrammes, a fait d'un bout à l'autre le service de la mission Marchand. Le *Jules Davoust* faisait aussi partie de cette mission (ces deux derniers construits également en 1893).

Le *Crampel*, le *Lauzière*, le *Pleigneur* (13 tonnes), construits en 1895, sont actuellement sur le Congo et l'Oubangui.

Le *Grall*, le *Livrell*, le *Pronci*, le *Jansarie* (50 tonnes), construits en 1894-1895, sont actuellement sur le Niger.

Quelques bateaux de plaisance en aluminium ont été construits en Allemagne et en Suisse. Dans la section suisse, la Société Escher Wyss et C^{ie} de Zurich a exposé en 1900 un bateau à naphte de deux chevaux en aluminium, poids complet 400 kilogrammes, vitesse 5 à 6 nœuds, ainsi qu'un you-you pour quatre hommes, du poids de 48 kilogrammes.

M. CAMILLE THIÉBAULT. — Fabrique d'ustensiles de ménage et d'objets de campement.

M. MAXIME CORBIN. — Spécialité d'alliages d'aluminium résistants; toutes les pièces qui figuraient à l'exposition de M. Corbin étaient pratiques et mécaniques.

Il présentait un affût de montagne non démontable dont les épaisseurs étaient calculées de façon que l'on eût de 18 à 20 kilogrammes de résistance par millimètre carré; pour l'établir il a pris le type de l'affût de 80 de campagne; cette pièce pèse 79 kilogrammes au lieu de 285 kilogrammes que pèse l'affût de campagne similaire.

On trouvait aussi dans l'exposition de M. Corbin : un bâti de dynamo, établi en vue d'une étude, bien que cet industriel ait déjà fondu environ

⁴ L'ALUMINIUM, 2^e partie; *alliages et emplois récents*, par Adolphe Minet, Bernard-Tignol, éditeur, p. 193.

150 bâtis de dynamo pour voitures électriques. Le modèle en question est destiné à M. Fabius Henrion, c'est une dynamo de 80 chevaux.

L'ensemble de ce bâti pesait 185 kilogrammes contre 380 kilogrammes avec l'acier doux.

M. PARTIN. — S'est spécialisé dans la fabrication d'un alliage, connu dans l'industrie sous le nom de *partinium* qui rappelle celui de son inventeur.

La composition de cet alliage est variable ; c'est le tungstène et le magnésium qui s'y trouvent unis avec l'aluminium.

Sa résistance est : laminé, 37,500 kg. par millimètre carré ; fondu, 18 à 20 kilogrammes. Point de fusion : 650°.

Étant donné les qualités de cet alliage, il devait être immédiatement appliqué à la mécanique. A l'exposition de 1900, M. Partin présentait diverses pièces de machines très intéressantes.

Tout d'abord, un bâti de machine à vapeur de 50 chevaux pour tracteur, du poids de 75 kilogrammes.

La fonte de cette grosse pièce était particulièrement bien venue, exempte de soufflures et autres imperfections si fréquentes dans ce genre de travail.

Ses dimensions étaient : 1,50 m. de hauteur, 1 mètre de longueur et 0,80 m. de largeur ; c'est-à-dire que son volume était supérieur à un mètre cube et elle ne pesait pas 75 kilogrammes !

L'automobilisme et la vélocipédie devaient naturellement entrer dans le cycle des applications du *partinium* ; on remarquait, à l'Exposition, de nombreuses pièces d'automobiles, notamment des carters ou enveloppes de moteurs, des changements de vitesses, des poulies, des cônes de friction pour voitures, et différents modèles gros et petits de toute nature.

Une grosse cloche attirait l'attention du visiteur ; elle avait 0,70 m. de hauteur, 0,50 m. de diamètre à la bouche. Elle pesait environ 15 kilogrammes et faisait entendre, quand on la frappait, un son absolument identique à celui du bronze.

Un timbre de 0,30 m. complétait cette exposition.

Notons aussi une marmite en *partinium*, une ancre qui a servi à la descente de plusieurs ascensions de MM. Hervieu, Mallet, Gilbert et Variclé à bord de leurs ballons, et notamment a servi à M. Hervieu dans l'une de ses ascensions mouvementées en Russie.

Une colonne avec chapiteau donnait une idée de ce que l'on peut obtenir en matière ornementale dans l'architecture. Cette colonne était un spécimen des pièces qui ont servi à l'édification du pavillon de la Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue.

Un plateau ciselé, ornementé, rappelait à s'y méprendre le vieil argent ; une statuette, des cendriers, une grande psyché et une glace à main ciselées, ainsi qu'une cuvette et un pot à eau en repoussé complétaient cette brillante exposition.

Applications à la guerre. — Des cuirasses, des casques employés dans l'armée française, ainsi qu'un casque russe orné de drap bleu, faisaient très bon effet.

La carrosserie. — Les cornières et les tôles en *partinium* laminé pour caisses de carrosserie constituaient un département très important.

La maison J. Rothschild et fils, dirigée par les ingénieurs Rheims et Auscher, qui les premiers ont appliqué le partinium aux caisses d'automobiles et ont obtenu tous les succès aussi bien pour les auto de course que pour ceux de luxe, montrait à l'Exposition une nouvelle application de ce métal avec un « milord » et un coupé de grand luxe. Ces deux merveilles accusent une économie de poids de 40 p. 100.

A tous les stands de nos grands constructeurs d'automobiles, figuraient également des caisses en partinium.

Les tubes de bicyclettes, les fils, les câbles accentuant des applications toujours nouvelles.

Notons aussi de nombreux ustensiles de cuisine.

INDUSTRIES DIVERSES. — Parmi les autres industries qui s'occupent des applications de l'aluminium, il convient de citer :

MM. Monier, Seitert et Pommeret; E. Gautherot et F. Clauss; H. Charpentier; Montupet et fils, Camion et frères; Société française des couleurs métalliques; Société du Ferro-Nickel; Société française du Nickel et de l'Aluminium; Louyot, pour ne citer que les principales maisons françaises.

NICKEL ET COBALT

La métallurgie du nickel et du cobalt ressemble beaucoup à celle du cuivre et du fer.

En particulier, le nickel brut obtenu est purifié par un traitement analogue à celui auquel est soumis la fonte en vue de sa transformation en fer malléable.

Dans ce but, on emprunte à la métallurgie du fer, aussi bien le puddlage et le soufflage que le *procédé Martin*.

On est, en plus, forcé d'éliminer au moyen d'agents réducteurs énergiques, les derniers restes de protoxydes de nickel que contient encore le métal épuré par oxydation.

Le magnésium proposé par Fleitmann serait l'agent de réduction le plus convenable.

Pour les minerais ou les produits métallurgiques contenant du cobalt, on préfère la voie humide que les procédés par fusion.

On ne connaît aucun exemple d'application d'électro-métallurgie de ces métaux par voie sèche.

ZINC

Métallurgie.

Indépendamment des minerais de zinc, on emploie aussi pour l'extraction de ce métal, les *cadmies* des hauts fourneaux et d'autres fours métallurgiques de fusion, et aussi, depuis quelques années, la cendre des pyrites très riches en zinc.

La plupart des minerais de zinc sont traités par le grillage et la réduction; on applique à quelques-uns l'électrolyse par voie humide.

Électro-métallurgie.

PROCÉDÉ BORCHERS. — Borchers préconise pour la préparation du zinc l'électrolyse du chlorure fondu de ce métal ; ce sel entrant en fusion à une température inférieure à celle du point de fusion du plomb et du zinc, le vase qui renferme l'électrolyte est constitué d'une cuve de plomb, placé dans un vase de fer rempli de sable, et servant de cathode (fig. 175).

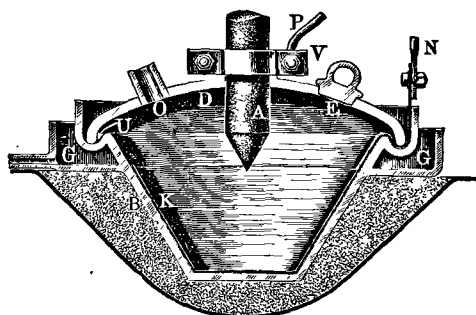


Fig. 175.

Les anodes sont formées de baguettes de charbon aggloméré. Le bain est maintenu fondu par la chaleur que développe le courant en le traversant, à condition qu'on emploie une densité de courant de 10 ampères au moins par décimètre carré.

Lorsqu'on opère avec des solutions aqueuses de sels de zinc, la densité de courant ne pouvant dépasser 2 ampères, il s'ensuit que le volume des appareils employés dans l'électrolyse par fusion ignée est cinq fois plus faible, pour une production donnée de métal. En outre, dans ce dernier cas, le chlore est plus facile à recueillir et le zinc extrait peut être refondu sans perte.

La consommation de force pour la séparation du zinc, par électrolyse, avec anodes solubles est de quatre à cinq chevaux par kilogramme de métal produit.

GLUCINIUM

RECHERCHES DE M. LEBEAU

M. Lebeau dont nous résumerons ici un travail important sur le glucinium, divise son étude en quatre parties que précède un historique de la question ; dans la première partie il s'occupe de *l'analyse et du traitement de l'émeraude ou béryl*, minéral le plus répandu, renfermant une quantité notable de glucinium à l'état de silicate double $6 \text{ Si O}_2, \text{ Al}_2\text{O}_3, 3 \text{ Gl O}$; et de la *purification de la glucine*.

Les propriétés de la glucine pure ; l'action des réducteurs sur le carbure de glucinium ; le borocarbure de glucinium font l'objet de la seconde partie.

Les composés halogénés du glucinium sont étudiés dans la troisième.

Enfin, la quatrième partie comprend la *préparation électrolytique du glucinium*; la préparation des alliages de glucinium et particulièrement des alliages de cuivre-glucinium.

Historique.

La découverte de l'oxyde de glucinium GlO est due à Vauquelin (1798); Hoüy avait observé la grande conformité de structure et de propriétés que présentaient le béryl et l'émeraude, alors considérés comme deux espèces minéralogiques différentes; Vauquelin entreprit l'analyse de ces deux minéraux, réussit à les identifier et découvrit un nouvel oxyde métallique, auquel il donna le nom de *glucine*, dont il fit connaître les principales propriétés, et qu'il parvint à séparer de l'alumine qui l'accompagne dans l'émeraude.

Après Vauquelin, quelques savants étudièrent les propriétés de la glucine et de ses composés.

Davy tenta vainement d'isoler le métal de cette nouvelle base, en appliquant sa méthode d'électrolyse.

En 1828, Wöhler et Bussy obtinrent presque simultanément le glucinium, en faisant agir le potassium sur le chlorure de glucinium.

Debray, en 1835, publie un travail très complet sur le glucinium, qu'il prépare par la méthode de Wöhler en employant, comme métal réducteur, le sodium au lieu de potassium.

Dans ces dernières années, à cause de la manipulation difficile du chlorure de glucinium, on a tenté de lui substituer les fluorures doubles de glucinium et des métaux alcalins.

Malgré les essais tentés pour obtenir le glucinium pur, la préparation de ce métal était restée, avant les recherches de M. Lebeau, une opération délicate; en outre, les différents chimistes qui s'en sont occupés n'étaient point d'accord sur les propriétés physiques et chimiques qui lui sont attribués.

Le travail de M. Lebeau puise son intérêt dans la clarté qu'il apporte à certains points de cette question.

Analyse et traitement de l'émeraude. Extraction et purification de la glucine.

M. Lebeau a employé l'émeraude commune provenant de la commune de Chanteloube (Haute-Vienne): il en a fait tout d'abord l'analyse complète, afin de bien reconnaître les impuretés qu'il aurait à éliminer dans la suite des traitements.

Cette analyse a indiqué l'existence de quelques substances qui n'avaient pas encore été signalées dans l'émeraude de Limoges; notamment le manganèse, l'acide phosphorique, l'acide titanique et le fluor libre.

ANALYSE DE L'ÉMERAUDE. — Sans entrer dans les détails des procédés analytiques adoptés par M. Lebeau, nous donnerons seulement la composition de l'émeraude examinée par lui :

	L.	II.
Perte au rouge	1,46	1,41
Silice.	66,06	63,80
Alumine.	16,10	16,40
Glucine.	14,33	14,21

Oxyde de fer Fe^2O^3	1,2	0,90
Oxyde de manganèse Mn^3O^4	0,13	0,11
Magnésie	0,55	0,61
Chaux	0,17	0,09
Alcalis (sulfates 0,16)	—	—
Acide titanique	traces	traces

TRAITEMENT DE L'ÉMERAUDE AU FOUR A VENT. — Les procédés utilisés pour extraire la glucine de l'émeraude étaient assez nombreux, mais pour la plupart assez pénibles, ce minéral étant inattaquable par les acides et renfermant une forte proportion de silice.

Wöhler avait employé souvent pour l'attaque des minéraux silicatés l'acide fluorhydrique, produit en présence même du minéral pulvérisé, par l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium.

En appliquant ce procédé au traitement de l'émeraude, on constate qu'il est difficile d'obtenir une attaque complète, surtout lorsqu'on opère sur des quantités assez notables de matière.

M. Lebeau tourne la difficulté en fondant d'abord l'émeraude avec le fluorure de calcium dans un four à vent. Lorsque la masse est fluide, on la coule dans un baquet d'eau; la matière se solidifie en devenant poreuse et peut alors se réduire en poudre très facilement.

Après pulvérisation la substance est traitée par l'acide sulfurique; le silicium s'élimine à l'état de fluorure de silicium; on chauffe au bain de sable jusqu'à apparition de fumées blanches abondantes d'acide sulfurique.

On projette, après refroidissement, le résidu dans l'eau par petites masses: les sulfates d'alumines, de glucine et de fer entrent en solution, et il se forme un dépôt de sulfate de calcium.

M. Lebeau indique aussi un procédé plus rapide de traitement de l'émeraude.

Ce minéral, chauffé à l'arc voltaïque, dans le tube d'un four Moissan, fond facilement et ne tarde pas à se décomposer. Il se dégage d'abondantes vapeurs constituées au début par de la silice pure.

Lorsque le dégagement de la silice commence à se ralentir, on arrête la chauffe et il reste une matière fondue renfermant toujours une petite quantité de chaux provenant du four et possédant la propriété de se pulvériser en refroidissant à la façon du bichromate de potassium fondu.

C'est un silicate plus basique que l'émeraude, ayant perdu au four électrique la moitié environ de la silice contenue dans ce minéral; il est directement attaqué par les acides; on le décompose facilement par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique et obtient une solution de sulfate qu'on traitera comme il a été indiqué plus haut.

TRAITEMENT INDUSTRIEL DE L'ÉMERAUDE. — Si, dans l'expérience précédente on chauffe plus longtemps le tube, avec un courant de 950 ampères et 40 à 50 volts, M. Lebeau a remarqué que la décomposition de l'émeraude est totale. La majeure partie de la silice distille, et il reste dans le tube une masse fondue, d'aspect métallique, constituée par un mélange de carbures d'aluminium et de glucinium et d'un peu de siliciures de fer et de carbone. Cette substance s'attaque par les acides étendus en donnant une solution renfermant l'alumine et la glucine.

En reprenant par l'acide fluorhydrique M. Lebeau a pu obtenir une solution relativement pure de fluorure de glucinium, le fluorure d'aluminium étant insoluble dans ces conditions.

Lorsqu'on additionne l'émeraude de la moitié de son poids de charbon, on arrive plus rapidement à une réduction complète.

Dans ces essais, la silice était complètement éliminée, soit par volatilisation,

soit par suite de la formation de siliciure de carbone, corps presque aussi inattaquable que le diamant.

En présence de ces résultats, très intéressants, M. Lebeau tenta quelques expériences industrielles portant sur 100 kilogrammes d'émeraude, en se servant d'un des fours à carbure de calcium imaginés par M. Bullier.

Première expérience. — 100 kilogrammes d'émeraude pulvérisée et mélangée avec 50 kilogrammes de coke, étaient placés dans un four à carbure de calcium puis chauffés pendant une heure environ avec un courant de 1 500 ampères.

Après refroidissement la substance fut examinée; elle formait deux couches; l'une *supérieure* était constituée par une masse fondue, siliceuse, inattaquable par les acides et renfermant la majeure partie de la glucine, et en voici l'analyse :

	Partie centrale.	Partie externe.
Silice.	53,82	58,21
Alumine	20,53	19,05
Glucine	13,92	12,43

La *couche inférieure* présentait une cassure nettement cristalline et avait à peu près l'éclat et la couleur du silicium cristallisé; elle donnait à l'analyse :

	I.	II.
Silicium total.	64,1	64,5
Fer	16,1	15,7
Aluminium.	15,4	14,7
Glucinium	2,3	1,6
Cuivre.	1,1	1,3

La présence du cuivre, évidemment accidentelle, provenait de certains organe du four électrique. Pour rechercher et isoler le silicium, M. Lebeau traitait la substance par l'acide fluorhydrique et par l'acide sulfurique; après lavage à l'eau, il restait une notable quantité de matière insoluble cristalline; ce résidu était formé de silicium cristallisé renfermant environ 1 pour 100 de siliciure de carbone, que l'on pouvait isoler, au moyen d'un traitement, par le mélange d'acide fluorhydrique et nitrique.

Cette première expérience faisait envisager la possibilité de la préparation du silicium, mais ne produisait aucun fait nouveau touchant la production de la glucine.

Deuxième expérience. — Afin de se placer dans les meilleures conditions possibles et d'obtenir plus facilement un bain liquide, M. Lebeau substitua au charbon un réducteur plus énergique, le carbure de calcium.

M. Moissan venait, en effet, de démontrer qu'un très grand nombre des substances oxygénées et notamment les oxydes métalliques sont facilement réduites par ce composé.

On mélangeait 50 kilogrammes environ d'émeraude finement pulvérisée avec 58 kilogrammes de carbure de calcium, également pulvérisé.

Le tout était placé dans un four à carbure de calcium et chauffé, pendant une heure et demie, par un courant de 1 500 ampères environ.

Après ce temps, on laissa refroidir et on retira du four une masse fondue d'apparence homogène du poids de 31,5 kg., et environ 48,2 kg. du mélange primitif, encore pulvérulent, et n'ayant pas subi, par conséquent, l'action calorifique.

Ces 31,5 kil. de matière fondue, qui correspondent à 20,9 kg. d'émeraude, présentaient une teinte gris-verdâtre.

Un examen attentif démontra que cette masse était formée d'un mélange de carbure d'aluminium et de glucinium avec quelques parties, d'aspect métallique, constituées par un silicium double de cuivre et de fer.

M. Lebeau est arrivé à en extraire la glucine par plusieurs procédés.

Premier procédé. — La matière est concassée en gros fragments et abandonnée à l'air humide ; elle se délite et se pulvérise ainsi d'elle-même. On tamise, afin de séparer les fragments fondus de silicium double de cuivre et de fer, ainsi que les fragments de la masse qui, insuffisamment réduits, ne se délitent pas.

Dans le produit ayant subi l'action lente de l'humidité, le glucinium se trouve à peu près complètement à l'état de glucine hydratée, soluble dans les acides et l'aluminium à l'état d'alumine hydratée. Le silicium étant presque entièrement transformé en silicium de carbone, inattaquable par les acides, sa séparation ne présente aucune difficulté.

Deuxième procédé. — On additionne alors la substance verdâtre d'une quantité suffisante d'acide fluorhydrique, pour conserver une réaction franchement acide, et on maintient à une douce chaleur dans un vase de platine ou de plomb pendant une dizaine d'heures. On étend d'eau et l'on filtre; toute la glucine se trouve en solution à l'état de fluorure avec une petite quantité de fer.

Après concentration, on ajoute de l'acide sulfurique de façon à transformer les fluorures en sulfates et à éliminer sous forme de fluorures de silicium la petite quantité de silice qui a pu se dissoudre. On reprend par l'eau et on purifie la solution de sulfate de glucinium, comme il sera indiqué plus loin.

Ce procédé a l'inconvénient d'exiger un matériel spécial.

Troisième procédé. — On met la matière en contact avec de l'acide sulfurique, en quantité suffisante pour donner une réaction acide; on chauffe ensuite pendant cinq ou six heures.

On étend d'eau et on filtre sur toile.

La liqueur filtrée, qui renferme des sulfates d'aluminium, de glucinium et une petite quantité de sulfate de fer, est concentrée et saturée par du carbonate de potassium.

Par refroidissement, il se dépose des cristaux d'alun, entraînant ainsi la majeure partie de l'alumine.

Les eaux mères sont précipitées par l'ammoniaque, puis additionnées de carbonate d'ammonium en excès, qui dissout la glucine.

Ce procédé isole 95 p. 100 environ de la glucine contenue dans l'émeraude.

Quatrième procédé. — Après avoir fait séjourner pendant quelque temps à l'humidité la poussière verdâtre, ou même l'avoir légèrement humectée, afin d'assurer la transformation complète du carbure de glucinium en glucine hydratée, on la met en digestion avec un excès de carbonate d'ammonium; on filtre ensuite la partie liquide et on la fait bouillir pour obtenir la majeure partie de la glucine de l'émeraude sous forme de carbonate basique presque pur.

On arrive à isoler ainsi 60 à 70 p. 100 de la glucine de l'émeraude.

PURIFICATION DE LA GLUCINE. — Le carbonate de glucinium et d'ammonium impur est redissous dans de l'acide nitrique en excès.

La solution étendue, bien limpide, est additionnée d'une petite quantité de ferrocyanure de potassium, qui précipite le fer.

On filtre et l'excès de ferrocyanure est enlevé par une solution d'azotate de cuivre.

Ce dernier métal est éliminé par un courant d'hydrogène sulfuré et on a alors une solution d'azotate de glucinium privé de fer.

Pour enlever les dernières traces d'alumine que peut renfermer le sel de

glucine, on traite la solution nitrique par l'ammoniaque et on laisse au contact d'un excès de réactif, pendant deux ou trois jours, l'hydrate de glucine précipité et renfermant de petites proportions d'alumine hydratée.

L'alumine perd au bout d'un certain temps son aspect gélatineux ; elle devient moins facilement attaquable par les acides et complètement insoluble dans le carbonate d'ammonium.

Au moment où l'on considère comme complète la polymérisation de l'alumine, on décante le liquide surnageant et on le remplace par une solution concentrée de carbonate d'ammonium, qui dissout lentement la glucine et laisse un léger dépôt blanc d'alumine.

La solution filtrée est portée à l'ébullition, et le précipité ainsi formé, lavé avec soin est dissous dans l'acide nitrique pur ; par évaporation de la liqueur et calcination, on obtient de la glucine sous forme dense, absolument pure.

Propriétés de la glucine pure. Action des réducteurs.

En opérant sur de la glucine dans un grand état de pureté, M. Lebeau a repris l'étude des propriétés de cet oxyde, et plus particulièrement l'action de la chaleur, des acides minéraux et des réducteurs, qu'il a complétée par l'étude du carbure et du siliciure de glucinium.

ACTION DE LA CHALEUR. GLUCINE FONDUE. — L'oxyde de glucinium a été soumis à l'action de la température élevée d'un four Moissan ; le courant employé était de 950 ampères, sous 45 volts, soit 66 chevaux. Au bout de quelques minutes, on arrivait à fondre de petits cylindres de 1 centimètre de largeur, sur 5 centimètres de longueur.

Lorsqu'elle est exempte de fer, la glucine fondue est parfaitement blanche ; sa cassure est cristalline et brillante ; elle raie le quartz, mais n'attaque que difficilement le rubis.

M. Lebeau a cherché à voir si la glucine subissait une variation notable de densité sous l'influence de la calcination.

M. Ditté et Moissan avaient trouvé que la densité de la magnésie variait considérablement suivant la température qu'elle avait supportée, allant de 3,193 pour la magnésie préparée à 350°, à 3,654 pour la magnésie fondue au four électrique.

La densité de la glucine n'éprouve pas de variations semblables, si l'on se rapporte aux chiffres mêmes de l'expérience.

	Densité à 0°.
Glucine anhydre préparée à 440°	3,012
Glucine calcinée vers 1200°	3,010
Glucine cristallisée	3,015
Glucine fondue	3,025

La glucine ne subissant aucune polymérisation sensible par la chaleur doit, par suite, présenter peu de retrait.

ACTION DES ACIDES MINÉRAUX. — Les hydracides gazeux n'attaquent pas la glucine au rouge ; la solution d'acide chlorhydrique la dissout lentement à l'ébullition lorsqu'elle est porphyrisée ; l'attaque est encore plus lente avec l'acide azotique bouillant.

L'acide sulfurique concentré réagit à chaud et transforme la glucine en sulfate de glucinium $\text{SO}^4 \text{Gl}$; ce sulfate ne se dissout dans l'eau qu'après une ébullition prolongée.

Il résulte des observations de M. Lebeau que la glucine fondue est plus attaquable par les acides que la glucine simplement calcinée.

ACTIONS DE QUELQUES CORPS SIMPLES. — On opère sur un oxyde anhydre obtenu à aussi basse température que possible (440°) par la déshydratation de l'hydrate normal $\text{Gl}(\text{OH})^2$.

Le chlore, le brome et l'iode sont sans action, pas plus que les métalloïdes de la deuxième et troisième famille; le fluor l'attaque à chaud avec formation d'un fluorure fusible et volatil.

Le carbone, le silicium et le bore réduisent la glucine en formant des borure, siliciure, et carbure de glucinium.

Le potassium, le sodium et l'aluminium, le magnésium n'exercent aucune action sur la glucine.

Winkler est arrivé à réduire la glucine par l'hydrogène et à former un hydrure de glucinium.

Carbure de glucinium.

La glucine est susceptible d'être réduite par le charbon au four électrique, il se forme dans ces conditions, un carbure de glucinium défini C Gl^2 .

M. Lebeau a préparé un carbure pur en faisant agir pendant huit à dix minutes un courant de 950 ampères, sous 45 volts.

Dans une série d'essais où ce physicien disposait d'un courant de 350 ampères, sous 50 volts, il n'a pu se produire qu'un azoture ou des produits renfermant de l'azote et du carbone.

Le carbure de glucinium pur se présente en cristaux jaune brun transparents, rappelant ceux du carbure d'aluminium dont ses propriétés le rapprochent beaucoup; il raie facilement le verre, sa densité est de 1,9 à 15°.

Le fluor l'attaque avec incandescence, en donnant un fluorure de glucinium soluble.

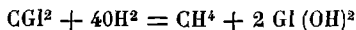
Le chlore l'attaque au rouge sombre, en formant du chlorure de glucinium volatil et laissant un résidu de noir de carbone amorphe et de graphite.

Le brome réagit à une température un peu supérieure avec formation d'un sublimé de bromure, l'iode est sans action à 800°.

L'oxygène produit au rouge sombre une oxydation superficielle qui garantit le carbure sous-jacent; la vapeur de soufre réagit au-dessous de 1000° et donne un sulfure; le phosphore et l'azote ne l'attaquent pas sensiblement au rouge sombre.

L'acide fluorhydrique gazeux s'attaque à 450°; l'acide chlorhydrique, à 600°; l'acide iodhydrique sec, vers 750°.

L'une des propriétés chimiques les plus intéressantes du glucinium est son action sur l'eau, qui se trouve lentement décomposée avec formation de méthane pur suivant la réaction.



L'acide sulfurique concentré bouillant est réduit facilement par le carbure de glucinium, avec dégagement d'anhydride sulfureux; l'acide chlorhydrique concentré n'attaque que lentement ce composé, même à l'ébullition; il en est de même de l'acide azotique fumant; ces mêmes acides étendus produisant une attaque complète, mais après quelques heures à chaud.

L'acide fluorhydrique le dissout rapidement dans les mêmes conditions.

La potasse fondue détruit le carbure avec incandescence. Le chlorate et le nitrate de potasse sont sans action. Le permanganate de potassium et l'oxyde puce de plomb l'oxydent avec énergie.

Analyse. — Dans les différentes analyses effectuées par M. Lebeau, voici quels étaient les rapports entre les poids de carbone combiné et le métal :

	I	II	III	IV
Glucinium.	59,53	59,17	60,91	59,76
Carbone.	40,47	40,83	39,09	40,24

En prenant pour poids atomique du glucinium 9,08, on trouve la formule CGI^* et les proportions centésimales correspondantes $Gl = 60, 21$ p. 100; $C = 39, 79$ p. 100.

Borocarbure de glucinium.

M. Lebeau a chauffé pendant sept à huit minutes, avec un courant de 150 ampères sous 45 volts, de petits cylindres formés d'un mélange intime de 75 parties de glucine, et 45 parties de bore, placé dans des nacelles de carbone, qui elles-mêmes étaient disposées dans un tube de même matière.

Le produit obtenu, séparé des parties de glucine non réduites, renfermait du glucinium, du bore et du carbone dans des proportions qui conduisent à admettre pour ce borocarbure la formule $C^4Bo^6Gl^6$; on a trouvé en effet :

	Proportions données par l'analyse.		Proportions répondant à la formule.
	I	II	
Carbone	27,99	28,34	28,49
Bore.	39,18	39,12	39,17
Glucinium	32,83	32,54	32,33

Le borocarbure se présente en cristaux brillants, d'éclat métallique, d'une densité voisine de 2,4 à 15. Il ne s'altère pas à l'air ordinaire; il s'oxyde superficiellement, à 700°, dans un courant d'oxygène; il brûle dans le chlore vers 450°, en produisant du chlorure de glucinium, du chlorure de bore, et en laissant comme résidu une matière noire constituée par du carbone.

Le brome donne un résultat indéniable; l'iode est sans action à la température de ramollissement du verre, mais, en opérant dans la porcelaine, M. Lebeau a constaté une action très nette, avec formation d'iodure de glucinium et d'iodure de bore.

La vapeur de soufre l'attaque, au rouge, superficiellement; les hydracides gazeux réagissent également sur le borocarbure de glucinium; les acides minéraux et particulièrement l'acide nitrique, le dissolvent rapidement.

Silicure de glucinium.

La glucine pure, additionnée de silicium et chauffée au four électrique, est réduite avec formation d'un silicure cristallisé, qu'il est difficile d'isoler à l'état suffisamment pur, parce qu'il est mélangé toujours avec une grande quantité de silicium fondu et de silicure de carbone.

Composés halogènes du glucinium.

Les recherches de M. Lebeau ont porté principalement sur l'iodure et le fluorure de glucinium; ce chimiste a donné en même temps quelques indications sur le chlorure et bromure de glucinium qu'on rappelle ici.

FLUORURE DE GLUCINIUM. — Obtenu, pour la première fois, par Berzélius, par l'attaque de la glucine hydratée, au moyen de l'acide fluorhydrique.

M. Lebeau a employé, pour préparer le fluorure de glucinium, le même procédé, en choisissant de l'hydrate de glucine bien exempte de silice; le produit de la réaction, desséché à 100°, avait l'aspect pulvérulent et ne correspondait pas rigoureusement au fluorure de glucinium anhydre GlFl^2 ; sa composition variait, du reste, d'une expérience à l'autre; voici l'analyse de quelques échantillons :

	I	II	III	IV	Calculé pour GlFl^2
Glucinium p. 100.	17,90	16,48	17,31	16,33	19,28

Lorsqu'on chauffe cette substance vers 800°, une partie se volatilise et le résidu d'aspect de porcelaine présente une composition sensiblement constante, répondant très sensiblement à la formule de l'oxyfluorure $5 \text{GlFl}^2, 2 \text{GlO}$.

	I	II	III	Calculé pour $5 \text{GlFl}^2, 2 \text{GlO}$
Glucinium.	22,01	23,31	22,90	22,26
Fluor.	66,97	65,91	66,12	66,54
Oxygène p. diff.	11,02	10,77	10,98	11,20

De cette expérience, il résulte que la calcination à l'air du résidu d'évaporation d'une solution fluorhydrique de glucine conduit non à un fluorure anhydre, mais à un oxyfluorure.

M. Lebeau a alors tenté la dessiccation du produit résultant de l'action de l'acide fluorhydrique sur la glucine hydratée, dans un courant de gaz fluorhydrique; il obtint d'abord un fluorhydrate de fluorure de glucinium sec; et ensuite, en chauffant lentement de façon à avoir un dégagement régulier d'acide fluorhydrique et en conservant autour du produit une atmosphère d'acide fluorhydrique, le fluorure de potassium sec GlFl^2 ; ce sel recueilli après refroidissement avait l'aspect d'une matière fondue, transparente, ressemblant à du verre et très déliquescente.

Sa composition centésimale décelée par l'analyse était :

	I	II	III	Calculé pour GlFl^2
Glucinium.	19,03	19,41	19,53	19,58
Fluor	80,90	80,04	80,33	80,72
	<u>99,53</u>	<u>99,45</u>	<u>99,85</u>	<u>100,00</u>

Ce fluorure pouvait s'identifier avec celui qu'on obtient en faisant réagir le fluor et l'acide fluorhydrique sur le carbure ou l'oxyde de glucinium.

Mais ces modes de formation ne donnant que de petites quantités de fluorure, M. Lebeau a cherché un procédé plus pratique et donné la préférence à celui qu'avait employé M. Camille Poulenc dans ses recherches sur les fluorures anhydres et qui repose sur la calcination des fluorures doubles ammoniacaux.

On prépare le composé ammoniacal répondant à la formule $\text{GlFl}^2, 2 \text{AzH}^2\text{Fl}$; après avoir bien desséché dans le vide, on chauffait graduellement au rouge vif dans un courant d'acide carbonique bien privé d'air.

Le produit avait l'apparence du verre et répondait à la formule du fluorure de glucinium.

Enfin M. Lebeau put obtenir un produit ayant sensiblement la composition du fluorure en décomposant le fluorure double de glucinium et d'ammonium dans un vase de platine, presque hermétiquement clos.

Propriétés du fluorure de glucinium anhydre. — Ce sel se présente sous forme d'une masse vitreuse parfaitement transparente, d'une densité de 2,01 à + 15°.

Il fond à la façon du verre, mais devient très fluide vers 800°; il se volatilise en donnant un dépôt blanc cristallisé, très déliquescents.

Il se dissout en toutes proportions dans l'eau; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La plupart des métalloïdes sont sans action sur lui; l'oxygène le transforme en oxyfluorure; la vapeur de soufre ne l'altère pas à + 75°.

Le fluorure de glucinium est insoluble dans l'acide fluorhydrique anhydre.

L'acide sulfurique concentré l'attaque en donnant du sulfate anhydre de glucinium et de l'acide fluorhydrique.

Les métaux alcalins réduisent le fluorure de glucinium, avec mise en liberté du métal et production de fluorure alcalin. Avec le potassium, la réaction est très vive et se produit au-dessous de 500°; le lithium se comporte d'une façon identique vers 650°; le magnésium réagit également dans les mêmes conditions; l'aluminium fond sans altération.

Fluorures doubles du glucinium avec les fluorures alcalins. — M. Lebeau a été amené à étudier ces sortes de sels qui, amenés à l'état de fusion ignée, trouvent une application directe dans la préparation du glucinium par l'électrolyse.

Awdejew, Gibbs et surtout Marignac avaient étudié les fluorures doubles de glucinium et reconnu qu'ils répondent aux formules $Gl\,Fl^2, M\,Fl$ et $Gl\,Fl^2, 2\,M\,Fl, M$ étant le métal alcalin; on les obtenait en mélangeant les solutions concentrées des deux fluorures à combiner; on laissait ensuite cristalliser.

En opérant par une méthode semblable, M. Lebeau a préparé les composés : $Gl\,Fl^2, K\,Fl$; $Gl\,Fl^2, 2\,K\,Fl$; $Gl\,Fl^2, Na\,Fl$; $Gl\,Fl^2, 2\,Na\,Fl$; $Gl\,Fl^2, 2\,Az\,H^2\,Fl$.

Les sels de sodium et de potassium fondent très facilement en donnant un liquide limpide, conducteur de l'électricité.

IODURE DE GLUCINIUM. — Wöhler, puis Debray, ont indiqué la formation d'un iodure de glucinium par l'action de l'iode sur le métal.

M. Lebeau prépare plus facilement ce sel, en faisant passer un courant de gaz iodhydrique sur le carbure de glucinium placé dans une nacelle de porcelaine disposée dans un tube de verre de Bohême et chauffé au rouge.

L'attaque du carbure se produit d'une façon régulière, l'iodure distille et se condense dans la partie froide du tube en feutrage de cristaux.

L'analyse a montré que ce corps répond à la formule GlI^2 ou GlI^{216} , suivant que l'on prend pour poids atomique du glucinium le nombre 9,08 ou 13,8.

	I	II	III	Calculé pour GlI^2
Iode p. 100	96,46	96,37	96,49	96,54
Glucinium	3,89	3,52	3,47	3,45
	99,95	99,89	99,99	99,99

L'iodure de glucinium se présente en cristaux incolores, très altérables à l'air humide; sa densité à 15° est très voisine de 4,20; il fond vers 510° et se sublime déjà notablement avant de fondre; sa température d'ébullition est comprise entre 583° et 595°.

Il est insoluble dans la benzine, le toluène, l'essence de térébenthine et légèrement soluble dans le sulfure de carbone.

L'eau réagit violemment en donnant un iodure hydraté; le chlore et le brome le décomposent en donnant les composés correspondants, avec mise en liberté d'iode. Le fluor l'attaque, en produisant des fluorures d'iode et de glucinium.

Le cyanogène réagit sur l'iodure de glucinium, au-dessous du rouge et donne

une matière blanche moins volatile, produisant avec l'eau une solution limpide présentant le caractère d'un cyanure.

Chauffé dans l'oxygène, l'iodure de glucinium prend feu au-dessous du rouge, sa vapeur brûle au contact de l'air; le soufre le transforme en sulfure fixe au rouge vif et décomposable par l'eau.

Il distille dans un courant d'azote, sans changer de composition; la vapeur de phosphore le réduit avec formation d'un composé de phosphore et de glucinium.

Le sodium réduit l'iodure de glucinium vers 350°; le potassium et le lithium réagissent avec incandescence vers la même température; le magnésium le réduit vers 450°; l'aluminium, l'argent, le cuivre et le mercure sont sans action au-dessous de la température du ramollissement du verre.

L'hydrogène sulfuré ne réagit pas à la température ordinaire; si l'on chauffe légèrement il se forme de l'acide iodhydrique et il reste une substance blanche fixe, analogue au sulfure obtenu par l'action du soufre.

Le gaz ammoniac est absorbé à froid très rapidement et donne une poudre blanche beaucoup moins altérable que l'iodure et répondant, d'après les analyses de M. Lebeau, à la formule $2\text{GlI}^2, 3\text{AzH}^3$.

L'iodure de glucinium réagit sur un grand nombre de composés organiques et donne notamment, en agissant sur l'aniline et la pyridine des combinaisons cristallisées.

CHLORURE DE GLUCINIUM. — Le chlorure de glucinium avait été toujours préparé par l'action d'un courant de chlore sur un mélange de glucine et de charbon; M. Lebeau a adopté pour cette préparation une méthode semblable à celle indiquée pour produire l'iodure et basée sur l'attaque du carbure de glucinium par le chlore ou l'acide chlorhydrique gazeux.

Le point de fusion du chlorure de glucinium est voisin de 440°.

Le chlorure de glucinium est soluble dans l'alcool, l'éther, mais à peu près insoluble dans la benzine, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone.

Il se combine comme l'iodure avec le gaz ammoniac; il absorbe à froid l'hydrogène phosphoré en donnant un composé blanc, sublimable, décomposable par l'eau. A chaud il donne un phosphure de couleur foncée.

Le soufre, l'hydrogène sulfuré réagissent sur le chlorure de la même façon que sur l'iodure de glucinium.

Le chlorure de glucinium se combine à un grand nombre de composés organiques.

BROMURE DE GLUCINIUM. — Ce sel a été préparé par Wöhler en faisant agir la vapeur du brome sur le métal; il s'obtient aussi, comme le chlorure, par l'action de la vapeur du brome sur un mélange de glucine et de charbon.

M. Lebeau applique à sa préparation le procédé dont il se sert pour préparer l'iodure et le chlorure de glucinium.

L'attaque du carbure de glucinium par la vapeur de brome ou l'acide bromhydrique gazeux s'effectue vers 500° avec incandescence; le bromure de glucinium se sublime en belles aiguilles blanches et une distillation dans l'acide carbonique permet de l'obtenir tout à fait pur.

Ce corps se présente en beaux cristaux incolores fusibles en belles aiguilles blanches; à cette température, il se sublime déjà notablement.

L'alcool absolu le dissout en donnant, comme le chlorure et l'iodure, une combinaison cristalline.

La plupart des propriétés signalées pour le chlorure et l'iodure se retrouvent également pour le bromure.

Préparation électrolytique du glucinium.

Les anciens procédés de préparation du glucinium employés jusqu'à ce jour reposaient sur l'action réductrice des métaux alcalins sur les composés halogénés du glucinium.

Quelques essais cependant avaient été faits avant les recherches de M. Lebeau dans le but de préparer le glucinium au moyen de l'électrolyse par fusion ignée d'un des sels halogénés de ce métal.

MM. Nilson et Pétersen cherchèrent à décomposer par le courant le chlorure de glucinium fondu, mais ne purent y arriver, ce sel pris isolément n'étant pas conducteur de l'électricité; M. Borchers annonce qu'il a obtenu le glucinium en électrolysant avec un courant de 5000 ampères un bromure double de glucinium et d'ammonium; la chose est théoriquement possible et nous regrettons que le savant allemand n'ait donné ni les détails de son expérience, ni les dispositifs de son appareil, descriptions qui n'eussent pas manqué de présenter un vif intérêt.

M. Warren prétend également avoir fabriqué industriellement le glucinium au moyen d'un courant de 8 ampères sous 12 volts agissant sur le bromure de glucinium.

Sans doute ce bromure n'était pas chimiquement pur, il devait renfermer un autre sel qui en transformait une partie en sel double, sans cela il n'eût pu conduire l'électricité et l'électrolyse n'aurait pu se produire.

Les composés que forment le chlore, le brome et l'iode avec le glucinium sont assez difficiles à obtenir et ne présentent qu'une stabilité relative à la température où s'opère l'électrolyse; M. Lebeau a pensé que le fluorure de glucinium pouvait présenter quelques avantages sur les autres composés halogènes du glucinium; il fond très facilement et donne un bain d'une grande transparence; l'addition de fluorure de sodium ou de potassium le rendant conducteur de l'électricité, le glucinium peut en être séparé par l'électrolyse.

Nous avons fait des remarques analogues sur le fluorure d'aluminium, comparé aux sels halogéniques de l'aluminium.

L'électrolyse du fluorure de glucinium se fait très commodément dans un creuset de nickel qui sert de pôle négatif, l'électrode positive étant constituée par une lame ou une baguette de charbon graphitique qui ne se désagrège pas sous l'influence du courant.

On commence par fondre le sel au moyen d'un brûleur Bunsen, puis on fait passer le courant et on cesse de chauffer, la chaleur dégagée par le passage de l'électricité à travers l'électrolyte en fusion étant suffisante pour maintenir le bain liquide; il faut, du reste, éviter une trop grande élévation de température et ne pas dépasser le rouge sombre.

M. Lebeau employait successivement comme bain des fluorures doubles de glucinium et de potassium ou de sodium, répondant aux formules $Gl F^{12}$, $2 MFl$ ou $Gl F^{12}$, MFl .

Il se servait d'une machine qui était destinée ordinairement à la charge d'accumulateurs et pouvait fournir normalement 20 ampères sous 80 volts.

Pendant l'électrolyse, le fluorure de glucinium se décomposait: le fluor se portait au pôle positif, le glucinium se déposait à l'état cristallin sur les parois intérieures du creuset, d'où on le détachait facilement après l'opération et refroidissement en dissolvant l'excès des fluorures non attaqués.

L'analyse du métal produit a été faite en attaquant par l'acide azotique et pesant le résidu, ou bien encore par précipitation de la glucine dans la solution nitrique:

	I	II	III
Glucinium p. 100.	99,53	99,79	99,81

Les cristaux de glucinium sont très brillants, ils ont l'éclat métallique et présentent un contour hexagonal.

La densité du glucinium cristallisé est 1,73 et 15°. Ce glucinium est doué de propriétés chimiques très énergiques; il ne s'altère pas dans l'air sec, mais brûle avec un brillant éclat dans l'oxygène lorsqu'il est divisé; la température à laquelle il prend feu varie avec son état de division.

Le fluor, le chlore, le brome l'attaquent avec incandescence; l'iode réagit plus difficilement.

Les acides étendus et les solutions alcalines dissolvent rapidement avec dégagement d'hydrogène.

L'acide sulfurique concentré est réduit très facilement; l'acide nitrique fumant ne l'attaque que superficiellement; à chaud les hydracides gazeux réagissent avec incandescence.

Le glucinium est susceptible de s'unir à un certain nombre de métaux pour fournir des alliages que M. Lebeau a pu préparer d'ailleurs d'une façon indirecte.

Alliages de glucinium.

La température nécessaire pour obtenir la réduction de la glucine par le charbon étant très élevée, il était impossible d'obtenir le métal, soit en soumettant à l'action de l'arc électrique un mélange de glucine et de charbon en excès, soit en chauffant le carbure de glucinium avec l'oxyde.

M. Lebeau cependant a réussi à préparer des alliages de glucinium, en présence d'un autre oxyde ou d'un métal.

ALLIAGES DE CUIVRE ET DE GLUCINIUM. — En chauffant un mélange bien intime d'oxyde de cuivre, d'oxyde de glucinium et de charbon au four électrique on obtient un lingot bien fondu, constitué par un alliage des deux métaux.

Deux mélanges ont été traités au four électrique à creuset de M. Moissan :

	I	II
Glucine.	25 gr.	25 gr.
Oxyde de cuivre	50 —	190 —
Charbon	40 —	25 —

Le courant était de 900 ampères sous 45 volts. Dans le premier cas, le culot obtenu était de 45 grammes et de 142 grammes dans le second.

L'aspect des culots ne diffère pas sensiblement; brisés au marteau, ils présentent une cassure rouge rosé rappelant la cassure d'un cuivre aigre.

L'examen microscopique indique que ce produit n'est pas homogène et que sa coloration n'est pas la coloration véritable des alliages définis de cuivre-glucinium.

On en sépare par la chaleur un alliage fusible, jaune pâle, presque blanc, très pur et dont la teneur en glucinium n'a pas été la même dans tous les essais de M. Lebeau; il reste, après cette sorte de liquation, un gâteau de cristaux de glycine et d'un oxyde de glucinium et de cuivre, de couleur rouge, dont on ne peut éviter la présence qu'en opérant avec un excès de charbon et en chauffant plus longtemps.

M. Lebeau ne pense pas qu'il y ait avantage à cela, car on carbure ainsi une notable quantité de glucinium et on volatilise la majeure partie du cuivre. Il est plus facile d'opérer la séparation de l'alliage cuivre-glucinium pur, par une deuxième fusion au four Perrot.

On a produit ainsi des alliages renfermant de 5 à 10 p. 100 de glucinium.

Les alliages ayant une teneur voisine de 10 p. 100 sont jaune pâle, presque blancs. Les alliages à 5 p. 100 sont plus jaunes.

Ils se liment et se polissent facilement. On peut les marteler à chaud et à froid. Ils ne s'oxydent pas à l'air, mais ternissent sous l'action de l'hydrogène sulfuré. L'acide azotique les dissout très facilement.

Il est facile, en partant de ces alliages, d'en obtenir de moins riches en glucinium.

A la dose de 0,5 p. 100, le glucinium change déjà notablement l'aspect du cuivre, et lui donne une grande sonorité; l'alliage renfermant 1,32 p. 100 de glucinium notamment est très sonore; il se lime facilement et peut être forgé.

M. Lebeau, a préparé, en suivant une marche identique, les alliages de glucinium avec les métaux usuels, et avec un certain nombre de métaux réfractaires, tels que le chrome, le molybdène, le tungstène, etc.

Préparation des alliages de glucinium par électrolyse.

Si, dans l'électrolyse des fluorures doubles de glucinium et des métaux alcalins, on remplace le creuset en nickel par un creuset en charbon graphitique servant également de cathode, et si on place au fond du creuset le métal à allier, en ayant soin de porter l'appareil à la température de fusion de ce métal, l'opération se conduit d'une façon très régulière, et l'on obtient alors des alliages très purs et d'une teneur de glucinium plus élevée que dans le cas précédent.

Préparation des alliages de glucinium au four Perrot.

M. Lebeau a pu aussi obtenir des alliages de glucinium en utilisant la propriété reconnue par lui au fluorure de glucinium d'être réduit par le magnésium.

On commence par faire un alliage de magnésium avec le métal qu'on veut combiner au glucinium.

Cet alliage, grossièrement concassé, est mélangé avec du fluorure double de glucinium et de sodium, et le tout est chauffé au four Perrot, dans un creuset de Doulton.

Le fluorure de glucinium est réduit et le glucinium libéré s'unit alors au métal primitivement allié au magnésium.

On a pu préparer ainsi, avec un alliage de cuivre magnésium, des alliages de cuivre-glucinium ne renfermant que peu de magnésium, que l'on éliminait par une deuxième fusion avec du fluorure double.

TUNGSTÈNE

Le tungstène fondu est un métal blanc brillant et très dur.

Parmi les combinaisons naturelles du tungstène, on rencontre : l'acide tungstique (ocre de tungstène) WO_3 , la scheelite (scheelin calcaire) $CaWO_4$, et le Wolfram (scheelin ferrugineux) $FeWO_4$.

Le tungstène est presque exclusivement extrait par des procédés de réduction. On l'obtient facilement à l'état de fonte, ou à l'état de métal pur au four électrique.

Tout dernièrement M. Marcel Delépine a réussi la préparation du tungstène pur, au moyen de la réduction par le zinc de l'anhydride tungstique pure (comptes rendus, juillet 1900).

FONTE DE TUNGSTÈNE. — Couleur blanche, et grains très fins, s'il n'y a pas excès de carbone. M. Moissan a obtenu de la fonte de tungstène, en traitant au four électrique un mélange d'acide tungstique et de charbon, pendant dix minutes, par un courant de 350 ampères et 70 volts, on obtient un culot métallique d'environ 120 grammes.

Quatre échantillons ont donné les teneurs en carbone 0,64 ; 2,74 ; 4,56 ; 6,33 p. 100.

MÉTAL PUR. — On peut obtenir le tungstène à l'état pur en chauffant directement, au four électrique, un mélange d'acide tungstique et de charbon de sucre ; suivant M. Moissan les proportions sont les suivantes : acide tungstique, 800 grammes ; charbon de sucre pulvérisé, 80 grammes.

Le tungstène étant un métal difficilement fusible, on doit chauffer pendant dix minutes avec un courant de 900 ampères, 50 volts.

Le tungstène pur peut se limer et se forger ; il se cimente avec facilité, n'agit pas sur l'aiguille aimantée et son point de fusion est supérieur à ceux du chrome et du molybdène.

URANIUM

L'uranium est, comme les métaux du groupe chrome précédemment mentionnés, blanc brillant et dur.

Les combinaisons oxygénées sont : UO_2 et UO_3 ; le dernier joue le rôle d'acide dans l'urane oxydulé ou perurane, $UO_2 \cdot 2UO_3$.

Il a été obtenu, pour la première fois par Péligot (1842), en réduisant le chlorure d'uranium par le potassium dans un creuset de platine.

Zimmermann en 1886, remplaça dans la préparation de ce métal, le potassium par le sodium.

PRÉPARATION AU FOUR ÉLECTRIQUE. — Les oxydes d'uranium qui sont irréductibles par le charbon aux températures les plus élevées des fourneaux ordinaires, sont réduits par le charbon au four électrique.

M. Moissan a soumis à l'action de l'arc, dans le four électrique, un mélange d'oxyde salin d'uranium U_3O_8 et de charbon de sucre ; le courant était de 450 ampères, et 60 volts ; la réduction se fit en quelques instants.

Une expérience de douze minutes fournit un culot de 200 à 220 grammes.

On obtient dans ces conditions une véritable fonte, dont la teneur au carbone varie avec la prédominance soit de l'oxyde, soit du charbon dans le mélange traité.

L'analyse de quelques échantillons de ces fontes a donné :

	I	II	III	IV	V
Uranium	86,25	89,46	89,10	95,70	97,60
Carbone	13,50	11,03	10,24	5,02	2,06

Dans une expérience particulière, M. Moissan a traité un mélange d'oxyde d'uranium, 500 grammes ; charbon de sucre, 40 grammes, avec un courant

800 ampères, 45 volts, et obtenu un lingot de métal ne renfermant que très peu de carbone, et même n'en contenant pas du tout.

Par contre on y rencontre une petite quantité d'oxyde qui fournit un métal brûlé.

AFFINAGE DE LA FONTE D'URANIUM A LA FORGE. — Après avoir préparé un uranium contenant de 0,1 à 0,5 de carbone, M. Moissan a reconnu qu'on pouvait en affiner la surface extérieure, en chauffant des fragments à la forge pendant plusieurs heures, dans une brasque d'oxyde vert d'uranium.

Pour réaliser cette expérience, ce chimiste recommande de disposer le creuset qui contient l'oxyde d'uranium et le métal, au milieu d'un autre creuset rempli d'une brasque titanifère, finement pulvérisée.

Sans cette précaution, on produirait un métal de couleur jaune recouvert d'azoture.

PRÉPARATION DE L'URANIUM MÉTALLIQUE PAR ÉLECTROLYSE. — On peut obtenir de l'uranium par l'électrolyse du chlorure double d'uranium et de sodium ; il se produit à l'électrode négative une éponge d'uranium, renfermant souvent de petits cristaux de ce métal.

M. Moissan a reconnu que pour avoir une marche régulière, il faut une différence de potentiels aux électrodes de 8 à 10 volts ; le bain est maintenu en fusion par l'action calorifique du courant lui-même.

Les électrodes sont constituées de charbon aggloméré, et l'électrolyte est contenu dans un vase cylindrique en porcelaine.

Lorsqu'on emploie une électrode en fer, on peut obtenir par ce procédé des alliages d'uranium et de fer d'un blanc d'argent, qui peuvent se limer avec facilité et qui possèdent un grain très fin.

VANADIUM

Roscoë avait démontré combien la préparation de ce métal est difficile ; par la réduction de l'acide vanadique par le charbon, il n'obtenait ainsi qu'un silicium à peine fusible à la température du fourneau à vent.

Ultérieurement ce chimiste a pu surmonter les nombreuses difficultés de cette préparation, et obtenir le vanadium métallique, en réduisant le bichlorure de vanadium par l'hydrogène pur et sec ; toutefois le métal se présentait à l'état de poudre et contenait encore un peu d'oxygène et 1,8 p. 100 d'hydrogène.

PRÉPARATION DE LA FONTE DE VANADIUM. — M. Moissan a réussi à préparer au four électrique la fonte de vanadium, en réduisant par le charbon de sucre l'oxyde vanadique brun jaune assez facilement fusible, obtenu en calcinant le métavanadate d'ammonium.

L'opération présente de nombreuses difficultés : l'oxyde vanadique mélangé de charbon, bien que placé à quelques centimètres de l'arc produit par un courant de 350 ampères et 70 volts, n'était pas réduit ; il a fallu faire jaillir l'arc, au contact même de cette poudre pendant vingt minutes

pour obtenir, seulement à la surface du mélange, de petites granules métalliques de la dimension d'une lentille.

M. Moissan opéra alors avec des tensions plus fortes, en employant un arc fourni par une machine de 100 chevaux, donnant un courant de 1 000 ampères, 70 volts, et obtint la réduction complète de l'oxyde et la fusion du carbone de vanadium produit.

Ultérieurement, ce chimiste réussit la réduction de l'acide vanadique avec un courant moins puissant, 900 ampères, 50 volts, agissant sur 300 grammes d'un mélange renfermant 60 parties de charbon de sucre, pour 182 parties d'anhydride vanadique; l'opération durait cinq minutes et les fontes de vanadium obtenues contenaient les teneurs suivantes de carbone.

	I	II	III	IV	V
Carbone.	10,5	13,8	11,6	16,2	13,9

Dans une autre série d'expériences et en traitant un mélange de 100 parties d'anhydride vanadique pour 20 parties de carbone il produisit des fontes contenant :

	I	II	III
Carbone p. 100	9,9	9,2	9,83

PROPRIÉTÉS DE LA FONTE DE VANADIUM. — La fonte de vanadium à 5 p. 100 de carbone a une couleur blanche, une cassure brillante, métallique, inoxy-dable à l'air et une densité de 5,8 à + 20°; Roscoë a trouvé 5,5 pour le vanadium renfermant des traces d'oxygène et 1,3 p. 100 d'hydrogène.

Elle brûle avec incandescence au rouge dans l'oxygène; le chlore l'attaque au rouge sombre avec incandescence; l'azote s'y combine avec facilité; l'acide chlorhydrique ne l'attaque ni à froid ni à chaud; l'acide sulfurique concentré et bouillant l'attaque très lentement.

ALLIAGES DE VANADIUM. — M. Moissan a reconnu que le vanadium, malgré son point de fusion élevé, donne avec facilité des alliages.

Ferro-vanadium; obtenu au four électrique, avec un courant de 900 ampères, 50 volts, appliqué pendant 3 minutes sur un mélange d'oxyde de fer, d'anhydride vanadique et de charbon.

On obtient un culot homogène, d'un blanc gris à cassure cristalline; cette fonte aigre contient :

Fer, 72,96; vanadium, 18,16; carbone, 8,35.

Cuivre-vanadium; produit au four par le traitement d'un mélange d'oxyde de cuivre, de carbone et d'anhydride vanadique, calculé pour que l'alliage renferme 5 p. 100 environ de vanadium.

L'analyse a donné : cuivre 96,52; vanadium 3,38. Cet alliage se lime avec facilité; il est plus dur que le cuivre.

Aluminium-vanadium, obtenu en réduisant au four l'anhydride vanadique par l'aluminium en excès.

Teneur en vanadium, 2,5 p. 100.

Essai de préparation d'un alliage argent-vanadium, produit par le traitement d'un mélange d'argent réduit, d'anhydride vanadique et de charbon, calculé pour l'alliage à 10 p. 100.

L'opération dure trois minutes, le courant était de 900 ampères, 50 volts.

On obtient un lingot métallique formé de deux parties superposées : d'une part le vanadium sans trace d'argent, et en-dessous, l'argent sans trace de vanadium.

Ces deux corps sont donc sans action l'un sur l'autre.

ZIRCONIUM

La zircone en fusion est réduite facilement par le charbon au four électrique ; M. Moissan a remarqué que si l'on place une notable quantité de zircone dans un creuset de charbon, après l'action de l'arc, on retrouve au-dessous de la zircone fondue, un culot métallique de zirconium, ne contenant ni carbone, ni azote, mais renfermant quelques proportions d'oxyde.

Au contraire, en mélangeant le zircone avec un excès de charbon, on obtient un corps d'aspect métallique, à cassure brillante, ne renfermant pas d'azote, et qui à l'analyse donne :

	I	II	III
Carbone	4,22	4,66	5,10

Il suffit alors de fondre à nouveau ce carbure en présence d'un excès de zircone liquide pour l'affiner et obtenir le zirconium métallique (Moissan).

Le zirconium obtenu par M. Moissan est un corps très dur, rayant avec facilité le verre et le rubis ; sa densité est 4,25.

QUATRIÈME GROUPE : MÉTAUX ALCALINO-TERREUX MAGNÉSIUM, CALCIUM, BARYUM, STRONTIUM

MAGNÉSIUM

Électro-métallurgie.

Les recherches sur le magnésium ont été relativement peu nombreuses et ne paraissent pas avoir donné naissance jusqu'ici à des procédés bien établis.

Il est vrai de dire que l'électrolyse par fusion ignée des sels de magnésium présente certaines difficultés qu'on ne rencontre pas avec l'aluminium.

On se rappelle que nous avons trouvé 1,75 pour la densité des sels fondus employés dans l'électro-métallurgie de ce dernier métal ; l'aluminium ayant une densité de 2,7, se rassemblait facilement au fond de la cuve-cathode, d'où son extraction ne présentait aucune difficulté.

Au contraire, la densité du magnésium (1,75) est sensiblement égale à celle des composés qui servent à le produire ; aussi le métal serait-il très difficile à recueillir, si l'on employait les mêmes fours que pour l'aluminium, car il se rassemblerait mal au fond de l'appareil, ayant tendance à se porter à la surface du bain ou à se répandre dans toute la masse de l'électrolyte.

Dans tous les cas, avec un four électrique ordinaire, il est difficile de le recueillir et les causes de perte du métal sont nombreuses.

On a remédié en partie à cette difficulté, mais les appareils imaginés jusqu'à ce jour ne permettent pas de produire de grandes quantités de métal et ne sont pas économiques.

PROCÉDÉ BUNSEN. — Bunsen avait reconnu qu'il était possible de produire le magnésium par l'électrolyse de son chlorure fondu ; il se servait dans ses expériences d'un appareil imaginé par Liebig et consistant en un creuset de porcelaine VV divisé par moitié (fig. 176) par un diaphragme D ; dans un des compartiments, celui de gauche, le chlore se dégageait et le magnésium venait se déposer à l'état de globules sur la cathode C disposée dans l'autre partie de l'appareil.

Les électrodes étaient formées de charbon de cornue. Le courant employé par Bunsen était très faible, et, d'après le calcul, il ne devait pas produire plus de 4 grammes de magnésium en deux heures.

Le sel de magnésium soumis à l'électrolyse, était maintenu à l'état de fusion par une source extérieure de chaleur.

Matthiessen a proposé de remplacer le chlorure de magnésium par le sel double de magnésium et de potassium (carnallite) ; *Berthaut* (1879) recommande des électrodes formées de magnésie et de charbon ; *Henri Sainte-Claire Deville* avait également proposé pour l'électrolyse des sels d'aluminium des anodes constituées par un mélange de charbon et d'alumine ; de pareilles anodes ne sont applicables que si la proportion des oxydes est faible ; et, même dans ce cas, les avantages qu'elles apportent sont contestables.

On en voit mieux les inconvénients ; la présence des oxydes augmentant, en effet, la résistance des électrodes, celles-ci se désagrègent plus facilement au passage du courant que lorsqu'elles sont formées de carbone pur ; les gaz qui se dégagent les attaquent aussi plus vivement.

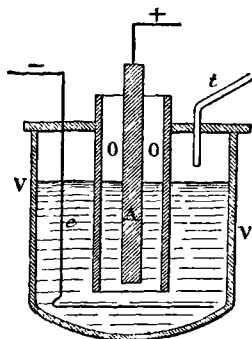


Fig. 177.

permettant l'accès d'un gaz réducteur dans le compartiment où se produit le magnésium.

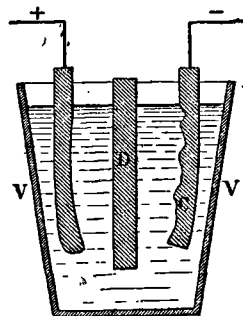


Fig. 176.

PROCÉDÉ FISCHER. — Fischer a imaginé en 1882, un premier appareil qui n'a pas présenté un grand avantage sur l'appareil Liebig ; celui qu'il proposa en 1884 mérite qu'on s'y arrête.

Il se compose (fig. 177) d'un vase en porcelaine VV, chauffé extérieurement ; ce vase reçoit un couvercle en amiante qui le ferme complètement, en laissant passer toutefois un fil de fer *e* qui servira de cathode, un tuyau poreux OO renfermant en son milieu une anode en charbon A ; un tube *t*

L'appareil de Fischer convient pour une expérience de cours mais ne pourrait servir à une application industrielle en grand.

PROCÉDÉ GRÆTZEL. — C'est à Grætzel qu'on doit le premier appareil véritablement pratique pour la préparation électrolytique du magnésium (fig. 178).

Il rappelle celui de Fischer, mais il est antérieur à ce dernier, ayant été décrit en 1883.

Le vase VV qui contient l'électrolyte est métallique, en fonte généralement, et sert de cathode ; il est *fermé hermétiquement* par un couvercle *cc*, qui laisse passer deux tubes *t, t'* et un vase poreux OO.

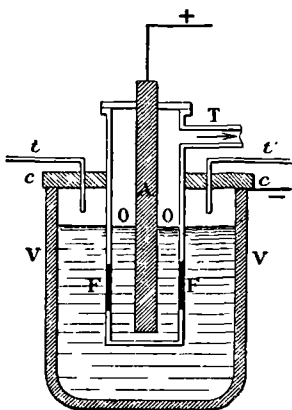


Fig. 178.

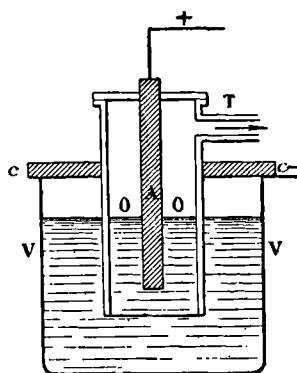


Fig. 179.

Les tubes *t, t'*, servent à l'introduction et à la sortie d'un gaz réducteur qui prévient l'oxydation du magnésium, lorsque celui-ci se porte à la surface du bain et y surnage.

Le vase poreux OO est de forme cylindrique, il est fermé à sa base, mais muni de plusieurs fenêtres F,F, latérales vers la base, de façon que les sels fondus puissent se mettre facilement à niveau dans la cuve VV et le vase OO ; ce dernier renferme au centre et verticalement une anode A ; et latéralement, vers le sommet, un tube de dégagement T par lequel s'échappe le chlore au fur et à mesure de sa formation.

Avec cette disposition, le magnésium est isolé le mieux qu'il soit possible des gaz qui se dégagent au pôle positif.

Grætzel appliquait aussi son appareil à l'électro-métallurgie de l'aluminium ; nous avons vu dans l'étude précédente que les fabricants d'aluminium ont imaginé un système plus simple.

Borchers préconise un four qui dérive tout à la fois de celui de Fischer et de l'appareil de Grætzel.

Il se compose (fig. 179) d'une cuve métallique VV qui sert de cathode et qui est chauffée extérieurement ; la cuve est fermée hermétiquement au moyen d'un couvercle *cc* qui laisse passer un vase poreux OO. Les tubes *t, t'*, sont supprimés ; le volume d'air compris entre les surfaces du bain et le

couvercle *cc* est trop faible du reste pour que la perte du magnésium résultant de l'oxydation de ce métal soit bien importante.

Le vase poreux est ouvert à sa base comme dans l'appareil Fischer ; sa partie supérieure est identique à la disposition adoptée par Grætzel.

PROCÉDÉ KNÖFLER ET LEDDERBOGE. — Ces physiciens ont proposé de réduire la magnésie par le charbon à la chaleur de l'arc voltaïque.

Pour obtenir cette réduction, ils façonnent des baguettes de charbon avec un mélange de magnésie et de charbon ; ils se servent de ces baguettes comme conducteurs et font jaillir à leurs extrémités un arc voltaïque, comme dans une lampe à arc ordinaire : de plus, ils opèrent la réaction dans une atmosphère réductrice ; nous ne pensons pas que ce procédé ait reçu une application industrielle.

CONSTANTES ÉLECTROLYTIQUES. — Les ingénieurs et industriels, qui s'occupent de cette industrie, sont très sobres de détails sur la marche de l'électrolyse même des sels de magnésium fondus.

La théorie indique que la force électromotrice de décomposition du chlorure de magnésium est 3,3 volts, si l'on admet que la chaleur de formation de ce sel qui, à l'état solide et à 15°, est de 75,5 calories, reste constante à mesure que la température s'élève.

Elle ne pourrait du reste que diminuer, lorsque la température augmente et, par suite, la force électromotrice calculée pour 15° est un maximum.

La température de l'électrolyse des sels de magnésium est de 600° ; il semblerait qu'on ne devrait pas être forcé de chauffer l'électrolyse puisque dans l'électrolyse des sels d'aluminium, qui s'opère cependant à une température plus élevée, le courant électrique suffit pour maintenir le bain fondu. Mais il ne faut pas oublier que les appareils employés pour le magnésium diffèrent considérablement de ceux de l'aluminium ; la résistance électrique est beaucoup plus considérable dans les premiers que dans les seconds ; et si l'on ne veut pas dépasser un certain voltage aux électrodes, 6 à 8 volts par exemple, on ne doit pas marcher avec une densité de courant aussi grande que pour l'aluminium.

Il en résulte, du fait de l'abaissement de cette densité, que, pour une masse de bain déterminée, la quantité de chaleur dégagée par le courant à son passage à travers l'électrolyte n'est pas suffisante pour le maintenir à l'état de fusion, d'où la nécessité d'une source extérieure de chaleur.

La quantité de magnésium mise théoriquement en liberté par un courant de 1 000 ampères-heure est de 440 grammes ; en admettant comme pour l'aluminium un rendement de 75 p. 100, c'est 330 grammes que produiront 1 000 ampères-heure ; et l'énergie dépensée, la différence de potentiel aux électrodes étant de 8 volts en moyenne, sera :

$$W = \frac{EI}{g \times 75} = \frac{8 \times 1\,000}{g \times 75} = 10,6 \text{ chev.-heure.}$$

Soit, pour la production d'un kilogramme de magnésium, une dépense d'énergie égale 32 chevaux-heure.

Autres métaux alcalino-terreux.

L'électro-métallurgie des métaux alcalino-terreux est encore à trouver ; on n'a même pas encore réussi à les produire, à l'état pur, sous une petite masse, comme les métaux alcalins, l'aluminium et le magnésium, au début des recherches électrolytiques.

Il faut dire qu'on se heurte avec les métaux alcalins à de nouvelles difficultés ; la principale se rapporte à leur point de fusion qui est très élevé.

Le calcium fondrait à 800°-1 000°, le strontium à 1 000°-1 200°, le baryum à 1 200°, tandis que la température de fusion des métaux alcalins sont voisins de 100° ; et que le magnésium fond à 500°, l'aluminium à 625°.

CALCIUM. — Bunsen, en 1854, estime que pour séparer les métaux alcalino-terreux, en partant de leurs composés halogéniques, il faut marcher avec une *grande densité de courant à la cathode*, ajoutant que, dans ce cas, la force électromotrice croissant avec cette densité arrive à surmonter la force d'affinité qui lie entre eux les éléments du sel à décomposer le chlorure de calcium.

Il est possible, il est même certain que, si l'on veut obtenir un résultat, dans le traitement électrolytique des sels halogéniques des métaux alcalino-terreux ; on devra marcher avec une densité de courant supérieure à celle qui est employée pour les autres métaux ; mais ce n'est pas pour la raison qu'a donné Bunsen ; c'est plutôt pour augmenter la température du bain et atteindre ainsi et même dépasser la température de fusion des métaux que l'on veut obtenir, de façon à ce qu'ils puissent se former d'abord à l'état de régule, s'élever ainsi à la surface du bain, si la densité de celui-ci est plus faible comme c'est le cas du calcium, et s'y rassembler en une couche métallique facile à retirer à la fin de l'opération.

Bunsen obtint du calcium à l'état d'amalgame en électrolysant du chlorure de calcium en bouillie et en employant comme cathode, une tige de platine amalgamé ; il recommença cette expérience en agissant sur une bouillie de chlorure de baryum cristallisée faite avec de l'acide chlorhydrique étendu et réussit à produire 1 gramme environ d'amalgame de baryum.

L'électrolyse s'opérait à 100° et la densité de courant était de 10 000 ampères par décimètre carré ; cela nous paraît excessif ; car cette densité est deux fois supérieure à celle qu'on observe aux surfaces externes des charbons à lumière par arc, et il devait se produire un phénomène de *caléfaction* analogue à celui qui a été observé depuis par Lagrange et Holo.

Matthiessen a obtenu le calcium allié au fer et au platine en électrolysant du chlorure de calcium fondu, à l'état de sel simple ou de sel double, mais pas de métal pur.

STRONTIUM ET BARYUM. — Mêmes observations que pour le calcium. Matthiessen n'a pu obtenir, en électrolysant le chlorure de strontium fondu, que de petits globules de strontium perdus dans la masse de l'électrolyte ; quant au baryum il n'a pu jamais être produit qu'à l'état de poudre très divisée.

On ne connaît pas la densité du baryum ; celles du calcium est 1,58 et du strontium 2,54 ; or, la densité des chlorures de ces métaux, à la température de l'électrolyse, étant de 2 à 2,5, il s'ensuivra que si le calcium se rassemble assez facilement à la surface du bain le strontium ne descendra pas aussi aisément au fond du bain.

C'est une nouvelle difficulté à vaincre pour réaliser l'électro-métallurgie du strontium.

CINQUIÈME GROUPE : MÉTAUX ALCALINS ; SODIUM, POTASSIUM, LITHIUM

SODIUM

Historique.

Le sodium électrique a été obtenu pour la première fois par Davy (1807), dans ses expériences sur les hydroxydes alcalins ; mais le premier procédé pratique est dû à Ch. Watt et date de 1851.

L'électrolyte employé par Watt était le chlorure de sodium, maintenu à l'état de fusion dans un vase métallique (fig. 180) au moyen d'une source extérieure de chaleur.

Ce creuset était divisé en deux compartiments par une cloison faisant corps avec un couvercle.

Dans un des compartiments se trouvait logée une cathode *c* en charbon de cornue ; la température du bain était assez grande pour que le métal fut volatilisé au fur et à mesure de sa formation ; le métal était recueilli dans un hydrocarbure liquide où il était amené par le tube *T*.

Lorsque la température devenait inférieure à la chaleur de volatilisation du sodium, celui-ci s'accumulait à la surface du bain d'où il était facile de l'extraire, à la fin de l'opération.

La densité du bain étant bien supérieure à celle du sodium, il ne pouvait rester de ce métal dans la masse du bain ; ce qui arrive parfois avec le magnésium dont la densité est sensiblement la même que la densité de certains mélanges de sels de magnésium avec les sels alcalins.

L'anode *A* occupait l'autre compartiment ; elle était formée d'une lame d'or et le gaz, qui y prenait naissance, se dégageait dans l'atmosphère.

Le procédé Watt ne reçut aucune application industrielle, et malgré les recherches qui furent entreprises, peu après, par Bunsen et Matthiessen, sur l'électrolyse des chlorures alcalins, par Matthiessen et Linnemann sur l'électrolyse du chlorure de potassium, l'électrométallurgie du sodium n'entra dans le domaine véritablement industriel qu'en 1882, avec le procédé, Jablochkoff, que suivirent de près les procédés Hœpfner (1884), A.-J. Rogers et Omholt (1885), Fischer (1886), Hornung et Kasemeyer (1888) ; mais ce n'est qu'en 1889 que nous trouvons un appareil assez perfectionné pour assurer à l'électrolyse une marche régulière et de longue durée ; c'est à Grabau qu'on

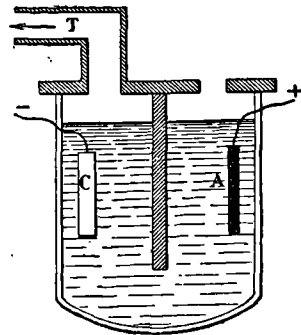


Fig. 180.

le doit ; ce savant le perfectionna en 1893 ; Borchers trouva, la même année, un dispositif spécial qui empêche la détérioration rapide du système électrolytique ; citons encore les procédés Minet (1890), Becker (1899).

Dans tous ces procédés, le sodium était recueilli à l'état de vapeur, ou à l'état globulaire à la surface du bain ; Vautin et Hulin ont indiqué et appliqué, dans ces dernières années, une méthode où le sodium est récolté à l'état d'alliage de plomb-sodium, d'où il est extrait sous la forme de soude caustique par l'attaque de l'eau.

Peut-être les procédés Vautin et Hulin sont-ils d'une application plus facile que les procédés Grabau et Borchers ; mais ils ne fournissent pas le sodium-métal comme ces derniers ; c'est un avantage de moins.

Nous citerons, pour mémoire, les procédés par voie humide de Sinding-Larsen, Castner, Kellner, etc, dont la description a été faite dans le premier volume du présent ouvrage ; ces procédés étant employés surtout pour produire la soude caustique et les hypochorites.

Procédé où le sodium est recueilli à l'état métallique.

PROCÉDÉ GRABAU. — L'appareil imaginé par Grabau est composé d'une cuve métallique VV (fig. 181) chauffée extérieurement, qui reçoit l'électrolyte ; la cathode C est formée d'un tube métallique t' , prolongé par un fil de fer F ; le tube t pénètre à frottement dur dans l'intérieur d'une cloche en porcelaine PP à doubles parois ; le sodium, moins dense que le bain fondu, vient s'amasser à la surface du dernier dans le tube t sans toucher la cloche et s'écoule par le tube t' dans un vase u renfermant un hydrocarbure ; la tige r sert à dégorger le tube t ; les anodes AA, en charbon de cornue, sont placées dans la partie du bain comprise entre la cellule polaire C et la cuve VV ; le tube de dégagement T permet au chlore de s'échapper de l'intérieur de la cuve.

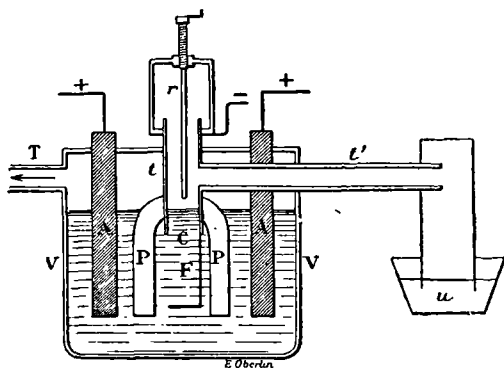


Fig. 181.

Le sodium, moins dense que le bain fondu, vient s'amasser à la surface du dernier dans le tube t sans toucher la cloche et s'écoule par le tube t' dans un vase u renfermant un hydrocarbure ; la tige r sert à dégorger le tube t ; les anodes AA, en charbon de cornue, sont placées dans la partie du bain comprise entre la cellule polaire C et la cuve VV ; le tube de dégagement T permet au chlore de s'échapper de l'intérieur de la cuve.

L'appareil imaginé par Grabau est certainement bien étudié ; cependant nous ne pensons pas qu'il puisse marcher longtemps sans se détériorer.

Ce sont les parties métalliques, la cuve VV, le tube t , qui sont attaqués les premiers au contact du chlore ; la cloche PP se détériore aussi, mais plutôt intérieurement par l'attaque du sodium.

Grabau évite en partie ce dernier inconvénient, en donnant à la cloche de plus grandes dimensions et en maintenant entre les deux parois intérieures une source réfrigérante, calculée de façon qu'il se dépose tout le long des parois extérieures, aussi bien sur celles qui font face aux anodes que sur les parois voisines du fil de fer F, une couche de sel solidifié.

C'est certainement un progrès ; reste à éviter la détérioration des parties métalliques ; on peut d'abord remplacer la cuve métallique et son couvercle par une cuve en porcelaine ; quand au tube *t*, s'il est difficile de le protéger, sa détérioration n'entraîne pas une grande dépense, et son changement n'exige pas une manœuvre ni longue, ni compliquée.

L'appareil Grabau peut s'appliquer, d'une façon générale, à la production électrolytique des métaux dont la densité est inférieure à celle de leurs sels fondus.

PROCÉDÉ MINET (1890). — L'appareil (fig. 182), rappelle dans ses grandes lignes le four Grabau ; il est destiné à l'électrometallurgie des métaux alcalins et alcalino-terreux.

La cuve, la cloche qui reçoit les vapeurs de sodium, le tube conducteur qui amènent ces vapeurs dans le récipient à condensation sont en fer et indépendants du circuit principal.

L'électrolyte est du chlorure de sodium fondu renfermant quelques proportions de fluorure double d'aluminium et de sodium.

Une petite source d'électricité insuffisante pour décomposer le chlorure de sodium mais assez grande pour décomposer le fluorure d'aluminium (3,5 à 3,7 volts) communique d'une part avec l'anode, de l'autre avec les pièces métalliques, mais non avec la cathode où prend naissance le sodium, de telle sorte que les parois intérieures des pièces métalliques sont recouvertes d'une couche protectrice d'aluminium. Les deux électrodes sont en charbon aggloméré.

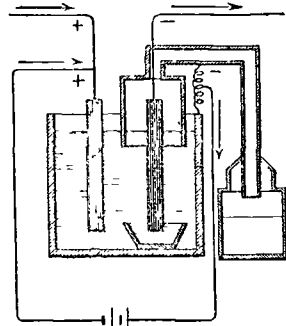


Fig. 182.

PROCÉDÉ BECKER. — L'auteur a présenté en ces termes la description de sa méthode qui est applicable également aux métaux alcalins et alcalino-terreux.

L'électrolyseur H. Becker est destiné à l'extraction des métaux qui, pendant l'électrolyse de leurs sels ou oxydes en fusion, montent à la surface du bain. Il est plus spécialement appliqué à la préparation du sodium et du magnésium.

Cet appareil (fig. 183) se compose d'une cuve A métallique brasquée ou non dont le fond est muni d'un large tube *a* destiné au passage de la tige *b*, à l'extrémité de laquelle est fixée la cathode proprement dite B. L'extrémité inférieure du tube *a* est fermée par un cylindre de matière isolante *a'* en lave, porcelaine, terre réfractaire, etc., percé au centre d'un trou par lequel passe la tige *b*. Le tube *a* est entouré d'un manchon réfrigérant à double enveloppe *h* ou de tout autre dispositif de réfrigération.

La réfrigération du tube *a* a pour but de rendre solide l'électrolyte qui y est contenu, de façon à éviter toute fuite entre ce tube et le bouchon *a'*. La cathode B est formée d'une pièce métallique présentant une surface légèrement conique de façon à faciliter la montée en ligne droite, à la surface du bain, des globules de métal qui se forment à la surface de ladite

cathode ; elle peut, d'ailleurs, affecter toute autre forme répondant au même but.

La figure 184 représente une cathode de forme différente, constituée par un certain nombre de barres rectangulaires, carrées ou rondes, b^1 , venues de fonte avec le moyeu b^2 qui est fixé à l'extrémité de la tige b . Ce dispositif permet d'augmenter considérablement la surface cathodique, et, par consé-

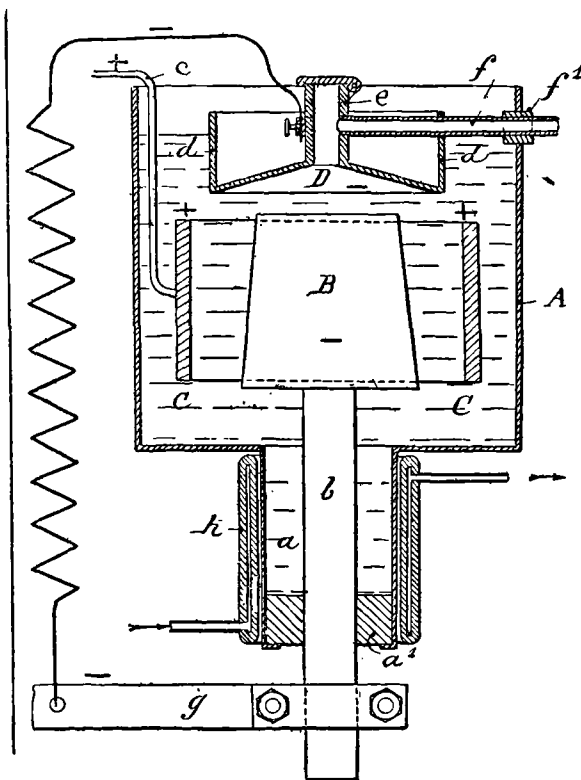


Fig. 183.

quent, de concentrer sur un espace restreint, à la surface du bain, le métal produit.

L'anode C de forme annulaire enveloppe entièrement la cathode. Elle peut être en une seule ou plusieurs pièces. Elle est suivant la nature de l'électrolyte en charbon de corne aggloméré ou en métal. Cette anode est suspendue par une ou plusieurs tiges c qui servent de conducteurs et qui sont fixées à la surface externe de l'anode ou des parties constitutives de l'anode, de façon qu'il y ait un plus grand espace entre la tige de l'anode et la cathode, qu'entre l'anode elle-même et la cathode.

L'anode ne plonge pas jusqu'au fond de la cuve ; elle doit être au maximum de même hauteur que la cathode.

Au-dessus de cette cathode est suspendue une pièce métallique de forme

conique isolée de l'appareil et destinée à colliger les globules de métal qui montent à la surface de l'électrolyte.

Ce cône-collecteur D a la forme d'un abat-jour très évasé. Il est muni d'un rebord d vertical ou à peu près vertical. Il porte une tubulure centrale e d'assez grand diamètre et à paroi épaisse. Cette tubulure e est fermée par un lourd couvercle à charnière formant soupape, et est munie d'un tube de coulée f légèrement incliné et qui traverse la paroi de la cuve électrolytique. Au point où le tube de coulée traverse la paroi de la cuve, il est isolé au moyen d'un petit tube ou collier d'amiante ou de porcelaine f' .

Le diamètre du cône collecteur doit être un peu plus grand que celui de la cathode B et plus petit que le diamètre de l'anode annulaire, de manière que les globules de métal qui se détachent de la cathode arrivent tous sous le cône collecteur et que les gaz qui se dégagent à l'anode puissent passer à côté.

Le cône-collecteur ne doit pas trop plonger dans l'électrolyte de façon que ce dernier ne puisse passer par-dessus la bordure d et recouvrir le cône collecteur dont la face supérieure est toujours en contact avec l'air, ce qui prévient toute surélévation anormale de température.

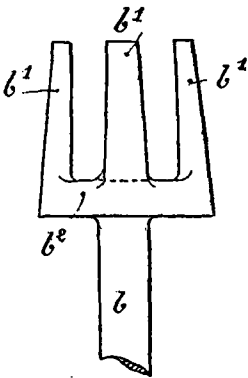


Fig. 184.

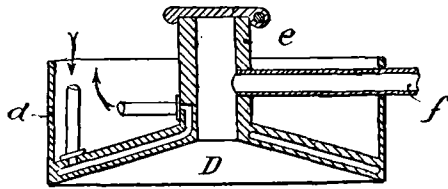


Fig. 185.

Lorsque la température de l'électrolyte sur lequel on opère est trop élevée, on peut refroidir le cône-collecteur en y faisant arriver de l'air froid ou en y laissant tomber goutte à goutte de l'eau qui est immédiatement volatilisée.

La figure 185 représente un cône-collecteur dans la paroi duquel on peut faire circuler un gaz ou liquide réfrigérant. Cette réfrigération du cône-collecteur a pour but d'abaisser suffisamment la température du métal libéré de façon à ce qu'il n'en distille pas et qu'il ne s'oxyde pas à sa sortie du tube de coulée.

Le cône-collecteur est relié en dérivation avec le conducteur négatif g par l'intermédiaire d'une résistance calculée de telle façon qu'il n'y puisse passer qu'une très faible fraction du courant total. Il joue donc le rôle d'une cathode auxiliaire, de sorte que le métal libéré à la cathode principale et qui s'élève dans le cône-collecteur redevient négatif pendant le temps qu'il met à glisser contre la surface inférieure du cône-collecteur et à monter dans la tubulure qui le conduit à la sortie. Le passage du métal, de la cathode principale à la cathode auxiliaire, est si rapide qu'il ne peut s'en redissoudre

dans l'électrolyte, et une fois contre la cathode auxiliaire le métal fait partie de cette dernière de sorte qu'il ne peut être attaqué par le bain.

Si on veut recueillir les gaz qui se dégagent à l'anode, il suffit de recouvrir l'électrolyseur d'un couvercle approprié et muni d'un tube de sortie. L'électrolyseur est monté sur un bâti en fonte ou en briques.

L'électrolyte est de préférence maintenu en fusion par la chaleur développée par le passage du courant, ce qui permet de ne maintenir liquide que la partie centrale de la masse et assure par conséquent à l'appareil une grande durée. Le métal qui sort par le tube de coulée ayant été amené à une température convenable, grâce à un des systèmes de réfrigération décrits, on peut, s'il n'est pas trop oxydable, le recevoir dans une lingotière de forme quelconque placée au-dessous de l'extrémité du tube de coulée. Si le métal est très oxydable, on emploie une lingotière fermant presque hermétiquement et munie à sa partie supérieure d'une ouverture dans laquelle on puisse faire pénétrer l'extrémité du tube de coulée.

Pour préparer du sodium dans cet appareil, on peut employer comme électrolyte de la soude caustique, mais on obtient de meilleurs résultats en prenant un mélange de soude caustique et de carbonate de soude. Le sodium est reçu dans un récipient cylindrique en fonte qui communique par le haut au tube de coulée de l'électrolyseur. Lorsque ce récipient renferme une quantité suffisante de sodium, il est remplacé par un autre cylindre et on coule en lingots le contenu du premier. Le cylindre dans lequel arrive le métal ne se trouve qu'à quelques centimètres de l'électrolyseur, et est maintenu à une température suffisante par la chaleur qui se dégage de l'appareil. Cet électrolyseur qui a été breveté en Allemagne, aux États-Unis et dans les principaux pays de l'Europe, appartient à la Société des procédés H. Becker. Il a été établi à l'Affinerie électro-métallurgique de Bellegarde sur la Valserine, deux types d'appareils pour 500 et 1 000 ampères.

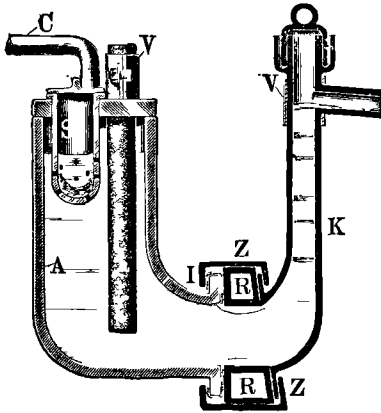


Fig. 186.

PROCÉDÉ BORCHERS. — Borchers a imaginé plusieurs méthodes qui assurent aux appareils une marche de longue durée et qui marque un progrès sensible dans l'électro-métallurgie du sodium; nous décrirons celui de ces appareils qui nous paraît le plus digne d'attention.

Il se compose (fig. 186) de deux vases communicants, réunis entre eux à l'aide d'un dispositif particulier.

L'un de ces vases K, dont les parois intérieures servent de cathode, est en fer; l'autre A, est en porcelaine, ou en argile réfractaire et sert de chambre aux anodes.

Le compartiment A est muni d'un couvercle à trois ouvertures, laissant passer l'anode *a*, une éprouvette S percée de trous, qui sert à introduire le chlorure de sodium et un tube de dégagement C, pour le chlore.

Le vase K se termine en forme de tube V par où s'échappe le sodium à l'état de vapeur ou à l'état liquide suivant la température.

La réunion des deux vases présente au début de grandes difficultés ; Borchers la réussit au moyen d'un anneau métallique intermédiaire creux R (fig. 172) qui peut être refroidi et une série de pinces Z embrassant l'anneau et les rebords des vases A et K, sur plusieurs points de la périphérie de l'anneau.

Avec cette disposition, il est facile de voir que les parties métalliques de l'appareil ne sauraient être atteintes par le chlore ; pas plus que le vase d'argile n'aurait à subir l'atteinte du sodium.

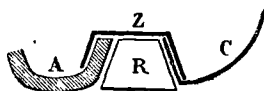


Fig. 187.

La densité du courant à la cathode est de 50 ampères par décimètre carré ; elle est un peu inférieure à l'anode.

PROCÉDÉS DIVERS. — Castner a imaginé un système où il électrolyse la soude caustique fondue, qui est maintenue liquide au moyen d'une source de chaleur ; Niewerth propose de décomposer des combinaisons alcalines et alcalino-terreuses ; Bull et Störk recommandent des dispositions d'appareils très compliqués.

Procédés où le sodium est recueilli à l'état d'alliages.

Les difficultés que l'on rencontre dans la production du sodium à l'état métallique, ont amené les physiciens à chercher à produire des alliages riches en sodium, pouvant remplir les fonctions de ce dernier métal.

Jusqu'à ce jour, seuls, les alliages de sodium avec le mercure et le plomb ont été utilisés dans l'industrie.

C'est Davy qui a employé, le premier, le mercure comme cathode, en électrolysant des combinaisons alcalines ou alcalino-terreuses ; mais le mercure ne saurait être utilisé que dans l'électrolyse par voie humide, car il serait rapidement volatilisé au contact des sels alcalins fondus.

Le plomb, au contraire, ne se volatilise pas aux températures de l'électrolyse par fusion ignée ; certains autres métaux comme l'étain, le zinc, le cadmium, l'antimoine, ainsi que l'a expérimenté Borchers en 1886-1889, s'allient très bien avec le sodium, mais le plomb est préférable et surtout plus économique.

PROCÉDÉ VAUTIN. — La disposition de l'appareil Vautin est des plus simple.

Une cuve VV (fig. 188) amène le courant à une couche de plomb fondu Pb qui sert de cathode ; elle est munie intérieurement d'une garniture de magnésie GG, d'une assez grande épaisseur, qui la protège contre l'attaque du chlore et du sodium naissants.

Cette garniture ne descend pas jusqu'au fond de la cuve, mais plonge

d'un centimètre dans le plomb fondu, de façon qu'aucune partie métallique de l'appareil, autre que le plomb, ne soit en contact avec le bain.

Le couvercle, qui ferme la cuve, est en terre réfractaire et muni de deux ouvertures ; l'une d'elles laisse passer l'anode A ; l'autre, *t*, permet d'alimenter le bain et sert de dégagement au chlore qui se produit pendant l'électrolyse.

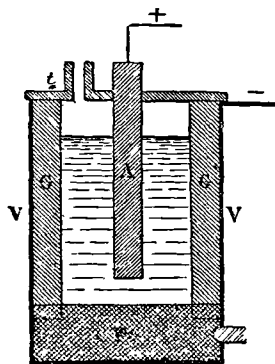


Fig. 188.

La cuve possède également un trou de coulée par où l'on retire le plomb lorsqu'il est saturé de sodium.

PROCÉDÉ HULIN. — Le procédé de M. Hulin est analogue à celui de M. Vautin. Le récipient employé par l'ingénieur français est en fonte, revêtue d'une enveloppe calorifuge, et à fond nu recouvert de plomb fondu formant cathode avec la masse du creuset ; les parois verticales du vase sont garnies intérieurement de matière réfractaire destinée à éviter la production de sodium libre sur ces parois. Le couvercle également en terre réfractaire est percé de deux trous, l'un pour le passage de l'anode, l'autre pour le dégagement du chlore.

l'autre pour le dégagement du chlore.

Parmi les difficultés qu'a eu à vaincre M. Hulin pour arriver à une marche régulière, il en est une qui est commune à tous phénomènes électrolytiques par fusion ignée ; du moins nous avons eu aussi à la surmonter, dans l'électrolyse du fluorure d'aluminium ; à un moment donné, sans cause apparente, la force électromotrice qui avait donné jusque-là une valeur normale (pour le sodium comme pour l'aluminium cette valeur normale est de 7 à 8 volts) s'élève progressivement à 10, 20, 30 volts, et le courant s'arrête rapidement.

Nous croyons que la cause première de ce phénomène, qui s'observe surtout lorsqu'on emploie de grandes densités de courant, n'est autre chose qu'une gaine de gaz qui s'interpose entre l'anode et le bain.

Au moment précis où la force électromotrice s'élève à 30 volts, une lueur blanche et très vive se produit sur toute la surface de l'anode ; c'est comme un véritable arc qui jaillirait entre l'anode et le bain.

Pour éteindre cet arc et revenir à une marche normale, il suffit d'abaisser la différence de potentiel aux électrodes ; c'est ce que nous faisons au début en réunissant les électrodes pendant une fraction de seconde au moyen d'un conducteur métallique court ; une lame de fer par exemple.

L'arc éteint, le bain se remettait en contact avec l'anode, et l'électrolyse reprenait sa marche normale.

Mais ce procédé n'est pas pratique en raison des variations brusques de courant qu'il entraîne et des secousses que supporte, de ce fait, la machine électrique.

Plus tard, nous avons remarqué que ce phénomène devenait plus rare lorsqu'on établissait plusieurs bains en tension ; il s'annulait avec six bains ; on le prévenait même tout à fait dans ce dernier cas en versant les produits d'alimentation, riches en alumine, autour de l'anode.

C'est à ce dernier artifice que s'est arrêté M. Hulin pour régulariser la

marche de son procédé ; il ajoute au chlorure de sodium, base de son alimentation, quelques proportions de sous-chlorure de plomb qui, au contact de l'anode, ou du chlore répandu dans le bain, se transforme en chlorure ; ce qui évite une accumulation de chlore autour de l'électrode positive.

Le chlorure de plomb se mélange à l'électrolyte et joue aussi un rôle ; le sodium naissant ne se diffuse pas complètement dans la masse du plomb ; une partie se répand dans le bain et sa présence y entraîne des désordres graves, dont le plus important est la détérioration rapide de la garniture qui protège les parois intérieures de la cuve ; le chlorure de plomb, au contact de ce sodium, est transformé en chlorure de sodium et en plomb qui tombe au fond du bain, le bain ne conserve plus que des traces de sodium, et la garniture intérieure de la cuve est ainsi garantie.

Constantes électrolytiques. — M. Hulin a donné quelques indications sur les constantes de son système électrolytique dont il a fait à Modane une application très importante.

Chaque creuset exige environ 9 volts ; la densité du courant y varie entre 60 et 100 ampères par décimètre carré ; on peut admettre comme bon régime 75 ampères ; l'électrolyse du chlorure de sodium par voie humide s'opère avec une densité de courant quinze fois plus faible, soit de 5 ampères seulement.

L'alimentation en chlorure de plomb absorbe 12 p. 100 du courant total ; c'est un sacrifice qui n'est pas sans importance, mais au prix duquel on achète la parfaite régularité de marche.

On peut compter sur une production de 81 grammes de chlore et 54 grammes de sodium par cheval-heure ; soit 20 chevaux-heure pour produire un kilogramme de sodium.

Théoriquement, 1 000 ampères-heure mettent en liberté 865 grammes de sodium avec une dépense d'énergie de 11,3 chevaux-heure, soit 13,5 chevaux-heure par kilogramme de sodium produit ; et cela avec l'hypothèse que l'électrolyse s'opère sous 8,5 volts.

M. Hulin obtient donc un rendement de 70 p. 100 environ, c'est-à-dire le même que celui qui est réalisé dans l'électro-métallurgie de l'aluminium.

L'alliage de plomb-sodium renferme de 23 à 25 p. 100 de sodium ; sa densité est 3 à 3,5. On obtient avec cet alliage de la soude caustique, en le mettant en contact avec de l'eau ou de la vapeur d'eau.

Son oxydation par la vapeur d'eau est une opération délicate qui laisse presque toujours du plomb dans le produit. Le procédé par simple lessivage est préférable et se règle aisément.

On arrive, par des attaques successives et sans concentration au moyen de la chaleur, à avoir une lessive renfermant 700 à 800 grammes de soude caustique par litre ; ce qui correspond à 40° anglais : il reste ainsi peu à faire pour arriver à 60° et la soude ne contient aucune trace de plomb.

La perte du plomb n'atteint pas 5 millièmes. Ce procédé a été étudié chez MM. Matussière et Forest, fabricants de papier à Modane, qui ont donné à M. Hulin leur concours pécuniaire, ce qui constitue un véritable service rendu à l'industrie chimique, car les essais ont été longs et coûteux.

Comme autres applications industrielles du plomb-sodium, on peut citer son oxydation au rouge sombre et à l'air ; le plomb se transforme en peroxyde

de plomb qui se combine avec l'oxyde de sodium pour former un plombate de sodium anhydre.

Ce plombate lessivé fournit de la soude caustique et du peroxyde de plomb éminemment propre à la construction des accumulateurs électriques.

POTASSIUM

Les procédés imaginés pour le sodium s'étendent à l'électro-métallurgie du potassium, du lithium et des métaux alcalino-terreux, mais alors leur application présente un intérêt plus scientifique qu'industriel, en raison du prix de revient des matières premières qui entrent dans la constitution des électrolytes, tandis que le chlorure de sodium, d'où l'on retire d'une part le chlore, de l'autre le sodium ou la soude, se trouve dans le commerce à très bas prix.

Une exception pourrait être faite en faveur du calcium si on pouvait le retirer facilement du fluorure de calcium, ou *spath fluor*, qui constitue le minerai de ce métal, et que l'on rencontre à un degré suffisant de pureté.

Matthiessen sépare le potassium en électrolysant un mélange de deux molécules de chlorure de potassium pour une molécule de chlorure de calcium fondu.

Linnemann propose comme électrolyte le cyanure de potassium fondu ; on maintient la température de façon qu'une croûte reste toujours formée à la surface du bain et c'est sous cette croûte que vient s'accumuler le potassium. Ce procédé ne permet pas de produire de grandes quantités de métal ; il est en plus fort coûteux, en raison de la cherté des matières premières.

LITHIUM

Bunsen et Matthiessen démontrent, en 1854, que l'on peut obtenir le lithium par l'électrolyse de son chlorure fondu.

Ils se servaient pour cette opération d'un creuset de porcelaine qu'ils chauffaient pour fondre l'électrolyte au moyen d'une lampe de Berzélius ; le courant était amené dans le bain par une baguette de charbon, une tige de fer servait de cathode et c'est sur cette tige que venait se fixer le lithium électrolytique, sous la forme d'un régule blanc d'argent qui, au bout de quelques minutes, atteignait la grosseur d'un pois.

Peu après (1856) Troost reprit l'expérience de Bunsen au moyen d'un appareil qui lui permit de produire de plus grandes quantités de lithium mais qui, cependant, ne peut encore être considéré comme véritablement industriel.

Soit (fig. 189) un creuset de fonte fermé au moyen d'un couvercle, laissant passer une tige de fer *c* servant de cathode, et un tuyau en porcelaine *t*, dans lequel est placé l'anode *A* formée d'une plaque de charbon de cornue.

Ce creuset est chauffé extérieurement ; le chlore se dégage dans l'atmosphère au fur et à mesure de sa formation ; le lithium s'accumule d'abord

autour de la cathode ; puis, lorsque les globules qu'il forme atteignent une grosseur suffisante, il s'élève à la surface du bain d'où on le retire à la fin de l'opération, et après refroidissement du système.

Pour que cet appareil donne de bons résultats, même au laboratoire, il faut que le couvercle soit composé d'une matière non conductrice de l'électricité, ou que, s'il est métallique, il soit parfaitement isolé du creuset VV et de la tige *c*, de façon que le creuset lui-même ne forme pas cathode, ce qui diminuerait considérablement le rendement du système ; une grande partie du lithium produit venant, dans ce dernier cas, se déposer contre la surface intérieure du creuset, ne pourrait s'élever à la surface du bain, ni être recueillie à la fin de l'opération.

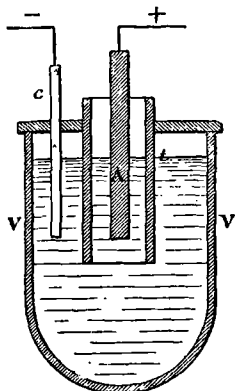


Fig. 189.

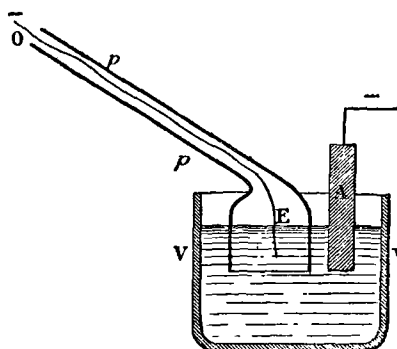


Fig. 190.

PROCÉDÉ HILLER. — Hiller, en 1863, emploie encore comme électrolyte le chlorure du lithium fondu, contenu dans un creuset en porcelaine VV (fig. 190) chauffé extérieurement ; une baguette en charbon, A, sert d'anode ; le chlore se répand dans l'atmosphère pendant l'électrolyse, la vase VV n'étant pas fermée ; dans le bain se trouve plongé un petit appareil en terre, pp, ayant la forme d'une pipe, qui est traversé intérieurement et dans toute sa longueur par un fil de fer F constituant la cathode.

Hiller prenait la précaution, avant l'électrolyse, de faire passer dans le système polaire pp un courant d'hydrogène ; lorsqu'il le supposait plein de ce gaz, il le plongeait dans le bain en fusion.

Le lithium venait s'accumuler, autour du fil de fer F, dans le fourneau ou chambre polaire ; on le retirait après électrolyse, lorsque la température était suffisamment abaissée pour que le lithium puisse être exposé à l'air sans oxydation.

PROCÉDÉ GUNTZ. — On doit à M. Guntz un procédé d'extraction du lithium très intéressant et très bien étudié.

En faisant l'électrolyse du chlorure de lithium, ce savant avait reconnu que le rendement en métal était d'autant plus élevé que la température du bain était plus basse.

Un sel impur, contenant des chlorures de potassium et de sodium par

exemple, pouvant s'électrolyser à une température plus basse que le chlorure de lithium pur, donne de meilleurs résultats que celui-ci.

Ce résultat a conduit M. Guntz à abaisser le point de fusion de LiCl par addition de KCl ; et il a trouvé que LiCl fondant vers 600°, KCl à 740° :

Le mélange à molécules égales LiCl + KCl fond vers . . .	580°
2 KCl + LiCl	550
Poids égaux de KCl et de LiCl	450

L'addition du KCl au chlorure de lithium produit donc un abaissement considérable dans la température de fusion de l'électrolyte.

Pour obtenir, dans les laboratoires, une petite quantité de lithium, M. Guntz chauffe de 200 à 300 grammes du mélange des deux chlorures à poids égaux dans une capsule en porcelaine, en employant comme source de chaleur un simple bec Bunsen.

Le mélange fond facilement ; l'électrode positive est constituée d'une baguette de charbon de 8 millimètres de diamètre, et l'électrode négative d'une tige de fer de 4 millimètres, placée dans l'axe d'un tube de verre de 20 millimètres de diamètre.

Les constantes du courant sont 10 ampères et 20 volts ; la force électromotrice est bien supérieure à la force électromotrice de décomposition de l'électrolyte, à cause des conditions mêmes de l'expérience.

Pour obtenir de plus grandes quantités de métal, M. Guntz emploie un vase de porcelaine de 10 centimètres de hauteur, dans lequel il fond 2 kilogrammes environ du mélange des deux chlorures.

L'électrode négative est une barre de 15 millimètres de diamètre placée dans l'axe d'un tube de porcelaine de 5 centimètres de diamètre environ ; l'anode était formée de trois tiges charbon électro-graphitique de Street.

M. Guntz pouvait dans ces conditions abaisser la force électromotrice à 40 volts, avec une intensité de courant de 60 ampères, et au bout de deux heures, il recueillait 25 grammes de lithium ; théoriquement un courant de 60 ampères pendant deux heures, dépose 31 grammes de lithium ; dans son expérience, M. Guntz obtenait donc un rendement en métal de 80 p. 100.

Le procédé de M. Guntz pourrait s'appliquer en grand et l'on aurait, pour y réussir, à vaincre moins de difficultés que dans la production électrolytique du sodium, par exemple, tout en employant les mêmes appareils, à raison de l'abaissement de la température de l'électrolyte.

La principale application du lithium, si on pouvait le produire à bon marché, se trouverait dans l'aérostation ; 1 kilogramme de métal fournit, en effet 1,6 m³ d'hydrogène, tandis qu'il faut 3 fois plus de sodium, en poids, et 4,5 fois plus de potassium, pour produire le même volume de gaz.

CHAPITRE VII

ÉLECTRO - THERMIE

FUSION ET VOLATILISATION DE QUELQUES CORPS RÉFRACTAIRES

MÉTAUX

Les recherches sur les températures de fusion et de volatilisation des métaux, ont été jusqu'ici très limitées et les résultats expérimentaux, tels que nous les montre le tableau XXI sont très incomplets, surtout pour ce qui concerne la volatilisation.

TABLEAU XXI. — *Températures de fusion et de volatilisation des métaux.*

MÉTAUX	CHALEURS spécifiques (1).	FUSION	VOLATI- LISATION	MÉTAUX	CHALEURS spécifiques.	FUSION
		Degrés.	Degrés.		Degrés. <th style="text-align: center;">Degrés.</th>	Degrés.
Mercure . . .	{ (S) 0,03192 (L) 0,03332 }	— 39,5	357	Argent. . .	0,0571	954
Gallium. . .	»	+ 30	»	Or.	0,03244	1 045
Potassium . .	»	62,50	720	Cuivre, . . .	0,09515	1 054
Sodium. . . .	»	95,60	900	Fonte de fer:		
Lithium. . . .	»	180	»	— blanche.	»	1 130
Arsenic. . . .	0,0814	210	412	— grise . . .	»	1 220
Sélénium. . .	{ (V) 0,07468 (M) 0,07446 }	217	665	Acier	»	1 350
Étain.	0,05623	233	»	Nickel. . . .	0,10195	à 1 400
Bismuth . . .	0,03084	268	»	Fer doux. . .	{ (50°) 0,11234 (1400°) 0,40315 }	1 500
Cadmium. . . .	0,0548	320	770	Palladium. .	0,0592	
Plomb	0,03140	325	1 540	Platine . . .	{ (100°) 0,0323 (1000°) 0,0377 }	1 750
Zinc	0,0935	423	929	Uranium. . .	»	à 2 000
Tellure. . . .	0,05155	525	»			à 2 500
Aluminium. .	0,21224	625	»	Thallium. . .	0,03355	»
Antimoine. . .	0,05077	632	»	Cobalt. . . .	0,10696	»
Magnésium. .	0,245	750	»			

(1) Les chaleurs spécifiques ont été prises entre 15° et 100°.
 (S) Solide; (L) liquide; (V) vitreux; (M) métallique.

Si, d'autre part, on peut considérer comme exacts les points de fusion des métaux usuels, et d'une façon générale de tous les éléments qui fondent en dessous de 1200° , on est moins sûr des points de fusion supérieurs à cette température.

Il reste également beaucoup à faire pour compléter la liste des métaux, particulièrement de ceux qui entrent en fusion aux températures plus élevées que celle de la fusion de l'acier.

M. Moissan a fait, avec son four, une série d'expériences très intéressantes sur la volatilisation, de quelques métaux compris entre le cuivre et l'uranium dont nous faisons ici le résumé.

CUIVRE. — Un fragment de cuivre de 103 grammes est chauffé dans un creuset, avec un courant de 350 ampères, 70 volts ; après une minute ou deux, on voit jaillir de chaque côté du four des flammes éclatantes, longues de 0,50 m. environ surmontées de fumées très épaisses produites par l'oxydation de la vapeur de cuivre.

En cinq minutes, on a pu ainsi volatiliser 26 grammes de cuivre, dont on retrouvait une grande partie autour du creuset, en une large auréole de globules fondus, dans la partie horizontale comprise entre le couvercle et le four.

Sur le tube froid, également, venait se déposer une assez grande quantité du cuivre métallique.

ARGENT. — On savait que l'argent est volatil aux hautes températures ; il est facilement amené en pleine ébullition au four électrique ; M. Moissan l'a distillé plus facilement que la silice et la zirconite et obtenu en abondance à l'état de globules fondus, de poussière grise amorphe et de fragments arborescents.

PLATINE. — Au four électrique, ce métal entre en fusion, se volatilise et se condense à l'état de globules brillants sur les parties froides des électrodes.

ALUMINIUM. — Volatilisé par un courant de 250 ampères, 70 volts, il se précipite sur le tube froid, à l'état de poudre grise légèrement agglomérée.

ÉTAIN. — Avec un courant de 380 ampères, 80 volts, le four électrique est en pleine activité au bout de huit minutes ; il se dégage auprès des électrodes d'abondantes fumées, et on trouve sur le tube un feutrage formé d'une substance grise à aspect fibreux, de globules brillants d'étain.

OR. — 107 grammes d'or, soumis à l'action d'un courant de 360 ampères, 70 volts, se volatilisaient assez facilement, au point qu'au bout de six minutes, il ne restait plus guère que 59 grammes de métal dans le creuset.

Pendant l'expérience, M. Moissan remarquait qu'il se dégageait d'abondantes vapeurs jaune verdâtre ; le tube froid était recouvert d'une poudre de couleur foncée, à reflets pourpres, et on distinguait nettement au microscope de petites sphères régulières d'or fondu, d'un beau jaune.

MANGANÈSE. — Durée de l'expérience, dix minutes ; intensité du courant 380 ampères ; force électromotrice 80 volts.

On avait placé dans le creuset 400 grammes de manganèse ; on ne retrouvait plus après la chauffe, que quelques grammes à peine de carbure de manganèse.

FER. — Durée de la chauffe sept minutes ; courant 350 ampères et 70 volts ; on recueille sur le tube froid une poudre grise, ayant la couleur du fer obtenu par la réduction du protoxyde par l'hydrogène, et qui devient brillante en brunissoir.

URANIUM. — Durée huit minutes ; 350 ampères, 70 volts ; sur le tube froid, de petites sphères métalliques, mélangées à de la poudre grise facilement soluble dans les acides.

MÉTALLOÏDES, SELS ET COMPOSÉS ORGANIQUES

On trouvera au tableau XXII les points de fusion et de volatilisation des métalloïdes et de quelques composés minéraux et organiques.

Depuis la température de fusion de l'azote qui est — 203 degrés centigrades, jusqu'au point de fusion du chlorure de sodium, soit 750°, entre ces deux limites extrêmes, il est possible de dresser une liste de corps dont les points de fusion augmentent insensiblement de l'un à l'autre, depuis le haut jusqu'au bas de l'échelle.

La détermination exacte de points de volatilisation s'arrête au soufre, à la température de 448°.

On doit à M. Moissan une étude sur la manière dont se comportent à la température voltaïque, quelques éléments et corps composés.

Nous savons déjà que MM. Street et Girard ont fait des recherches sur la transformation, à l'arc, du charbon en graphite et M. Violle sur la température de volatilisation du carbone, qu'il a trouvée égale à 3 500°.

SILICIUM. — Avec un courant de 300 ampères, 80 volts, M. Moissan a volatilisé facilement le silicium, et trouvé sur le tube froid, de petites sphères de silicium fondu, attaquables par un mélange d'acide.

BORE. — Après avoir placé dans l'arc voltaïque, du bore amorphe pur, et en projetant cet arc, on voit le bore devenir rouge et disparaître sans présenter aucun phénomène de fusion ; c'est-à-dire qu'il passe de l'état solide à l'état gazeux, sans prendre l'état liquide.

Aux extrémités des électrodes, on trouve, après l'expérience de petites masses à aspect fondu, présentant quelques points cristallisés, que M. Moissan a reconnu du *borure de carbone*, de composition définie.

CARBONE. — Durée de l'expérience, 15 à 20 minutes ; courant, 370 ampères et 80 volts ; une masse de carbone placée dans un creuset voisin de l'arc ainsi formé, se transforme en graphite ; après l'expérience on trouve sur le tube froid des plaques minces très légères translucides et présentant par transparence une teinte marron.

TABLEAU XXII. — Fusion et volatilisation des metalloïdes et de quelques composés minéraux et organiques.

CORPS	FUSION	VOLATI-	CORPS	FUSION	VOLATI-
	Degrés.	LISATION		Degrés.	LISATION
Azote	- 203	- 193	Paraffine	43,7	370
Air atmosphérique	»	- 191,4	Spermaceti	49	»
Oxygène	»	- 181	Graisse de mouton	51	»
Formène	»	- 164	Stéarine	61	»
Ethylène	»	- 103	Cire blanche	68	»
Protoxyde d'azote	- 99	- 88	— jaune	76,2	»
Alcool absolu	< - 90	+ 78,3	Naphtaline	79	217
Ammoniaque anhydre	- 80	- 33,7	5 p. plomb, 3 p. étain,		
Chlore liquide	- 75	- 33	8 p. bismuth	94	»
Ether acétique	- 34	- 20,7	Iode	113	176
Cyanogène	< - 36	+ 35	Soufre	113,6	448
Ether sulfurique	< - 32	+ 75	Urée	120	»
Eau oxygénée	< - 30	»	Colophane	135	»
Alcool amylique	- 23	+ 131,0	Chlorure de cyanogène		
Huile de lin	- 20	+ 387,5	(S)	140	190
— de ricin	- 18	+ 265	Sucre de canne	160	»
Chlorure de cyano-			Camphre du Japon	175	205
gène (C)	- 16	- 12	1 éq. plomb, 3 éq. étain.	186	»
Essence de térében-			1 éq. — 4 éq. —	189	»
thine	- 10	+ 156,8	1 éq. — 5 éq. —	194	»
Brome	- 7,3	+ 59,3	1 éq. — 1 éq. —	289	»
Eau de mer	- 2,5	+ 103,6	Succin	288	»
Eau	0	+ 100	Chlorate de potasse	359	»
Huile d'olive	+ 2,5	+ 3	Bromure d'argent	427	»
Nitrobenzine	3	213	Chlorure d'argent	451	»
Benzine	4,5	80,4	— de plomb	600	»
Glycol	11,5	197,5	Iodure de potassium	650	»
Essence d'anis	18	220	Bromure de sodium	750	»
Chlorure d'iode	24	101,5	Chlorure de sodium	750	»
Beurre	30	»	30 p. fluorure d'alumi-		
Suif	+ 33	»	nium	675	1 056
Phosphore	44,2	+ 287	70 chlorure de sodium		

OXYDES

Les essais de M. Moissan ont porté plus spécialement sur la chaux, la magnésie, la zirconie et la silice.

CHAUX. — Avec un courant de 350 ampères et 70 volts, la chaux se volatilise en 10 minutes ; l'expérience se réalise en 5 minutes avec un courant de 400 ampères et 80 volts ; enfin, M. Moissan a pu volatiliser en 5 minutes, avec un courant de 1 000 ampères, 80 volts, une centaine de grammes de cet oxyde.

MAGNÉSIE. — Moins facilement volatilisable que la chaux ; l'expérience réussit cependant avec un courant de 360 ampères, 80 volts ; avec un courant de 1 000 ampères, 80 volts, la distillation devient très belle.

ZIRCONÉ. — Avec un courant de 360 ampères, 70 volts, on obtient facilement l'ébullition de la zirconé.

En condensant les vapeurs ainsi produites sur un corps froid, on obtient une poussière blanche, qui, débarrassée de la chaux qu'elle peut contenir, par l'acide chlorhydrique, se présente en masse blanche arrondie, ne renfermant aucune parcelle transparente.

Cette poudre, qui présente tous les caractères de la zirconé, raie le verre avec facilité et possède une densité de 5,10.

SILICE. — M. Moissan après avoir placé dans un creuset de charbon des fragments de cristal de roche, les soumettait à l'action de l'arc électrique produit par un courant de 350 ampères, 70 volts.

En quelques instants, la silice entre en fusion et, l'ébullition commence au bout de 7 à 8 minutes.

La silice qui se condense sur les parties froides du four, ou immédiatement après sa sortie du four, est très soluble dans l'acide fluorhydrique ; elle est facilement attaquée par les hydrates et carbonates alcalins. Sa densité, qui est un peu inférieure à celle du cristal de roche, est de 2,4.

CORINDON ET RUBIS ARTIFICIEL

Le *corindon*, ou alumine fondue, a été obtenue pour la première fois en grand, à Froges par le procédé Werlein ; plus récemment MM. Gin et Leleux ont imaginé un procédé, qui suivant ces auteurs peut donner en même temps du corindon et du rubis.

PROCÉDÉ GIN ET LELEUX

Ce procédé¹ consiste à porter à la température de l'arc électrique un mélange d'alumine anhydre et d'oxyde de chrome ; la proportion la meilleure est : alumine, 97 parties ; sesquioxyde de chrome, 3 parties.

Les deux corps se combinent et forment un produit se présentant sous forme de masse caverneuse, dont les parois sont tapissées de cristaux lamellaires de rubis roses et violacés ; le reste de la masse est formé de cristaux verts enchevêtrés.

En prolongeant le chauffage électrique, la masse fondue d'alumine et de chromite d'alumine se volatilise, et c'est en agissant sur cette vapeur qu'on produit le rubis sous forme de gros cristaux rhomboédriques.

A cet effet, le four électrique est muni d'une ouverture dans laquelle s'engage un tube en matière réfractaire, qui débouche dans une chambre de

¹ D'après l'*Industrie électro-chimique* (août 1897).

condensation en forme de moufle, chauffée extérieurement par un foyer spécial à une température aussi voisine que possible de 1 500°.

Les vapeurs émises par la masse de liquide contenue dans le creuset du four viennent se sublimer sur les parois du tube et de la chambre.

On n'obtient ainsi que des poussières microscopiques et si l'on veut produire de gros cristaux, il convient de faire intervenir une action minéralisatrice.

Un premier moyen consiste à faire arriver dans l'axe du tube, sous faible pression, un mélange d'air humide et d'acide chlorhydrique, qui provoque la formation de gros cristaux roses sur les parois du tube.

On peut aussi procéder de la manière suivante ; on fait arriver dans l'axe du tube un courant d'air humide, en même temps que dans le creuset du four on projette à intervalles rapprochés de petites quantités de fluorure d'aluminium ou de cryolithe qui sont immédiatement volatilisées

Sous l'influence de la vapeur d'eau, le fluorure gazeux est décomposé, il se produit de l'acide fluorhydrique, en même temps l'alumine et le chromite d'aluminium cristallisent en cristaux rhomboédriques qui viennent tapisser les parois du tube et dont le volume va sans cesse en s'accroissant si l'opération est bien conduite.

Le four doit être à foyers multiples : l'un des foyers est destiné à fondre la matière, tandis que l'autre doit la volatiliser.

L'emploi de courants alternatifs est plus avantageux que celui de courants continus. Avec ces derniers la matière en contact avec le premier est électrolysée, et il y a libération de chrome qu'on retrouve à l'état de culots métalliques.

Quand on arrête l'opération, il reste dans le creuset du four électrique une scorie de corindon cristallisé, qui n'a pas de valeur comme pierre précieuse, car tous les cristaux en sont confusément enchevêtrés et mal colorés, mais qui peut être substituée avec avantage à l'émeri dans les usages industriels.

La production du rubis en gros cristaux, étant une opération longue et coûteuse, MM. Gin et Leleux ont imaginé de pratiquer à intervalles fixes des coulées de corindon liquide, en remplaçant la masse ainsi détournée de sa destination par du mélange nouveau.

La valeur de la matière dure ainsi obtenue compense, et bien au delà, les dépenses faites pour la volatilisation de la partie qui doit cristalliser par sublimation.

On peut prendre des dispositions, pour que la fabrication de la matière dure soit l'objet principal des opérations, la production des rubis n'étant que l'accessoire.

SUR LES DIFFÉRENTES VARIÉTÉS DE CARBONE

Recherches de M. Moissan

Le carbone présente des variétés allotropiques très curieuses qu'on peut rapporter à trois types principaux : *amorphe*, *graphitique*, *adamantin*.

M. Moissan en a fait une étude très remarquable ; après avoir recherché

la manière dont ils se présentent dans la nature, ce savant a indiqué plusieurs méthodes pour leur préparation ou transformation d'un type en un autre.

CARBONE AMORPHE

Les propriétés de cette espèce de carbone sont essentiellement variables ; la résistance à l'oxydation par exemple, ainsi que l'a montré M. Ditte, varie d'un échantillon à l'autre.

Quelques chimistes se sont occupés de la préparation du carbone amorphe ; on sait qu'il peut se former par l'action du sodium et du magnésium sur l'acide carbonique ; M. Winkler a étudié plus spécialement l'action du magnésium sur les carbonates alcalins et alcalino-terreux, et Dragendorff l'action du phosphore sur les carbonates alcalins en fusion, Gore l'action du phosphore sur le cyanure de potassium fondu.

Dans ces diverses réactions, la chaleur dégagée est très grande ; M. Moissan ne s'occupe pas des carbones obtenus dans ces conditions et cherche à les produire à une température aussi basse que possible et par des réactions très lentes.

NOIR DE FUMÉE DU COMMERCE. — Obtenu par la décomposition pyrogénée d'huile de pétrole, à une température un peu supérieure au rouge sombre. M. Moissan l'a pris comme terme de comparaison dans l'étude des carbones amorphes.

Après une série de purifications par épuisement à la benzine, l'alcool et l'éther, on soumet le noir de fumée à l'essorage et à une étuvage à 150°.

Sa densité est comprise entre celle de l'iodure d'allyle, 1,87 et la densité de l'iodure de propyle, 1,78.

Il retient une petite quantité de carbures, d'hydrogène, de l'eau dont il est difficile de la débarrasser, et un peu d'azote.

Chauffé dans le vide et à la température de ramollissement du verre, il donne à l'analyse.

	I	II
Cendres	0,22	0,34
Carbone.	93,21	92,86
Hydrogène.	1,04	1,20

Si l'on suppose que tout l'hydrogène s'y trouve à l'état d'eau (H²O) on dépasse 100 ; il faut donc admettre qu'une partie de H y est incorporée à l'état de carbure.

Calciné au rouge sombre et à l'air, le noir brut fourni les chiffres suivants : carbone, 87,49 ; hydrogène, 2,76. En comptant tout l'hydrogène à l'état d'eau, il vient : C. (87,49) + H²O (24,88) = 112,37.

Le nombre 2,76 d'hydrogène total comprend une certaine quantité de cet élément à l'état de carbures.

Cette présence constante de carbures d'hydrogène dans le carbone amorphe, a fait dire par M. Berthelot que ce corps ne pouvait se comparer à un corps simple, mais qu'il était plutôt assimilable à un carbure, très pauvre en hydrogène et à équivalent de carbone naturellement très élevé.

Le noir de fumée préparé et pris comme type par M. Moissan, a été traité, sans calcination préalable par un mélange : d'acide sulfurique, 100 grammes ; de bichromate de potassium, 16 grammes.

Il était attaqué à 60° par ce réactif.

Sa température de combustion déterminée au moyen de la pince thermo-électrique de Le Châtelier, est de 371°.

M. Moissan a pu établir nettement l'influence de la température sur la polymérisation de ce corps.

1° Calciné pendant cinq minutes à 910°, il n'a plus été attaqué dans le mélange chromique, qu'à 90°, dans l'oxygène, il brûle à 440°.

2° Au bout de trois heures de calcination, à la même température, le mélange chromique ne l'attaque qu'à 95° ; sa température de combustion dans l'oxygène est 476° ; sa densité est 1,87.

3° Au bout de six heures, il n'est plus attaqué par le sel chromique qu'à 99°, et ne brûle dans l'oxygène qu'à 506°.

Ces faits démontrent que la polymérisation du carbone, par la chaleur, n'est pas instantanée, mais que pour une température donnée elle se continue avec le temps.

CARBONE AMORPHE OBTENU PAR LA COMBUSTION INCOMPLÈTE DE L'ACÉTYLÈNE. — Epuisé au moyen de la benzine, de l'alcool et de l'éther, et non calciné, il rappelle les propriétés du noir de fumée : il est attaqué à 92° par le mélange chromique et sa température de combustion dans l'oxygène est 375° ; densité 1,76.

Chauffé dans le vide et au rouge sombre, voici sa composition.

	I	II
Cendres	0,12	0,80
Carbone.	92,71	92,53
Hydrogène.	0,96	1,00

Il serait donc plus pur que le noir de fumée.

CARBONE AMORPHE PROVENANT DE L'EXPLOSION DE L'ACÉTYLÈNE. — En dehors de la quantité de plomb provenant des rondelles de l'appareil à détonation, ce carbone est un des plus purs que M. Moissan ait étudiés.

Il ne contient que très peu d'hydrogène.

	I	II	III
Cendres.	7,21	7,51	8,03
Carbone.	92,30	92,61	92,52
Hydrogène.	0,41	0,40	0,41

Il est attaqué par les différents oxydants aux températures suivantes :

Permanganate de potasse (6 grammes ; 5 p. 100 H ² O) . . .	98°
Acide azotique fumant du commerce	80°
Acide azotique pur.	106°
Mélange chromique (indiqué plus haut)..	98°
Combustion dans l'oxygène.	385°

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'AMIDON. — Par l'action de l'acide sulfurique fumant sur l'amidon opérée à 200°, pendant quarante-huit heures, on obtient une matière noire qu'on purifie à l'eau froide à l'alcool et à l'éther.

M. Moissan fait remarquer qu'elle est plus riche en carbone que les acides humiques obtenus par MM. Berthelot et André en traitant le sucre par une solution concentrée d'acide chlorhydrique à l'ébullition (acide humique, 63 à 64 p. 100 de carbone).

Sa solubilité partielle dans les alcalis, indique qu'elle n'est qu'un produit de transformation ou un acheminement vers l'élément carbone.

Cette matière chauffée à 100°, donne : cendres, 2,64, carbone, 79,69 ; hydrogène 2,29.

Après calcination à l'air, la majeure partie des substances organiques qu'elle contenait étant détruites, on a : cendres 4,26 ; carbone, 88,21 ; hydrogène, 0,75.

ACTION DU PERCHLORURE DE FER SUR L'ANTHRACÈNE. — En traitant pendant vingt-quatre heures, à la température de 180°, des cristaux lamellaires d'anthracène par une solution saturée de perchlorure de fer, on obtient une poudre couleur marron foncé qui, séchée, devient noire.

Après purification à l'acide chlorhydrique, à l'eau bouillante, la benzine, l'alcool et l'éther, et chauffage pour chasser des produits volatils on obtient : cendres, 21,29 ; carbone, 62,17 ; hydrogène, 0,91.

Les cendres sont constituées en majeure partie de sesquioxyde de fer.

On ne peut donc pas obtenir un carbone pur avec cette préparation.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE TÉTRAIOURE DE CARBONE. — A 200°, ce produit se décompose en protoiodure, iode et en une matière noire qui paraît être une variété de carbone, mais qui en réalité est une combinaison entre l'iodé et le carbone, ne renfermant que 55,44 p. 100 de ce dernier élément.

M. Moissan rappelle que la décomposition pyrogénée des fluorures de carbone au rouge sombre, produit un noir de fumée.

DÉCOMPOSITION DU TÉTRAIOURE DE CARBONE PAR LA LUMIÈRE. — La lumière agissant sur du tétraiodure de carbone *bien sec* et dans le vide, décompose ce corps en iode et *protoiodure* ; la transformation est complète en trois ou quatre semaines.

Si le tube dans lequel est placé le tétraiodure contient un peu d'humidité, le phénomène est plus complexe ; il se forme un produit noir, qui n'est pas toutefois du carbone pur.

ACTION DE LA PILE DE SMITHSON SUR LE PROTOIOURE DE CARBONE. — M. Berthelot avait signalé la formation de carbone amorphe dans la combustion lente de l'acétylure cuivreux à la température ordinaire.

M. Moissan a démontré par une expérience qui a duré 4 ans, depuis août 1892 à mai 1896, qu'il se produit dans la pile Smithson, à la température ordinaire, sous l'action lente, à cette température, d'une décomposition électrolytique très faible, un dépôt d'une matière noire et amorphe ; il en a étudié les caractères.

Disons d'abord comment était disposée la pile Smithson : une lame d'étain, sur laquelle on enroule une feuille d'or, est placée dans une solution sulfocarbonique de tétraiodure de carbone.

Le tube, qui renfermait le liquide, était étiré, rempli d'acide carbonique, soumis à l'action du vide et fermé à la lampe.

Après quatre ans, on a trouvé, à la surface de l'étain, de beaux cristaux d'iode d'étain, et sur la lame d'or, le dépôt de la matière noire à laquelle nous faisons plus haut allusion.

Examiné au microscope, ce dépôt est absolument amorphe ; il est insoluble dans les acides sauf l'acide azotique concentré, dans les carbures d'hydrogène, et traité par la potasse à 25 p. 100 il ne donne aucune coloration avec ce réactif.

La quantité recueillie était trop faible pour que M. Moissan put songer à en faire l'analyse, mais il est vraisemblable que ce corps n'est pas du carbone pur.

DÉCOMPOSITION DU TÉTRAIOURE DE CARBONE PAR LA LIMAILLE DE ZINC. — L'expérience, commencée en août 1892 a été terminée en mai 1896 ; la limaille était recouverte d'une poudre de couleur brun foncé, rappelant celle qu'on avait obtenu électrolytiquement dans le même laps de temps.

ACTION DE QUELQUES MÉTAUX SUR LE TÉTRAIOURE DE CARBONE. — Le sodium, l'argent, le mercure, le plomb ont ramené ce sel à l'état de protoiodure, sans libérer du carbone.

Le magnésium seul a donné un résultat différent, et la poudre obtenue ressemblait à celle qu'avait fourni le zinc et l'action électrolytique dans la pile Smithson.

CARBONE OBTENU PAR RÉDUCTION DE L'ACIDE CARBONIQUE PAR LE BORE. — M. Moissan plaçait du bore pur, dans un tube de verre de Bohême, traversé par un courant d'acide carbonique sec.

On chauffe au rouge sombre et le bore brûle dans l'acide carbonique avec incandescence.

Il reste un cylindre noir poreux, qui, repris par l'eau, abandonne du carbone amorphe.

En réalité, ce charbon obtenu à haute température dans une réaction non hydrogénée, est pur, mais déjà polymérisé et difficilement attaquable.

Il s'oxyde à 80° au mélange chromique, et brûle dans l'oxygène à 490°.

Voici sa composition : cendres, 0,96 ; carbone, 86,16 ; hydrogène, 1,41.

Ce qui donne : cendres (0,96) + C (86,16) + H²O (12,70) = 99,82 en supposant que la totalité de l'hydrogène s'y trouve à l'état d'eau.

CONCLUSION. — Quel que soit le mode de préparation adopté, parmi les précédentes, le charbon obtenu retient toujours une notable proportion d'eau ; il n'a pas de dureté, sa densité est inférieure à 2 et il est toujours amorphe.

GRAPHITE

Anciennement, on considérait comme *graphite*, toutes les variétés de carbone, capables de laisser par le frottement sur le papier une trace grise et brillante, propriété que possède aussi le *molybdénite*.

Brodie avait obtenu un acide, qu'il appela *acide graphitique*, en soumet-

tant à chaud le graphite à l'action oxydante d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide sulfurique.

Le produit ainsi obtenu est le plus souvent cristallin ; il déflagre par la chaleur en augmentant de volume et en laissant un résidu noir d'acide *pyrographitique*.

M. Berthelot, après avoir appliqué cette réaction à l'étude des graphites autrefois connus, en donnait la définition suivante : *Toute variété de carbone susceptible de fournir par oxydation un oxyde graphitique.*

Il faut ajouter que le *graphite* est généralement cristallisé et que sa densité est voisine de 2,2.

On trouve les *variétés graphitiques* du carbone à la surface de la terre et dans certains météorites. On peut les diviser ainsi que l'a proposé M. Luzi en graphites *foisonnants* et *non foisonnants*, suivant qu'ils se gonflent ou non après avoir été soumis à l'action de l'acide azotique monohydraté.

M. Luzi réserve le nom de *graphites* à ceux qui foisonnent, et appelle *graphitites*, ceux qui ne gonflent pas par le traitement de l'acide azotique.

M. Moissan a constaté que le graphite de la fonte ordinaire et celui de l'arc électrique ne sont pas foisonnants.

Ce savant a également repris l'étude de quelques graphites naturels provenant soit de notre globe soit de météorites.

Il a ensuite produit des graphites par simple élévation de température et déterminé les propriétés de ces différentes variétés.

De nombreux échantillons de graphites ont été ensuite préparés par solubilité dans les métaux ; et on a pu reproduire, à volonté, les graphites foisonnants, que l'on ne savait pas préparer jusqu'ici.

Par ces recherches, M. Moissan, a établi comment il était possible de ramener à l'état de graphite, toutes les variétés de carbone, *diamant* ou *charbon amorphe*.

Graphites naturels.

GRAPHITES DE CEYLAN. — Reconnus foisonnants par Luzi ; moins cependant que le graphite retiré par Moissan du platine fondu au four électrique, en présence d'un excès de carbone.

Ce graphite, purifié par la potasse en fusion, est entièrement transformable par l'acide azotique concentré en acide graphitique et ne fournit aucun résidu des autres variétés de carbone.

Température de combustion dans l'oxygène, 663° ; cendres, 0,093 ; densité 2,23.

GRAPHITE DE BOROWDADE (CUMBERLAND). — Structure amorphe non lamelleuse, non foisonnant ; calciné dans un tube d'essai, il déflagre et se brise en menus morceaux. Il est impur ; cendres, 3,12 p. 100 renfermant du fer, de l'aluminium, du manganèse, de la chaux, de la silice ; le fer et le manganèse prédominent.

GRAPHITE TICONDEROGA. — Foisonnant, il se présente en lamelles brillantes possédant de nombreuses stries rectilignes ; traité par le mélange oxydant, il est complètement transformé en acide graphitique.

GRAPHITE DE GREENVILLE. — Foisonnant, il se présente à l'état de petits cristaux, imprégnés d'une gangue calcaire ; n'est transformé, par le mélange oxydant, en oxyde graphitique jaune qu'après la huitième attaque.

GRAPHITE D'OMENASK (GROËNLAND). — Amorphe et très impur ; perte au rouge 0,09 p. 100 ; cendres, 21,04 p. 100, très riches en silice et alumine.

GRAPHITE DE MUGRAU (BOHÈME). — Non foisonnant ; se transforme facilement en oxyde graphitique qui paraît amorphe ; perte au rouge 9,2 p. 100 ; cendres, 37,32 p. 100 renfermant de la silice, de l'aluminium, du fer et du manganèse.

GRAPHITE DE SCHARZBACH (BOHÈME). — Non foisonnant ; transformable en oxyde graphitique jaune amorphe ; perte au rouge 6,82 p. 100 ; cendres 44,27 p. 100, contenant silice, fer, aluminium, chaux, manganèse ; brûlant dans l'oxygène à 620°.

GRAPHITE DE SOUTH (AUTRICHE). — Non foisonnant, très impur ; transformable en oxyde graphitique jaune amorphe.

GRAPHITE DE KARSOK (GROËNLAND). — Non foisonnant, donnant un oxyde graphitique, vert amorphe ; texture lamelleuse sans cristallisation ; cendres, 17,90 p. 100.

GRAPHITES DE LA TERRE BLEUE DU CAP. — Foisonnants et nettement transformables en acide graphitique.

GRAPHITE PROVENANT D'UNE PEGMATITE DE L'AMÉRIQUE. — C'est à M. Damour que M. Moissan doit d'avoir pu étudier une pegmatite très importante.

On sait que cette sorte de roche est arrivée à la surface du sol après avoir été portée à une haute température.

Elle renferme 12,7 p. 100 de graphite qui prend feu dans l'oxygène à 690° et laisse 5,01 p. 100 de cendres contenant silice, alumine, chaux et traces de fer.

Ce graphite est foisonnant et rappelle par ses propriétés les échantillons obtenus par M. Moissan dans les métaux en fusion, au moyen de notre four électrique.

ÉTUDE DE QUELQUES MÉTÉORITES. — La découverte du graphite dans la météorite de Cañon Diablo, a engagé M. Moissan à rechercher les météorites métalliques contenant toutes du carbone, et c'est à M. Stanislas Meunier qu'il dut d'en avoir quelques échantillons.

N° 1. *Fer de Kendall Country du Texas.* — Renferme du carbone amorphe et ne contient ni graphite ni diamant.

N° 2. *Fer de Newstead de Roxburghshire, trouvé en 1827 en Ecosse (Echantillon du British Museum).* — Renferme du carbone amorphe, du graphite, mais pas de diamant.

N° 3. *Désite découverte en 1816 dans la Sierra de Déesa, au Chili.* — Ne

renferme pas de diamant, contient un peu de graphite qui, si l'on en juge par la forme de l'acide graphitique obtenu, a du être soumis à une forte pression.

N° 4. *Caillite, fer de Toluca-Xiquipitso, Mexique (chute de 1784)*. — Ne contient ni charbon amorphe, ni graphites apparents.

FER D'OVIFACK. — Mis à la disposition de M. Moissan par Daubrée, ce fer avait été découvert par Nordenskiöld au Groënland.

Dans trois échantillons examinés, on a caractérisé dans l'un d'eux du *saphir*; dans les trois, du charbon amorphe; dans deux d'entre eux, du graphite foisonnant; dans un seul, du graphite ordinaire; M. Moissan n'a rencontré ni diamants noirs, ni diamants transparents.

Graphites artificiels.

GRAPHITES PRODUITS PAR SIMPLE ÉLÉVATION DE TEMPÉRATURE. — *Diamant.* — M. Jacquelin avait démontré que le diamant, chauffé dans l'arc électrique, se transforme en graphite; M. Moissan a trouvé que le graphite ainsi obtenu affecte une forme cristalline irrégulière.

Un graphite provenant d'un diamant chauffé dans un four avec un courant de 350 ampères, 70 volts, après trois attaques par le liquide chromique, se transforme en oxyde graphitique jaune; à la combustion il donne: carbone 99,88 p. 100 et cendres 0,016 p. 100.

Charbon de sucre. — Après purification au chlore et chauffage dans un four électrique avec un courant de 350 ampères, 70 volts, son aspect n'a pas changé; sa couleur toutefois est un peu plus grise; à la troisième attaque par le mélange oxydant, il se transforme en oxyde graphitique jaune.

Il brûle dans l'oxygène à 660°; densité 2,19; composition: carbone 99,87, hydrogène 0,032, cendres 0,11.

Charbon de bois. — Chauffé pendant cinq minutes avec un courant de 2 200 ampères, 60 volts, il conserve son aspect primitif; au frottement, il prend une couleur grise et brillante; M. Moissan a observé au microscope, que les fibres de bois, quoique légèrement altérées, avaient conservé leur forme. Ce graphite est difficilement attaqué par le mélange oxydant.

Carbone sublimé. — Recueilli sur l'électrode positive de l'arc, ce graphite est transformable par l'acide azotique fumant et le chlorate de potasse, en oxyde graphitique, à la quatrième attaque seulement. Carbone, 99,90; hydrogène, 0,031; cendres, 0,017.

Carbone des extrémités d'électrodes. — L'extrémité des électrodes est transformée en graphite compacte et tendu qui, à la troisième attaque par l'acide concentré, se transforme en oxyde graphitique jaune.

GRAPHITES PROVENANT DE LA SOLUBILITÉ DU CARBONE DANS DIFFÉRENTS MÉTAUX. — Ces graphites peuvent être obtenus de deux manières; en déplaçant le carbone combiné au métal fondu par un autre corps simple, ou en utilisant la différence de solubilité du carbone dans le métal liquide, à très haute et à moins haute température.

Pour obtenir les graphites des métaux réfractaires, M. Moissan prépare d'abord le carbure du métal; puis dans une nouvelle opération, il sature ce composé de carbone, au four électrique.

Le culot ainsi obtenu est attaqué par les acides, ou chauffé au rouge dans un courant de chlore pur et sec; le résidu, qui est formé d'un mélange de charbon amorphe et de graphite, est mis en contact avec de l'acide azotique fumant à la température de 40°, qui détruit la première variété de carbone.

Le graphite restant est traité par l'acide fluorhydrique à l'ébullition, puis par l'acide sulfurique tiède, enfin lavé et sèche.

Aluminium. — Chauffé au four avec un courant de 350 ampères, 70 volts, il se produit d'abord un carbure C^3Al^4 , qui se volatilise ensuite en partie, en laissant un résidu qui contient des cristaux de graphite.

Isolé par l'acide chlorhydrique, puis purifié par les acides sulfurique et fluorhydrique, ce graphite se présente en petits cristaux très brillants; densité 2,11; il se transforme par le mélange oxydant en oxyde graphitique; il est foisonnant.

Argent. — Dissout très peu de carbone; les petites pellicules de charbon qui recouvrent les culots d'argent refroidis lentement dans le four électrique, constituent un graphite non foisonnant, qui ne se transforme en oxyde graphitique qu'à la sixième attaque.

Manganèse. — Préparé au four à vent, ne renferme que du carbone amorphe; le carbure ainsi formé, mélangé avec un excès de carbone et soumis à l'action d'un courant de 350 ampères; 50 volts, fournit un culot métallique qui retient du graphite en solution et en est recouvert.

Ce graphite se transforme en oxyde graphitique jaune bien cristallisé à la troisième attaque par le mélange chromique.

Nickel. — Donne un graphite ressemblant à celui de la fonte grise et se transformant en oxyde graphitique à la deuxième attaque.

Chrome. — Les carbures de ce métal dissolvent facilement du carbone, qu'on recueille, après refroidissement à l'état de graphite; ce dernier se présente en cristaux plus petits que ceux qui proviennent du manganèse et se transforme à la troisième attaque, en oxyde graphitique « volumineux » jaune pâle, se présentant en masses irrégulières.

Tungstène. — Ce métal possède un point de fusion supérieur à celui du chrome; le graphite qu'il fournit est en petits cristaux et commence à peine à se transformer à la troisième attaque.

Molybdène. — Graphite formé de petits cristaux, s'attaquant plus difficilement que les précédents.

Uranium. — Graphite en cristaux noirs et brillants, fournissant un oxyde graphitique jaune de forme irrégulière.

Zirconium. — Graphite attaqué lentement et difficilement par le mélange oxydant, fournissant un oxyde graphitique jaune.

Vanadium. — De tous les métaux réfractaires étudiés par M. Moissan, c'est un des plus infusibles; son graphite est rarement cristallisé.

Titane. — Le carbure de ce métal CTi dissout facilement le carbone, et l'abandonne par refroidissement à l'état de graphite, légèrement foisonnant.

Son oxyde graphitique, marron au début de l'attaque par le mélange oxydant, devient ensuite jaune pâle.

Silicium. — Au four à vent, le silicium fondu dissout du carbone et l'abandonne ensuite à l'état de graphite; à la température du four électrique, le silicium ne fournit plus que du siliciure de carbone SiC.

Le graphite du silicium fondu se transforme à peine à la quatrième attaque du mélange chronique; en continuant le traitement, on obtient un oxyde graphitique jaune.

DÉPLACEMENT DU CARBONE PAR LE BORE ET LE SILICIUM DANS LA FONTE EN FUSION. — *Action du bore sur la fonte grise.*

1° Partant d'une fonte grise de Saint-Chamond, qui renfermait 3,18 p. 100 de carbone total et 0,5 de scories, M. Moissan en plaçait 10 grammes dans une nacelle de porcelaine brasquée, avec 2,3 grammes de bore; il chauffait le tout au four à réverbère, dans un tube de porcelaine rempli d'hydrogène sec.

Après l'expérience, on retrouvait un culot bien fondu recouvert d'un feutrage noir constitué de graphite; renfermant 8 à 9 p. 100 de bore et 0,27 p. 100 seulement de carbone; c'était une fonte borée, mélangée de borure de fer en partie cristallisée.

2° Une fonte blanche d'affinage provenant du haut-fourneau de Saint-Louis, à Marseille, contenait 3,85 p. 100 de carbone et 0,36 de scories, avant le traitement; après l'action du bore, elle ne renfermait plus que 0,24 de carbone et 0,06 de scories.

3° 500 grammes de fonte grise de Saint-Chamond, renfermant 3,75 de carbone, bien fondue, était traitée par 50 grammes de fonte borée à 10 p. 100.

Après refroidissement on ne trouvait plus dans la masse que 2,83 p. 100 de carbone; le reste du carbone se trouvait sous forme de graphite, entre le culot métallique et le creuset.

Conclusion. — Le bore a la propriété de déplacer le carbone dans la fonte de fer en fusion.

Déplacement du carbone par le silicium. — Le silicium comme le bore chasse nettement le carbone de la fonte de fer en fusion, quelle que soit du reste la richesse en carbone de la fonte. Le graphite ainsi obtenu est pur (98, 82 p. 100 de carbone) et s'attaque facilement au mélange oxydant.

GRAPHITES DU FER. — Si l'on étudie, avec M. Moissan, les conditions de formation du graphite dans un même métal, le fer par exemple, en faisant varier la température et la pression, on arrive aux conclusions suivantes :

1° A la pression ordinaire, le graphite est d'autant plus pur qu'il est formé à une température plus élevée.

2° Il est d'autant plus stable, en présence du mélange oxydant, acide nitrique et chlorate de potassium, qu'il a été produit à une plus haute température.

3° Sous l'influence de la pression, les cristaux et les masses de graphites prennent l'aspect d'une matière fondue.

4° Voici quelques propriétés et constantes des graphites obtenus dans diverses conditions.

GRAPHITES PROVENANT DE LA FONTE DE FER					
Modes de préparation.	Densité.	Température de combustion dans l'oxygène.	Carbone.	Teneurs. Hydrogène.	
				Cendres.	
Fonte grise à 1150°.	2,17	670°			
Fonte fortement chauffée. . . .	2,18	650°	99,15	0,17	0,28
Fonte fortement comprimée par refroidissement dans l'eau . .	2,16	660°		0,19	0,64
Graphite produit par l'action du silicium sur la fonte	2,20		98,82	0,85	0,20

PRÉSENCE DE L'HYDROGÈNE DANS LES DIFFÉRENTS GRAPHITES. — La petite quantité d'hydrogène que renferment toujours les graphites, diminue nettement à mesure que leur pureté augmente. Un graphite qui n'est traité par aucun réactif, et qui est chauffé au préalable dans le vide, ne fournit plus d'eau par sa combustion dans l'oxygène.

Dans l'attaque de la fonte par les acides, il se produit des composés hydrogénés qui résistent à la température du rouge sombre, et qui, comme le graphite, se détruisent par combustion.

Graphites foisonnants.

M. Moissan a obtenu au laboratoire des graphites foisonnants, variété qui est assez répandue dans la nature, mais qu'on ne savait pas préparer au laboratoire.

GRAPHITE FOISONNANT DE LA FONTE DE FER. — Si on refroidit brusquement de la fonte de fer en fusion, on obtient à la surface du culot du graphite ordinaire, et, à une faible profondeur, une notable quantité de graphite qui, traitée par l'acide azotique se gonfle rapidement, c'est-à-dire *foisonne*.

GRAPHITE FOISONNANT DU PLATINE. — Lorsqu'on veut obtenir du graphite foisonnant, il est préférable d'employer pour dissoudre le carbone, un autre métal que le fer; le platine donne les meilleurs résultats en fournissant une quantité de graphite égale à 1,45 p. 100 de sa masse.

GRAPHITES FOISONNANTS DE DIFFÉRENTS MÉTAUX. Il résulte de l'ensemble des recherches de M. Moissan sur les différentes variétés de graphite, que les graphites obtenus par l'action seule d'une température très élevée sur une variété quelconque de carbone (diamant, noir de fumée) ou par condensation de vapeur de carbone, ne donnent pas trace de foisonnement par l'action de l'acide nitrique concentré.

Au contraire, tous les graphites préparés à *haute température* par solubilité du carbone dans un métal quelconque en fusion sont foisonnants.

Ainsi le zirconium, le vanadium, le molybdène, le tungstène, l'uranium, le chrome, l'aluminium, fournissent des graphites foisonnants.

La fonte de fer fondu à 1175° donne un graphite qui ne foisonne pas;

mais chauffée fortement au four électrique, elle en fournit un très foisonnant.

DIAMANT

Généralités.

Le diamant se définit ainsi : corps simple d'une dureté maximum, c'est-à-dire qu'il raye tous les corps et n'est rayé par aucun ; densité 3,5 ; brûlant dans l'oxygène au-dessus de 700° et dont 1 gramme fournit par sa combustion dans l'oxygène 3 gr. 666 d'acide carbonique.

Voyons maintenant quels sont les corps dont les propriétés les rapprochent du diamant.

M. Moissan a préparé au four électrique des composés nouveaux dont la dureté est comparable à celle du diamant ; le borure de carbone par exemple, taille lentement le diamant et le carbo-siliciure de titane est d'une dureté presque égale au diamant transparent.

En outre, ce savant a augmenté notablement le nombre des corps durs qui rayent le rubis avec la plus grande facilité, tels que le siliciure de carbone et de nombreux carbures, borures, azotures, et carbo-siliciures métalliques.

D'autre part, certains composés du titane (carbo-siliciures, carbo-borures) présentent des densités égales et même supérieures à celles du diamant.

Enfin, quelques corps comme le borure de carbone sur certains carbo-borures, très durs et très denses, peuvent brûler partiellement en fournissant de l'acide carbonique.

Ce qui distingue le diamant des autres corps, ce n'est donc pas sa densité, ou sa manière de brûler, mais ces trois propriétés réunies.

Reproduction du diamant avant les recherches de M. Moissan.

Dès que Lavoisier eut démontré, que le diamant n'était que du carbone cristallisé, un grand nombre de physiciens en essayèrent la reproduction.

Parmi les travaux qui ont précédé l'étude de M. Moissan, on peut citer ceux de J. N. Gannal qui en 1828, adressa à l'Académie des Sciences un mémoire intitulé : *Observations faites sur l'action du phosphore mis en contact avec le corbure de soufre pur*, ou il annonça qu'en abandonnant trois mois, sous une couche d'eau, du phosphore en solution dans la sulfure de carbone, il se formait avec facilité du carbone cristallisé dont certains fragments atteignaient le volume d'un grain de millet.

L'expérience de Gannal, reproduite dans ses derniers temps, donne bien des cristaux très visibles, mais disparaissant dans l'acide fluorhydrique bouillant et qui, par conséquent, ne sont pas du diamant.

Despretz, en cherchant à produire du diamant à la température de l'arc voltaïque, obtint une substance cristalline qui rayait le rubis, qu'il considérait comme du diamant, mais qui en réalité, était du siliciure de carbone et peut-être du borure.

Nous citerons pour mémoire, les expériences de *Chancourtois* (1866) basées sur la décomposition électrolytique du sulfure de carbone et celles de M. J.-B. *Hannay* (1880) fondées sur la précipitation du carbone des hydrocarbures par l'action des métaux alcalins; répétées, par M. Moissan, ces méthodes n'ont pas donné du diamant.

M. Marsden paraît avoir été plus heureux; en chauffant de l'argent ou un alliage d'argent et de platine dans une brasque de charbon de sucre, à la température de fusion de l'acier, on obtiendrait la dissolution d'une petite quantité de carbone, qui, recueilli après refroidissement et dissolution du métal dans les acides, renfermerait du diamant noir plus ou moins bien cristallisé, c'est aussi ce qu'a pu obtenir accidentellement M. Moissan, en répétant les expériences de M. Marsden.

On verra plus loin que la production du diamant noir dans l'argent, devient constante, lorsque l'alliage saturé de carbone est soumis à un refroidissement brusque.

Quoi qu'il en soit, on ne peut obtenir par ce procédé du diamant transparent.

RECHERCHES DE M. MOISSAN

Observations générales.

M. Moissan a pensé qu'il était important de faire une étude préliminaire du diamant, avant d'aborder la reproduction du carbone cristallisé.

SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS NOUVELLES DU DIAMANT. — Il existe des différences très grandes dans les températures de combustion dans l'oxygène des différents échantillons, provenant soit du Brésil, soit du Cap, comme l'indique les chiffres suivants :

	Température de combustion dans l'oxygène.
Carbon, couleur ocreuse.	690°
Carbon, noir, très dur, à aspect chagriné.	710°-720°
Diamant transparent du Brésil.	760°-770°
Diamant transparent du Brésil nettement cristallisé.	760°-770°
Diamant taillé du Cap.	780°-790°
Boort du Brésil { sans éclat.	790°
{ avec éclat.	840°
Boort du Cap { sans éclat.	790°
{ avec éclat	840°
Boort très dur { sans flamme.	800°
{ avec flamme.	875°

Lorsque, un diamant étant disposé dans une atmosphère d'oxygène, on élève progressivement sa température jusqu'à sa combustion, celle-ci se produit d'abord lentement et sans dégagement visible de lumière; mais si l'on dépasse ce point de 40° à 50°, la combustion se fait avec éclat et le diamant est entouré par une flamme très nette.

On remarque aussi, qu'au moment où la combustion se produit, il apparaît à la surface du diamant des petites plaques opaques qui indiquent une transformation du carbone transparent en carbone noir.

M. Moissan a étudié ensuite l'action de quelques corps sur le diamant et a tiré de l'ensemble de cette seconde série de recherches et des précédentes les conclusions suivantes :

1° La température de combustion du diamant varie avec les différents échantillons entre 760° et 875°.

En général, plus le diamant est pur, plus sa température de combustion est élevée.

2° Si le diamant résiste à 1 200°, au chlore, à l'acide fluorhydrique, à l'action de différents sels, par contre, il est facilement attaqué à cette température par les carbonates alcalins; cette réaction donne lieu à un dégagement gazeux qui a permis d'établir que l'échantillon étudié ne renfermait pas d'hydrogène ou d'hydrocarbure.

La vapeur de soufre attaque le diamant avec difficulté pour former du sulfure de carbone, vers 1 000°.

3° La vapeur de sodium est sans action sur le diamant à 600°; le fer liquide, le platine fondu se combinent facilement au diamant, en le dissolvant.

ANALYSES DES CENDRES DE DIAMANT. — Tous les échantillons de boort et diamant du Cap étudiés par M. Moissan renfermaient du fer. Ce métal formant, du reste, la majeure partie des cendres.

On en a retrouvé dans les cendres du carbone et du diamant du Brésil, sauf dans une variété de boort de couleur verte.

Tous les échantillons renfermaient du silicium, et la plupart du calcium.

TERRE BLEUE DU CAP. — M. Coustolene avait découvert le carbon ou diamant noir, dans la terre bleue, provenant de la mine d'Old de Beer's ;

L'étude de la terre bleue du Cap a amené M. Moissan à reconnaître l'existence de nombreux diamants microscopiques, du boort, du carbon ou diamant noir sous ses formes diverses et de densité variable, et enfin du graphite.

La quantité de graphite est supérieure à celle de diamant et se présente à l'état de cristaux bien séparés les uns des autres.

SABLES DIAMANTIFÈRES DU BRÉSIL. — Renferment du diamant noir à surface chagrinée, des diamants transparents dont la forme était irrégulière, et enfin du graphite.

MÉTÉORITE DE CAÑON DIABLO. — M. Moissan a trouvé dans cette météorite du diamant transparent, du carbon ou diamant noir, et un carbon marron d'une densité assez faible.

Certains échantillons renfermaient du graphite sous forme de petits amas possédant un aspect gras.

Le diamant transparent peut donc se rencontrer dans d'autres planètes que la terre, si le fer de Cañon Diablo est un météorite.

FER DE NOVY-UREJ, KRASNOSLOBODSK, GOUVERNEMENT DE PENZA. — Renferme de petites parcelles de diamant noir.

Solubilité du carbone dans quelques corps simples à la pression ordinaire.

Dans la partie de ses recherches qui se rapportent au graphite, M. Moissan avait étudié la solubilité du carbone dans différents métaux, tels que l'aluminium, l'argent, le manganèse, le nickel, le chrome, le tungstène, le molybdène, l'uranium, le zirconium, le vanadium, le titane, et dans un métalloïde, le silicium.

A propos des diamants, il complète cette étude, en observant l'action du glucinium, du cobalt, du thorium, des métaux alcalins et des carbures de ces métaux sur les carbones.

Dans toutes ces expériences, le corps simple fondu ayant dissout du carbone, était attaqué par un acide ou un mélange d'acides appropriés et le résidu traité de façon à en retirer le graphite qui paraît s'y trouver.

Le graphite était transformé en oxyde graphitique, détruit ensuite et les traitements étaient poussés assez loin pour que tout le corindon, que l'on rencontre souvent dans ces culots, fût entièrement dissous.

Après la série complète de ces attaques, il ne restait absolument rien sous le champ du microscope. On en tirait la conclusion que : à la pression ordinaire, si on élève suffisamment la température, un très grand nombre de corps simples ou de carbures peuvent dissoudre du carbone et l'abandonner ensuite par un simple abaissement de température.

Le carbone mis en liberté est toujours du graphite.

Action d'une haute température sur le diamant et sur différentes variétés de carbone.

DIAMANT. — Dans un mémoire publié aux *Annales de chimie et de physique*, 1847, Jacquelin a établi que le diamant se transforme en graphite, lorsqu'on le chauffe au milieu de l'arc voltaïque.

M. Moissan réédite cette expérience et arrive à la même conclusion ; même lorsqu'on opère avec des arcs peu puissants, la forme stable du carbone à ces températures est le graphite.

Dans d'autres expériences, M. Moissan eut l'occasion de chauffer des diamants bruts ou taillés, entourés d'une brasque de charbon, à une température voisine de 2 000°, au moyen du chalumeau à oxygène.

Dans ces conditions, le diamant se recouvre d'une couche noire adhérente qui disparaît lentement dans le mélange de chlorate de potassium et d'acide azotique mais qui n'est pas du graphite.

CHARBON DE SUCRE. — Au four électrique se transforme complètement en graphite.

CHARBON DE BOIS. — Transformation complète en graphite au four électrique.

CHARBON DE CORNUE. — On se sert souvent de cette variété de cornue pour façonner les électrodes pour arc voltaïque ; de nombreuses observations ont

démontré, que sous l'influence de la haute température de l'arc, les extrémités de ces électrodes se transforment en graphite.

NOIR DE FUMÉE. — Transformation complète en graphite au four électrique.

CONCLUSION. — Le graphite est la forme la plus stable du carbone aux hautes températures.

ÉTUDE DE LA VAPEUR DE CARBONE. — Si l'on déplace, dit M. Moissan, un tube de charbon d'un diamètre intérieur de 2 centimètres environ, au milieu d'un four électrique en chaux vive, chauffé par un arc puissant, 2 000 ampères et 80 volts, on voit l'intérieur du tube se remplir rapidement d'un feutrage noir très léger produit par la condensation de la *vapeur de carbone*.

En général, un corps solide, passe à l'état liquide, avant de prendre la forme gazeuse ; il était intéressant de voir si le carbone se conduit de même.

De nombreuses expériences ont démontré que le carbone fait exception à la règle, c'est-à-dire qu'il passe de l'état solide à l'état gazeux sans prendre l'état liquide.

Si l'on porte, en effet, les différentes variétés de carbone (charbon de sucre, charbon de bois, charbon de cornue) à leur température de volatilisation, on ne rencontre jamais, soit dans les particules chauffées, soit dans les produits de condensation des points de soudure ; cela tend bien à démontrer que le carbone ne prend pas l'état liquide.

Restait à étudier les variétés de carbone de condensation.

M. Moissan recueillait la vapeur de carbone par trois procédés différents :

1° *Par distillation.* — La vapeur de carbone condensée dans un tube de charbon chauffé à l'arc voltaïque donne un dépôt noir de graphite ;

2° *Par condensation sur un corps froid.* — Sur un tube de cuivre, par exemple, traversé par un courant d'eau froide placé dans un four électrique ; le carbone se dépose à l'état de poudre impalpable présentant tous les caractères du graphite amorphe ;

3° *Par condensation sur une paroi chaude.* — Sur les parties des électrodes avoisinant l'arc, le carbone condensé, examiné au microscope, ne présente aucune apparence de fusion ; sa densité est 2,10 ; il renferme de 99,61 à 99,90 de carbone, et a tous les caractères du graphite.

En résumé, on peut affirmer que lorsque le carbone gazeux reprend l'état solide, il fournit toujours du graphite.

Expériences sous pression.

La géologie nous apprend que le diamant n'est pas un minéral de filon ; on en trouve dans des sables d'alluvion, dans des conglomérats de peu de dureté, ou dans une brèche serpentineuse, mais on n'en a jamais rencontré fixé sur une roche qui ait pu lui servir de support.

D'autre part, on n'a jamais trouvé dans les puits du Cap les deux morceaux d'un même fragment brisé, placés l'un à côté de l'autre.

La masse que renferme ce puits du Cap ayant été projetée de bas en haut

en coulées juxtaposées, il faut admettre que le diamant préexistait dans cette brèche serpentineuse du Cap, ou dans le cas contraire que les quatre-vingts espèces minérales trouvées dans cette roche, dont la calcite, les zéolites, la topaze, le grenat, le zircon, le fer tétané, se seraient produites dans les mêmes conditions ; ce qui est inadmissible.

On en conclut que le diamant doit venir des couches profondes du globe ; c'est là qu'il a dû se produire, et dès lors, la pression a dû intervenir au moment de sa formation.

En plus, certains diamants présentent une forme très régulière, il semble qu'ils ont dû se produire au milieu d'une matière liquide ou pâteuse.

M. Moissan s'est demandé quel pouvait être ce dissolvant ; se rappelant d'une part la facilité avec laquelle le carbone se dissout dans les métaux et particulièrement dans le fer, et de l'autre la présence constante de ce métal dans les terres qui contiennent le diamant et dans les cendres même de ce corps, il a pensé que le diamant a dû se former par cristallisation dans le fer liquide, sous l'action d'une forte pression ; cette dernière condition est primordiale, car nous savons qu'à la pression ordinaire le carbone qui se dépose à l'état cristallisé de la fonte en fusion est du graphite.

Cette pression a dû se produire, au moment d'un refroidissement brusque, dû à une cause quelconque, et produisant une contraction de la masse très violente, suffisante, en tout cas, pour faire passer le carbone-graphite, de densité 2, au carbone-diamant, de densité 3,5.

C'est armé de cette idée, que M. Moissan a songé à faire intervenir la pression dans ses essais de reproduction du diamant ; en fait ce savant a réussi à reproduire le diamant en cristaux microscopiques.

DÉTAIL DES EXPÉRIENCES. — On sait que la fonte, comme l'eau, augmente de volume au moment de sa solidification ; cette augmentation de volume que subit une masse de fonte au moment de son passage de l'état liquide à l'état solide produit une pression considérable dont M. Moissan a tiré partie dans ses expériences.

200 grammes de fer doux de Suède, coupés en cylindres de 1 centimètre à 2 centimètres de longueur et de 1 centimètre environ de diamètre étaient placés dans un creuset de charbon et recouverts complètement de charbon de sucre ; on chauffait pendant six minutes avec un courant de 350 ampères, 60 volts.

On enlevait rapidement le couvercle du four, et après avoir saisi le creuset, par son bord, avec une pince de fer, on le plonge brusquement dans un vase rempli d'eau froide (fig. 191).

Le creuset, le métal restent au rouge pendant quelques minutes, isolés qu'ils sont du liquide par le phénomène de caléfaction ; mais la température diminue rapidement, toute lueur disparaît et l'expérience est terminée.

Le culot métallique attaqué par l'acide chlorhydrique bouillant, laissait comme résidu trois espèces de carbone ; du graphite en petite quantité, quand le refroidissement a été brusque ; un charbon de couleur marron en lanières très minces, contournées, paraissant avoir subi une forte pression, semblable à la variété trouvée par M. Moissan dans différents échantillons de fer de Cañon Diablo ; enfin, une très petite quantité de carbone assez dense.

Le résidu est soumis, d'abord à des traitements alternatifs à l'acide sulfurique bouillant et à l'acide fluorhydrique; puis on le place dans l'acide sulfurique qu'on porte à la température de 200°, et dans lequel on ajoute du nitrate de potassium en poudre; tout le carbone amorphe est détruit; la portion la plus dense ne renferme plus qu'une petite quantité de graphite et différentes variétés de carbone.

Après plusieurs attaques au chlorate de potasse et à l'acide sulfurique fumant, et un dernier traitement à l'acide fluorhydrique bouillant et à l'acide sulfurique bouillant pour détruire les fluorures formés, on lave à l'éther et on sèche.



Fig. 191.

On sépare par le bromoforme dont la densité est 2,9 les parcelles du résidu plus denses que ce liquide; ces parcelles sont mises à leur tour en contact avec l'iodure de méthylène, de densité 3,5.

Quelques petites parcelles transparentes se déposent au fond de ce dernier liquide; des fragments noirs surnagent sur sa surface.

Les *fragments opaques* (fig. 192) ont un aspect chagriné, une teinte d'un noir gris, identique à celle des échantillons de carbon.

Leur densité oscille entre 3 et 3,5 puisque s'ils tombent tous au fond du bromoforme, quelques-uns surnagent sur l'iodure de méthylène.

Ils rayent le rubis; ils brûlent dans l'oxygène, en donnant de l'acide carbonique et en laissant un très léger résidu de cendre ocreuse.

Les fragments transparents ont un aspect gras; quelques-uns de ces diamants sont à surface arrondie (fig. 193, A), d'autres paraissent brisés en menus morceaux; d'autres encore se présentent sous forme de cube (fig. 194, B) ou possèdent une forme irrégulière (fig. 194, A et C.)

Dans ces premières expériences, le rendement était tellement faible, que M. Moissan n'a pu assez recueillir de diamants pour peser exactement l'acide carbonique résultant de leur combustion.

Voici comment on peut augmenter tout à la fois le nombre des fragments et leur grosseur.

On comprime fortement dans un petit cylindre de fer doux, fermé par un bouchon à vis de même métal, dont la figure 195 représente une réduction au 1/2, du charbon de sucre; ce cylindre est introduit rapidement dans un bain liquide de fer doux contenu dans un creuset placé au fond d'un four électrique; le creuset étant aussitôt sorti du four et porté dans un seau

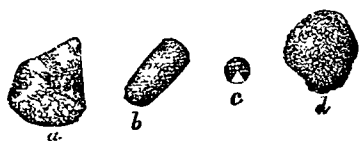


Fig. 192.

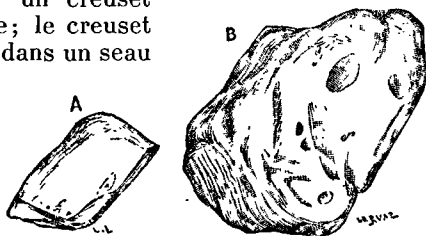


Fig. 193.

d'eau, on détermine ainsi la formation rapide d'une couche solide, et lorsque cette couche est au rouge sombre, on retire le tout de l'eau et on laisse le refroidissement se terminer à l'air.

Lorsqu'on brise le culot ainsi formé, on trouve à l'extérieur une couche de fonte, puis du métal moins carburé et, au centre une partie plus riche en carbone dans laquelle se trouvent de petits diamants.

La quantité de diamant noir produite paraît plus grande que par le procédé précédent; il en est de

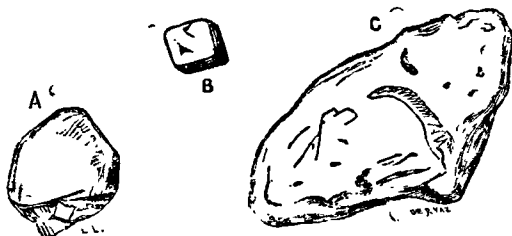


Fig. 194.

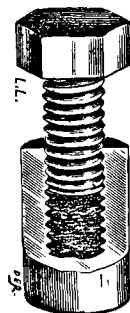


Fig. 195.

même pour les diamants transparents; l'un de ces derniers mesurait 0,38 mm. soit quatre dixièmes de millimètre dans sa plus grande longueur.

Expériences faites dans la limaille de fer. — M. Moissan ayant reconnu que la vitesse de refroidissement avait une grande influence sur la formation du diamant, a songé à refroidir la masse métallique en fusion, non plus par rayonnement comme cela a lieu lorsqu'on la plonge dans l'eau, mais par conductibilité, en versant le métal saturé de carbone au four électrique dans une cavité pratiquée au milieu d'une masse de limaille de fer.

Dans ces conditions, on obtient de petits diamants de forme arrondie

présentant rarement l'apparence cristalline, et renfermant presque toujours à l'intérieur de petits points noirs, qu'on appelle *crapauds*, en terme de joaillerie.

Ces diamants ont une densité de 3,5; ils rayent le rubis, et brûlent avec facilité dans l'oxygène, en donnant de l'acide carbonique.

Cette formation des diamants à crapauds est très importante, en ce qu'elle fournit des résultats comparables à ceux qu'on rencontre dans la nature, aussi bien dans les diamants du Brésil que dans ceux du Cap.

Expériences faites dans le plomb fondu. — Pour activer encore le refroidissement, on a songé à plonger le creuset rempli de fer liquide, saturé de carbone, et porté à 3 000°, dans un bain d'un autre métal fondu à une température beaucoup plus basse.

L'étain n'a pas donné de bons résultats; on a mieux réussi avec le plomb liquide maintenu aux environs de son point de fusion, c'est-à-dire à 325°.

Le rendement obtenu était plus faible, mais les diamants transparents offraient une plus grande limpidité; un d'entre eux avait un diamètre de 0,57 mm. et présentait la forme d'un triangle dont les angles étaient arrondis (fig. 196).

Chose intéressante à noter, ces diamants se fendaient trois mois après leur formation, présentant ainsi un phénomène identique à ceux qu'on observe dans les diamants du Cap qui éclatent peu après leur extraction.

M. Moissan estime que ces accidents doivent être attribués à la forte pression que les uns et les autres subissent à leur formation.

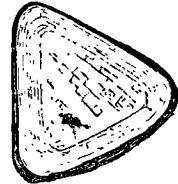


Fig. 196.

Expériences faites en grenillant le métal fondu. — L'expérience idéale, consisterait à amener la fonte liquide sous forme d'une sphère, à exercer sur elle une pression très grande tout en la refroidissant très rapidement.

M. Moissan a atteint ce résultat sur un petit volume de matière, en laissant tomber d'une certaine hauteur la fonte liquide saturée de carbone directement du four lui-même, par un dispositif particulier, et en la refroidissant brusquement dans un bain de mercure.

Une fois l'expérience bien réglée, on grenillait ainsi, en quelques minutes plusieurs kilogrammes de fonte de fer.

Parmi les grenailles qui nageaient sur le mercure, les unes, en assez grand nombre, présentaient une forme sphérique ou ellipsoïdale aplatie, très régulière, et paraissait d'une homogénéité parfaite; on les mettait de côté et on rejetait les autres.

Les sphérules de forme régulière ont fourni du diamant noir et du diamant transparent, en cristaux très petits, il fallait s'y attendre, mais d'une régularité parfaite.

M. Moissan a fait une autre expérience consistant à laisser tomber au fond d'un puits des sphères de fer en fusion saturé de carbone s'échappant d'un four électrique, et reçu dans une couche d'eau et finalement du mercure; cette préparation n'a pas donné de bons résultats.

Expériences faites dans des blocs métalliques. — Dans un cylindre de fer

de 0,18 m. de longueur et de 0,14 m., on fore un trou de 3 centimètres de diamètre et de 0,12 m. de profondeur.

Dans ce trou, on pouvait introduire, à frottement doux une tige de même métal, bien dressée.

Cet appareil était placé dans un baquet d'eau froide; 400 grammes de fer saturé de carbone et porté à 3 000°, étaient coulés dans le bloc métallique, dont on fermait l'ouverture au moyen de la tige.

On obtenait ainsi un bon rendement, supérieur à celui du métal grenailé; on trouvait en même temps que le diamant, du graphite en cristaux trapus de densité 2,35.

Avec un bloc en cuivre, on augmente encore la vitesse de refroidissement; le rendement n'est pas plus élevé mais les diamants obtenus sont plus transparents.

Gaine de feu. — M. Moissan a essayé la reproduction du diamant en se servant du *phénomène de caléfaction* qu'on observe lorsqu'on fait arriver dans un électrolyte dissous, le carbonate de soude par exemple, un courant de trop grande densité aux électrodes; l'une d'elles étant formée d'un tube de fer, l'autre d'une baguette de charbon, on obtenait des gouttes de métal liquide, qui étaient de formes irrégulières, incomplètement saturées de carbone et ne renfermant pas trace de diamant.

Essai de solubilité du carbone dans le bismuth. — Ce métal a la propriété, comme la fonte, mais à un plus haut degré, d'augmenter le volume en passant de l'état liquide à l'état solide; on a songé à l'appliquer à la préparation du diamant; mais il n'a donné que des résultats négatifs.

Refroidissement brusque de l'argent. — L'argent possède la propriété, lorsqu'il est saturé de carbone, de se dilater en se solidifiant. Par un refroidissement brusque on obtient bien un diamant noir ou carbon mais pas de diamant transparent.

Ce carbone se présente sous l'aspect grenu, ou sur l'aspect de plaques pointillées, ou encore en masses à cassures conchoïdes à aspect pur et gras, d'une densité variant entre 2,5 et 3,5.

Combustion des diamants de synthèse.

Cette expérience était très délicate, étant données les faibles quantités de matières à brûler et de gaz carbonique recueilli. M. Moissan y est arrivé cependant et a trouvé des résultats très concordants.

Combustion des diamants noirs de synthèse. — En faisant brûler 6 milligrammes de diamants noirs, on recueillait 23 milligrammes d'acide carbonique, au lieu de 22 milligrammes qu'on devait avoir théoriquement.

Cette matière, qui ne laissait du reste que des traces de cendres répond donc bien à la propriété fondamentale du carbone qui est de donner 3,666 gr. d'acide carbonique pour 1 gramme de carbone.

Combustion des diamants transparents. — Une quantité de 13 milli-

grammes de ce diamant a donné en brûlant 49,6 mgr. d'acide carbonique au lieu de 47,6 mgr. que réclamait la théorie ; une autre expérience, dans laquelle on faisait brûler 5,7 mgr. de diamants transparents, a fourni 20,5 mgr. d'acide carbonique au lieu des 20,9 mgr. théoriques.

En *résumé*, ces résultats très concordants établissent que les fragments noirs et transparents d'une densité de 3,5, obtenus par M. Moissan, sont bien formés de carbone pur.

CHAPITRE VIII

ÉLECTRO-THERMIE (*suite.*)

COMBINAISONS DES MÉTAUX AVEC LES MÉTALLOIDES

La *chimie* nous avait fait connaître plus particulièrement les composés halogéniques des métaux, les oxydes et en général les corps qui s'obtiennent par *voie humide* ; le *four électrique*, en facilitant les recherches par *voie sèche*, et la réalisation de températures élevées, a donné naissance à de nouvelles catégories de composés dont il est difficile de fixer le nombre, qu'on peut prévoir très grand ; nous décrirons ici les principaux d'entre eux.

FAMILLE DU CARBONE

CARBURES MÉTALLIQUES

HISTORIQUE

L'existence des carbures métalliques fut reconnue, en 1836, par Edmond Davy.

C'est en cherchant à produire le potassium métallique, par la dissociation du carbonate de potassium à une haute température, que ce savant obtint, comme sous-produit, une petite quantité d'une poudre noirâtre qui n'était pas du potassium, mais un composé mal défini renfermant du potassium et du carbone.

Edmond Davy reconnut que ce produit se décomposait au contact de l'eau, et donnait naissance à un carbure d'hydrogène ; on trouva plus tard que ce carbure était de l'acétylène.

En 1861, Vöhler obtint du carbure de calcium en chauffant au rouge blanc un mélange de chaux, de zinc et de carbone ; il fit la même observation qu'Edmond Davy, et obtint de l'acétylène en mettant ce carbure en présence de l'eau.

Berthelot obtint, en 1866, du carbure de sodium, ou acétylure de sodium, en chauffant le sodium métallique dans une atmosphère d'acétylène.

Mis en présence de l'eau, ce corps se décompose et dégage de l'acétylène.

En 1892, Maquenne produisit du carbure de baryum, en distillant l'amalgame de baryum à 20 p. 100 dans un courant d'hydrogène pur et sec, en présence du charbon en poudre ; dans le cours de la même année, ce savant en obtint plus simplement, en chauffant en vase clos un mélange de 26,5 gr.

de carbonate de baryte, 10,5 gr. de magnésium, 4 grammes de charbon de bois.

M. Maquenne reconnut que ce carbure, comme les carbures de potassium, sodium, baryum, mis en présence de l'eau, dégagait de l'acétylène, et fit ressortir l'importance de ce mode de préparation de l'acétylène¹.

La même année, Travers en Amérique, réussit à produire le carbure de calcium, en chauffant un mélange de sodium, de chlorure de calcium et du charbon de cornue pulvérisé.

Le composé qu'il obtint ne contenait guère que 16 p 100 de carbure de calcium.

Enfin M. Moissan annonça, dans une communication à l'Académie des sciences, le 21 décembre 1892, qu'il avait réussi à produire au four électrique un *carbure de calcium* liquide au rouge, et facile à produire.

Le carbure de calcium avait déjà été préparé au four électrique en 1880 par Borchers; mais le produit obtenu par ce savant était mal défini; la même observation s'applique au carbure de calcium que Willson réussit à réparer au four électrique.

Certainement ces physiciens entrevirent, comme les autres électro-métallurgistes, les avantages qu'on pouvait retirer des hautes températures de l'arc dans leur application à la réduction des oxydes reconnus jusque-là comme réfractaires; ils firent mieux que d'en avoir l'intuition; ils créèrent un outillage robuste (c'est leur principal mérite), entreprirent des expériences, s'approchèrent de la solution du problème, mais ne le réalisèrent pas complètement.

M. Moissan, au contraire fixa rigoureusement les conditions dans lesquelles doit se produire la réaction au four électrique, pour produire des carbures métalliques, conditions qui se rapportent aux proportions d'oxyde et de carbone mis en présence et à la température de l'expérience, qu'il estima devoir être égale à 3000° dans la préparation du carbure de calcium.

Il n'imagina pas une méthode nouvelle d'investigation comme l'ont dit à tort certains auteurs; les principes, sur lesquels il appuya ses expériences étaient connus et avaient été déjà appliqués, mais il en fit une application plus judicieuse que ses devanciers.

M. Bullier qui avait assisté M. Maquenne dans ses expériences, et fut plus tard le collaborateur de M. Moissan, prévint les avantages qu'on pourrait tirer de l'emploi du four électrique dans la production industrielle des carbures métalliques; il se rendit rapidement compte de l'intérêt que présentait, pour l'industrie, le carbure de calcium pur préparé par M. Moissan, et prit un brevet sur le nouveau procédé de fabrication du carbure de calcium et sur l'application de ce produit à la préparation de l'acétylène.

M. T.-L. Willson prit des brevets analogues en Amérique.

RECHERCHES DE M. MOISSAN

M. Moissan avait remarqué, dès le début de ses recherches sur le four électrique, que lorsque les électrodes étaient au contact de la chaux en fusion,

¹ *Comptes rendus*, 15 février et 17 octobre 1892.

il se formait un composé de couleur foncée, à cassure cristalline, qui était une combinaison de calcium et de carbone.

Il rendit compte de cette observation dans une note présentée à l'Académie des sciences, le 12 décembre 1892, en ces termes :

Si la température atteint 3 000°, la matière même du four, la chaux vive fond et coule comme de l'eau. A cette température, le charbon réduit avec rapidité l'oxyde de calcium, et le métal se dégage en abondance ; il s'unit avec facilité au charbon des électrodes pour former un carbure de calcium liquide au rouge, qu'il est facile de recueillir.

Poursuivant ses études, M. Moissan présentait à l'Académie des sciences une nouvelle note sur le carbure de calcium, le 5 mars 1894, et une autre note sur les carbures de baryum et de strontium le 19 mars 1894. Dans ce travail, il démontrait qu'à la température du four électrique, il ne pouvait exister qu'un seul composé de carbone et du calcium, que ce composé était cristallisé ; il en établissait la formule par des analyses et dans la suite, en étudiant les propriétés, il faisait voir que ce corps décomposait l'eau froide, en dégageant du gaz acétylène pur, point de départ de l'industrie de l'acétylène.

Après les carbures alcalino-terreux, M. Moissan réussit à préparer le carbure de lithium ; les carbures des métaux de la cérie : yttrium, cerium, lanthane, thorium ; des métaux de la famille du fer : manganèse, uranium, aluminium, glucinium ; les carbures du molybdène, tungstène, etc.

Dans tous les cas, il obtenait des carbures cristallisés et de composition bien définie ; mais pour cela, une des principales conditions de réussite était les hautes températures auxquelles il opérait ; températures voisines de 3 500°, qu'on peut atteindre facilement au four électrique.

Ces résultats sont aussi intéressants par les applications industrielles qu'on peut en faire, qu'au point de vue de leur contribution à une nouvelle base de classification des corps simples.

Les carbures qui avaient toujours été regardés comme des composés mal définis possèdent au contraire des propriétés si tranchées qu'elles apportent un puissant appui à la classification des éléments par groupes naturels.

En particulier, la propriété de décomposer l'eau à froid, en fournissant du gaz acétylène absolument pur, caractérise les métaux voisins comme le calcium, le baryum et le strontium ; les carbures des métaux de la cérie donnent au contact de l'eau non plus de l'acétylène pur, mais un mélange d'éthylène et de méthane et parfois d'hydrogène avec cette remarque que la proportion de méthane va en augmentant de l'yttrium ou thorium ; le tableau XXIII indique bien cette progression.

Avec le carbure de manganèse on recueille un gaz dont les proportions d'hydrogène et de méthane sont à peu près égales ; le gaz produit par l'uranium au contact de l'eau est du méthane renfermant 20 p. 100 de différents gaz constitués en grande partie d'hydrogène (14 p. 100) ; enfin les carbures d'aluminium et de glucinium fournissent, au contact de l'eau, du méthane pur.

Le tableau XXIII donne également les constantes du courant appliqué par M. Moissan, au début de ses recherches, à la préparation de ces différents carbures.

TABLEAU XXIII. — Carbures métalliques.

CARBURES	FORMULES	DENSITÉ à 18°.	GAZ PRODUITS par l'attaque de l'eau.	COURANT ÉLECTRIQUE		
				Intensité.	Force électromotrice.	Temps.
				Ampères.	Volts.	Minutes.
Lithium. . .	C ² Li	1,65	Acétylène pur. . .	350	50	12
Calcium . . .	C ² Ca	2,22		950	50	4
Strontium. . .	C ² Sr	3,19		350	70	15
Baryum. . .	C ² Ba	3,75		350	70	20
Yttrium. . .	C ² Y	4,13	Acétylène . 71,75 Éthylène. . 4,75 Hydrogène. 4,75 Méthane. . 18,75	900	50	6
Cérium. . .	C ² Ce	5,23	Acétylène . 76 Éthylène. . 4 Méthane. . 20	300 900	60 50	10 3
Lanthane. . .	C ² La	5,02	Acétylène . 71 Éthylène. . 1,50 Méthane. . 27,50	358	56	12
Thorium . . .	C ² Th	8,96	Acétylène . 47,75 Éthylène. . 5,75 Hydrogène. 17 Méthane. . 29,50	900	50	4
Manganèse .	CMn ³	6,89	Hydrogène. 49 Méthane. . 51	250 900	50 50	5 Instantané
Uranium . . .	C ³ Ur ²	11,28	Acétylène . 0,50 Éthylène. . 6 Hydrogène. 14,25 Méthane. . 79,25	900	50	10
Aluminium .	C ³ Al ⁴	2,36	Méthane pur. . .	300	65	6
Glucinium. .	CGl ²	1,9	— — . . .	950	45	10

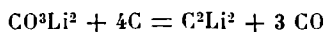
Nous n'avons pas de données rigoureuses sur les poids des matières traitées ; nous pouvons dire seulement qu'il était d'environ 100 grammes pour les courants de 300 ampères environ ; en particulier, le poids du mélange d'oxyde d'uranium et de charbon correspondant aux constantes électriques du tableau est de 800 grammes.

Il ne faut pas oublier que ces chiffres sont ceux d'expériences effectuées en petit ; avec des appareils industriels on obtient un rendement incomparablement meilleur.

Nous dirons quelques mots touchant la préparation de ces carbures et leurs propriétés autres que celles données dans le tableau.

Carbure de lithium.

PRÉPARATION. — On chauffe au four électrique, un mélange de charbon et de carbonate de lithium, dans les proportions de la formule :



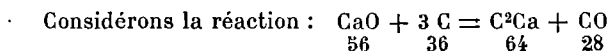
d'après laquelle les proportions des matières traitées devraient être $\text{CaO} = 56$ grammes pour $3\text{C} = 36$ grammes, ou en doublant 112 grammes de chaux pour 72 grammes de charbon.

En pratique, la proportion de chaux est un peu plus élevée que celle indiquée par le calcul, car, ainsi que l'a expliqué M. Moissan, une des conditions du succès étant d'opérer avec une quantité de carbone juste suffisante pour la réaction, il faut tenir compte du carbone fourni par le creuset.

Dans un four de laboratoire, on arrive à produire avec les quantités de courant indiquées plus haut 600 grammes de carbure de calcium en une heure; ce qui correspond à une dépense d'énergie de 50 chevaux-heure environ par kilogramme de carbure de calcium produit; nous verrons que le rendement augmente considérablement dans les appareils industriels et qu'on arrive à ne dépenser que 8 chevaux-heure électriques par kilogramme de carbure; c'est-à-dire, un cheval-journée électrique produit 3 kilogrammes de carbure.

M. Gin a établi que théoriquement le kilogramme de carbure de calcium pouvait se produire avec une dépense d'énergie équivalente à 5,3 chevaux électriques heure; à 6,0 en tenant compte de certaines pertes inévitables, même avec l'appareil le mieux compris.

Admettons avec M. Gin que la réduction de l'oxyde de calcium par le carbone s'opère à 3300°; la quantité de chaleur qu'il faut fournir au four pour produire cette réaction comprend cinq termes dont trois positifs, correspondant à des absorptions de chaleur et deux termes négatifs à des dégagements de chaleur.



et calculons les quantités de chaleur absorbées et dégagées, correspondant à la formation d'une molécule de $\text{C}^2\text{Ca} = 64$ grammes, on trouve :

CHALEURS ABSORBÉES.	gr. calories.
1° Elévation de température de 56 gr. de CaO à 3300° . .	+ 43
2° Elévation de température de 36 gr. de carbone, 3C, à 3000°	+ 53,94
3° Décomposition de 36 gr. de CaO.	+ 145
	+ 241,94

CHALEURS DÉGAGÉES	
1° Formation de 64 gr. de C^2Ca	— 3,9 gr. calories.
2° Formation de 28 gr. de CO	— 26,1 —
	— 30,0 gr. calories.

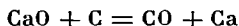
En faisant la différence, on trouve finalement qu'une molécule de C^2Ca absorbe pour se former $241,9 - 30 = 211,9$ grandes calories.

Dès lors pour produire 1 kilogramme de carbure de calcium, il faudra fournir au four $\frac{211,9}{0,064} = 3\,311$ grandes calories.

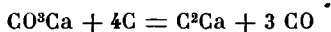
Or, nous savons que 1 cheval-heure est équivalent à 270 000 kilogrammètres ou $\frac{270\,000}{427} = 630$ grandes calories.

La dépense d'énergie électrique pour obtenir un kilogramme de C^2Ca est par suite équivalente à $\frac{3311}{630} = 5,25$ chevaux-heure.

M. Moissan a reconnu que si l'on emploie un excès de chaux, il se fait surtout du calcium métallique; on le démontre en disposant ainsi l'expérience : dans la cavité du four électrique en chaux vive, on a placé un mélange d'oxyde de calcium et de charbon dans les proportions indiquées par l'équation suivante :



Le carbonate de chaux peut être substitué à la chaux dans ce mélange, mais ce procédé est moins avantageux à cause du volume des substances employées ; il vient



Si au lieu d'employer de la chaux pure, on se sert de chaux contenant des sulfates, des phosphates ou de la silice, ces composés, sont réduits à la température du four, et le carbure de calcium résultant contient des impuretés dont une partie se trouve dans l'acétylène.

Les dosages du carbone et du calcium, dans le composé cristallisé ont donné les chiffres suivants :

	I	II	III	IV	Théorie pour C^2Ca
Calcium.	62,7	62,1	61,7	62,0	62,5
Carbone.	37,3	37,8	—	—	37,5

Le carbure de calcium se clive avec facilité ; les cristaux qui peuvent se détacher ont un aspect mordoré, sont opaques et brillants.

Carbure de strontium. — On obtient le carbure de strontium dans les mêmes conditions que le précédent, en chauffant au four électrique le mélange de 120 grammes de strontium et de 30 grammes de charbon de sucre ou de 150 grammes de carbonate de strontium et 50 grammes de charbon de sucre :

	I	II	Théorie pour C^2Sr
Strontium.	77,96	78,22	78,47
Carbone.	21,55	21,41	21,52

Carbure de baryum. — On chauffe au four électrique un mélange intime formé de 50 grammes de baryte anhydre, et de 30 grammes de charbon de sucre. Composition :

	I	II	Théorie pour C^2Ba
Baryum	85,30	85,40	85
Carbone.	15,10	14,87	15

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — *Action sur l'eau.* — Les carbures alcalino-terreux attaquent l'eau à froid en produisant un hydrate, et en dégageant de l'acétylène pur suivant la réaction générale : $C^2M + 2H^2O = C^2H^2 + MO^2H^2$.

Les quantités d'acétylène que peuvent produire théoriquement 1 *kilogramme* de chacun de ces carbures sont ; $C^2Ca = 348$ litres ; $C^2Sr = 200$ litres ; $C^2Ba = 138$ litres.

Action du chlore, du brome et de l'iode. — Aucune attaque à froid ; combustion avec incandescence aux températures :

	TEMPÉRATURES D'INCANDESCENCE DANS		
	Le chlore sec.	Les vapeurs de bronze.	Les vapeurs d'iode.
Carbure de calcium.	245°	350°	305°
Carbure de strontium.	197°	174°	182°
Carbure de baryum.	140°	130°	122°

Action des autres métalloïdes. — L'action de l'oxygène est très énergique ; le soufre brûle les carbures de calcium et de strontium à 500° et le carbure de baryum à une température un peu supérieure au point de fusion du soufre ; le fluor les attaque tous les trois avec incandescence en formant un fluorure du métal correspondant et du fluorure de carbone.

L'azote pur et sec ne réagit sur aucun d'eux, même à 1 200° ; la vapeur de phosphore les attaque en formant des phosphures ; la vapeur d'arsenic réagit avec un grand dégagement de chaleur sur le carbure de calcium, en produisant un arsénure de calcium, la réaction est moins vive sur les deux autres, mais nécessite une température plus élevée.

Le silicium et le bore même à 1 000° n'agissent pas sur les carbures alcalino-terreux.

Les acides étendus les attaquent en produisant de l'acétylène.

Avec l'acide sulfurique fumant, il se produit un dégagement assez lent et le gaz paraît s'absorber en grande partie ; il n'y a pas de réaction à froid avec l'acide nitrique fumant, et l'attaque est à peine sensible à l'ébullition. Le carbone se dissout dans le carbure de calcium en fusion.

Actions des métaux. — Le carbure de calcium ne réagit pas sur la plupart des métaux ; il n'est pas décomposable par le sodium et le magnésium, à la température de ramollissement du verre ; avec le fer, à haute température, il fournit un alliage carburé de fer et de calcium.

L'étain n'a pas d'action au rouge ; à cette température l'antimoine fournit un alliage cristallin contenant du calcium.

Carbures d'yttrium et de thorium.

L'étude de ces carbures a été effectuée par M. Moissan en collaboration avec M. Etard.

CARBURE D'YTTRIUM C²Y. — *Préparation.* — Formé au four électrique, avec un courant de 900 ampères, 50 volts, agissant pendant cinq à six minutes sur un mélange intime d'yttria en poudre très fine et de charbon de sucre, placé dans un cylindre de charbon fermé à l'une des extrémités.

Pendant la réduction, il se dégage des vapeurs métalliques qui brûlent à l'orifice du tube avec une flamme blanche teintée de pourpre :

	I	II	Théorie pour C ² Y
Yttrium.	78,5	78,72	78,76
Carbone	21,4	21,55	21,23

Propriétés. — Lingots bien fondus, friables à cassure cristalline très nette. Le fluor l'attaque à froid ; il brûle au-dessous du rouge sombre, avec incandescence, dans le chlore, le brome et l'iode.

Il brûle également dans l'oxygène, ainsi que dans les vapeurs de soufre et de sélénium.

Les acides concentrés l'attaquent difficilement.

L'eau le décompose en donnant un gaz renfermant 72 p. 100 environ d'acétylène, 19 p. 100 de méthane, 5 p. 100 d'éthylène, 5 p. 100 d'hydrogène.

CARBURE DE THORIUM. C²Th. — *Préparation.* — Troost avait obtenu au four électrique une fonte de thorium se rapprochant de la formule C²Th.

Pour obtenir du carbure de thorium cristallisé, MM. Moissan et Etard, ont chauffé au four électrique un mélange de 72 grammes de thorine et 6 grammes de charbon, avec un courant de 900 ampères, 50 volts agissant pendant quatre minutes.

L'analyse donne :

	I	II	Théorie pour C ² Th
Thorium.	89,70	89,53	90,62
Carbone.	10,30	10,47	9,37

Propriétés. — Matière homogène bien fondue, à cassure cristalline, se clivant avec facilité.

L'action des métalloïdes est sensiblement la même sur ce composé que sur le carbure d'yttrium.

L'hydrogène sulfuré, le décompose au rouge lentement et sans incandescence.

Chauffé dans le gaz ammoniac vers 500°, il se dégage de l'hydrogène et le résidu, repris par la potasse fondue, fournit des vapeurs ammoniacales, signe qu'il s'était formé de l'azoture de thorium.

La potasse, le chlorate et l'azotate de potassium en fusion décomposent ce carbure avec incandescence.

L'attaque par l'eau donne un gaz renfermant : acétylène, 47,75 ; méthane, 29,50 ; hydrogène, 17 ; éthylène, 5,75.

Carbures de cérium et de lanthane.

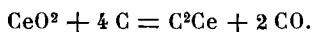
Peu après les expériences de M. Moissan, Otto Petterson avait préparé, au four électrique, les carbures de lanthane, yttrium, erbium et holmium, mais n'avait donné aucune indication sur la nature des gaz que dégage l'action de l'eau.

C'est sur ce point particulier qu'ont porté les expériences de M. Moissan sur le cérium et sur le lanthane, en même temps que sur l'yttrium et le thorium.

Les carbures de cérium et de lanthane sont voisins des carbures précédents particulièrement du carbure d'yttrium par la nature et les proportions des gaz qu'ils dégagent, en attaquant l'eau.

CARBURE DE CÉRIUM. C²Ce. — *Préparation.* — On fait un mélange intime de bioxyde de cérium CeO², et de charbon de sucre aux proportions : bioxyde

de cérium, 192 parties ; charbon de sucre, 48 parties, qui correspondent à l'équation :



On le chauffe au four électrique ; la réduction s'opère à une température relativement basse ; 100 grammes d'oxyde de cérium, sont réduits en dix minutes, par un courant de 300 ampères et 60 volts ; pour 600 grammes de matières il faut un courant de 900 ampères et 50 volts, agissant pendant trois minutes.

Composition :

	I.	II	III	Théorie pour C ² Ce
Cérium.	86,46	85,99	83,37	85,45
Carbone.	14,90	14,81	—	14,55

Propriétés. — Culot homogène à cassure cristalline.

Le fluor n'attaque pas ce carbure à froid ; en élevant la température, il se produit une vive incandescence, avec dégagement d'un fluorure blanc volatil.

Le chlore l'attaque à 230° ; le brome et l'iode à des températures plus élevées.

Il brûle dans l'oxygène au rouge ; l'azote et le phosphore sont sans action sur le carbure, à la température de ramollissement du verre.

Le carbone se dissout dans le carbure de cérium en fusion et cristallise dans la masse sous forme de graphite.

A 600°, l'ammoniaque ne produit pas d'azoture.

Les oxydants, la potasse et le carbonate de potassium agissent énergiquement sur le carbure de cérium.

Au contact de l'eau, il dégage un gaz, renfermant 74 parties d'acétylène ; 4 parties d'éthylène ; 20 parties de méthane.

CARBURE DE LANTHANE C²La. — *Préparation.* — On réduit facilement au four électrique, un mélange d'oxyde de lanthane ; finement pulvérisé, 100 parties ; charbon de sucre, 80 ; avec un courant de 358 ampères, 56 volts.

Composition :

	I	II	Théorie pour C ² La
Lanthane	85,42	85,80	85,23
Carbone.	14,59	14,07	14,77

Propriétés. — Lingot homogène, bien fondu, à cassure cristalline de couleur moins foncée que le carbure de cérium.

Densité 5,02 à 20°. Le fluor n'attaque pas le carbure de lanthane, à la température ordinaire ; en chauffant, il se produit une vive incandescence avec formation de fluorure.

Le chlore l'attaque à 250° ; le brome et l'iode à 255° ; il brûle dans l'oxygène plus facilement que le carbure de cérium ; le soufre agit avec difficulté sur lui ; l'élénium produit une action plus énergique.

L'azote et le phosphore ne paraissent pas réagir à la température de 800° ; toutefois M. Moissan a observé que le carbure de lanthane, qui a

été chauffé dans l'azote abandonne un peu d'ammoniaque par la potasse en fusion.

Le carbone se dissout dans ce carbure et par refroidissement, il se dépose sous forme de graphite.

Les acides l'attaquent facilement.

Son action sur l'eau donne un gaz formé d'acétylène, 71 p. 100; méthane, 27,50 p. 100; éthylène, 1,50 p. 100.

Carbure de manganèse.

MM. Troost et Hautefeuille dans le cours d'une étude sur les carbures de fer et de manganèse, avaient fait mention d'un carbure Mn^3C , préparé au four à vent; M. Moissan obtient le même composé au four électrique.

PRÉPARATION. — On chauffe un mélange de charbon de sucre et d'oxyde salin de manganèse Mn^3O^4 , dans les proportions: oxyde de manganèse, 200; charbon de sucre, 50; avec un courant de 350 ampères, 50 volts l'opération dure cinq minutes; elle est instantanée avec un courant de 900 ampères, 50 volts.

Composition :

	I	II	Théorie Mn^3C
Manganèse.	93,5	93,22	93,23
Carbone	6,5	6,78	6,77

PROPRIÉTÉS. — Densité 4,89 à 17°. Il se délite à l'air avec rapidité (Troost et Hautefeuille).

Le fluor et le chlore l'attaque à une température peu élevée.

Légerement chauffé, il brûle dans l'oxygène, ainsi que dans le protoxyde et dans le bioxyde d'azote.

Le gaz ammoniac réagit sur lui, en formant un azoture de manganèse; les acides étendus l'attaquent facilement.

La réaction du carbure sur l'eau est particulièrement intéressante; elle fournit un gaz composé, en parties égales d'hydrogène et de méthane: méthane, 51; hydrogène, 49.

Cette réaction peut se formuler :



M. Moissan l'a constaté, en mesurant les gaz dégagés et en pesant le carbure mis en expérience.

Carbure d'uranium.

PRÉPARATION. — L'oxyde vert d'uranium, est mélangé avec du charbon de sucre, dans les proportions: oxyde d'uranium, 500 grammes; charbon de sucre, 60 grammes.

On dispose environ 800 grammes de ce mélange, dans un creuset de charbon et l'on chauffe pendant huit à dix minutes, avec un courant de 900 ampères, 50 volts; l'opération dure huit à dix minutes.

L'analyse donne :

	I	II	III	Théorie C ³ U ³
Carbone combiné	7,6	7,5	6,9	6,97
Uranium	92,4	92,5	93,1	93,02

en prenant Ur = 240.

PROPRIÉTÉS. — Densité à 18°, 11, 28. Se présente sous forme de fragments denses, d'aspect métallique, à cassure cristalline rappelant la couleur du bismuth.

Le fluor à froid, n'a pas d'action sur lui ; chauffé, il brûle dans ce gaz avec un vif éclat.

Le chlore l'attaque à 350° avec incandescence ; le brome réagit à 390°, et l'iode au-dessous du rouge.

Il brûle dans l'oxygène à 370°, dans la vapeur de soufre à la température de fusion de verre ; le sélénium réagit à une température plus basse.

L'azote l'attaque à 1100°, mais la transformation en azoture n'est pas complète.

Les acides étendus l'attaquent lentement à froid.

Les acides concentrés, sauf l'acide nitrique, n'agissent que difficilement à froid, mais le décomposent rapidement à chaud.

Au contact de l'eau, il se transforme en oxyde d'uranium, avec dégagement d'un gaz renfermant : éthylène, 6 ; acétylène, 0,50 ; hydrogène, 14,25 ; méthane, 79,25 parties.

Carbure d'aluminium C³Al⁴.

PRÉPARATION. — Des nacelles de charbon assez épaisses, remplies d'aluminium, sont placées dans le tube de charbon d'un four électrique Moissan, chaque nacelle recevant environ 15 à 20 grammes d'aluminium ; on chauffe pendant cinq à six minutes avec un courant de 300 ampères, 65 volts.

L'analyse a donné 74,7 à 75,7 p. 100 d'aluminium pour 24,2 à 24,8 p. 100 de carbone ; théoriquement on devait trouver 24,6 p. 100. Si l'on se reporte à la formule du carbure C³Al⁴.

PROPRIÉTÉS. — Densité 2,36. Beaux cristaux jaunes, transparents.

Le chlore l'attaque au rouge sombre ; le brome réagit sur lui à 700° ; l'iode n'a aucune action, même au rouge vif.

L'oxygène, au rouge sombre, n'attaque le carbure que superficiellement, l'alumine qui se forme au début, recouvrant le carbure d'une gaine protectrice.

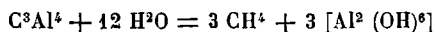
Le soufre l'attaque à la même température, avec un grand dégagement de chaleur, en formant du sulfure d'aluminium et du sulfure de carbone.

L'azote et le phosphore sont sans action au rouge sombre.

Certains oxydants, la potasse en fusion, l'attaquent énergiquement ; les carbonates alcalins, au rouge vif sont sans action sur lui.

La réaction la plus intéressante du carbure d'aluminium, est la décompo-

sition lente de l'eau, avec formation de méthane CH_4 pur d'après la réaction.



Carbure de molybdène CMo^2 .

Nous avons vu que M. Moissan est parvenu à produire du molybdène, en chauffant au four électrique un mélange d'oxyde molybdique MoO_3 et de carbone, pendant 5 à 6 minutes, avec un courant de 800 ampères, 60 volts.

Il faut éviter de fondre complètement le métal, afin de laisser une couche solide au contact du creuset, qui serait vivement attaqué par le molybdène liquide.

Le métal obtenu dans ces conditions est complètement exempt de carbone ; si l'opération est prolongée pendant plus de 6 minutes, le molybdène réduit se liquéfie, ronge le creuset, se carbure et l'on obtient CMo^2 .

On peut aussi préparer directement ce carbure en traitant au four électrique avec un courant de 800 ampères, 50 volts, un mélange de 5 parties d'oxyde molybdique et 1 partie de charbon.

CARBURE DE TUNGSTÈNE (CW^2). — Ce carbure se prépare dans les mêmes conditions que le carbure de molybdène.

Carbures de néodyme, de praséodyme et de samarium.

A la suite de ses recherches sur les carbures de cérium et de lanthane, M. Moissan avait entrepris quelques essais sur la préparation des carbures de néodyme et de praséodyme.

Mais les sels, dont disposait ce savant au début de ces recherches n'ayant été suffisamment purs, rien ne fut publié sur ce sujet.

Depuis cette époque M. Demarçay a présenté à l'Académie un travail important sur cette question et a mis à la disposition de M. Moissan les oxydes qui ont servi à de nouvelles expériences.

D'autre part, MM. Chenal et Douillet lui ont offert une partie des beaux échantillons de sels purs de néodyme et de praséodyme qu'ils ont fait figurer à l'Exposition de 1900.

Dès lors, M. Moissan put poursuivre ses études, en voici les résultats :

PRÉPARATION DU CARBURE DE NÉODYME. — L'oxyde de néodyme dont on est parti possédait la couleur mauve indiquée par M. Demarçay. Il répondait à la formule $\text{Ne}^2 \text{O}^3$. On a préparé un mélange intime de cet oxyde et de charbon de sucre, dans les proportions suivantes : oxyde, 250 grammes ; carbone, 26 grammes. Ce mélange est additionné d'essence de térébenthine en quantité aussi faible que possible et comprimé sous pression en forme de petits cylindres. Ces derniers sont légèrement calcinés, dans un creuset de porcelaine, au four Perrot, jusqu'à ce qu'ils ne dégagent plus de gaz combustibles. Le produit, encore chaud, est enfermé dans des flacons bouchés à l'émeri et doit être conservé à l'abri de toute humidité. Ce mélange

est placé dans le creuset d'un four électrique, et chauffé pendant quatre minutes, au moyen d'un courant de 900 ampères sous 50 volts. Après l'opération, on trouve dans le creuset, une masse fondue qui, le plus souvent, se détache avec une grande facilité. Dans ce cas, elle est constituée par du carbure de néodyme à peu près pur. Si la chauffe dure trop longtemps, le carbure de néodyme attaque le creuset, dissout des quantités variables de carbone et adhère à la paroi.

PRÉPARATION DU CARBURE DE PRASÉODYME. — L'oxyde employé était d'une couleur brune et répondait à la formule Pr O_2 . Le mélange de cet oxyde et de charbon du sucre a été préparé, ainsi qu'il a été dit précédemment, dans les proportions de : oxyde, 250 grammes, et carbone, 32 grammes. La durée de la chauffe a été la même, et le produit diffère peu comme aspect, du carbure de néodyme.

PROPRIÉTÉS. — M. Moissan a étudié avec détails plusieurs réactions de ces nouveaux carbures sur les corps simples et composés, afin d'apporter quelques données nouvelles à l'étude de ces terres rares.

Le carbure de néodyme se présente, au microscope, en lamelles hexagonales, de couleur jaune un peu plus foncée que celle du carbure d'aluminium. Sa densité est voisine de 5,15. Le carbure de praséodyme a une couleur identique; il possède aussi une apparence cristalline. Sa densité a été trouvée égale à 5,10.

Ces deux carbures sont irréductibles par l'hydrogène à la température du rouge.

Avec le fluor, il ne se produit pas de réaction sensible à la température ordinaire, mais si l'on chauffe légèrement le carbure, une incandescence très vive se manifeste et la réaction se continue dans un courant de fluor.

Les fluorures obtenus sont insolubles dans l'eau; le fluorure de néodyme est blanc verdâtre et le fluorure de praséodyme d'un jaune de soufre.

La chaleur de la réaction n'est pas suffisante pour les fondre, et ils ne sont pas facilement volatils.

Dans un courant de gaz chlore, ces carbures ne donnent pas de réaction à froid, mais chauffés au-dessus du rouge sombre, ils deviennent incandescents, et produisent des chlorures anhydres solubles dans l'eau avec un notable dégagement de chaleur.

Le brome réagit comme le chlore.

Si l'on chauffe ces carbures vers 400°, dans un rapide courant d'oxygène, il se produit une belle incandescence, et l'oxydation du carbure est complète.

Avec le carbure de néodyme, il reste un oxyde de couleur mauve.

Le carbure de praséodyme laisse un oxyde noir; M. Moissan a utilisé cette réaction pour le dosage du carbone.

Le soufre réagit à sa température d'ébullition, mais lentement.

Les sulfures produits sont décomposés par les acides étendus; ils sont attaqués assez rapidement par l'eau bouillante et très faiblement par l'eau froide.

A la température d'ébullition du soufre, l'action de ce métalloïde n'est jamais totale; il est nécessaire de chauffer jusqu'à 1000° pour avoir une réaction complète.

A 1200°, l'azote réagit sur ces deux carbures, mais la transformation n'est que superficielle et la quantité d'azoture formée est très faible. Cependant, le résidu jeté dans l'eau fournit d'une façon bien nette de l'ammoniaque.

On verra plus loin que d'autres expériences prouvent bien l'existence des azotures de néodyme et de praséodyme.

Ainsi qu'on l'a fait remarquer à propos de la préparation, le carbone se dissout rapidement dans les carbures de néodyme et praséodyme fondus. Au moment du refroidissement, le graphite cristallise alors dans la masse, et l'on peut obtenir ainsi des carbures présentant une cassure d'un gris métallique rappelant la couleur de la plombagine.

Au contact de l'eau, la décomposition de ces carbures est aussi rapide que celle des carbures de cérium, de lantane et d'yttrium. Il se produit un abondant dégagement gazeux, et il reste un oxyde hydraté. Cet hydrate est blanc verdâtre avec le carbure de néodyme et violacé avec le carbure de praséodyme. Il se forme en outre une certaine quantité de carbures d'hydrogène liquides et solides.

Le mélange gazeux, analysé par le procédé que nous avons décrit précédemment, est formé surtout de gaz acétylène, d'une petite quantité d'éthylène, ou plutôt de carbures éthyléniques, et enfin de carbures forméniques.

Décomposition par l'eau du carbure de néodyme.

	I	II	III	IV
Acétylène.	66,22	65,42	65,80	67,20
Carbures éthyléniques	6,34	5,92	6,90	5,95
Carbures forméniques.	27,44	28,66	27,30	26,85

Décomposition par l'eau du carbure de praséodyme.

	II	III
Acétylène	67,50	68,31
Carbures éthyléniques	2,50	3,57
Carbures forméniques.	30,00	28,12

Les solutions d'acide se comportent différemment vis-à-vis de ces deux carbures, suivant la quantité d'eau qu'elles renferment. L'acide nitrique monohydraté n'attaque pas ces carbures, tandis que l'acide étendu dégage des carbures d'hydrogène dont la composition peut être modifiée par suite de la propriété oxydante du corps réagissant.

De même l'acide sulfurique concentré et bouillant est réduite avec dégagement d'acide sulfureux, et l'acide étendu réagit par l'eau qu'il contient.

Le gaz acide chlorhydrique n'agit pas à froid sur ces deux carbures, mais au rouge sombre la réaction se fait avec incandescence. Le produit de cette décomposition est soluble dans l'eau et fournit une solution rose pour le carbure de néodyme et verte pour le carbure de praséodyme.

Les deux carbures sont attaqués au rouge sans incandescence par l'hydrogène sulfuré, avec formation de sulfure dont les propriétés sont iden-

tiques à celles que M. Moissan a indiquées à propos de la réaction du soufre sur les mêmes carbures.

Le gaz ammoniac réagit nettement à 1200° sur les carbures de néodyme et de praséodyme. Le premier a pris une teinte noire et le deuxième une coloration jaune. Le résidu, traité par l'eau, fournit des carbures d'hydrogène et un abondant dégagement de gaz ammoniac. Il existe donc bien des azotures de ces métaux.

Analyse. — Le carbure fondu a été traité par l'acide azotique étendu qui le dissout rapidement. Quand il renferme une petite quantité de graphite, on sépare ce dernier corps par filtration et l'on tient compte de son poids. Le nitrate est évaporé à sec et calciné. Du poids de l'oxyde obtenu on peut calculer la quantité de métal renfermé dans le carbure.

D'autres déterminations ont été faites en précipitant la solution renfermant peu d'acide nitrique par l'oxalate d'ammoniaque, puis en calcinant l'oxalate. Dans cet autre procédé, les chiffres étaient toujours un peu plus faibles.

Le carbone a été dosé sous forme d'acide carbonique par combustion directe dans un excès d'oxygène. Il est important que la combustion soit très active, afin qu'il ne reste pas une petite quantité de carbure non décomposé.

Cette méthode est encore celle qui a donné les meilleurs résultats, bien que les chiffres obtenus aient été un peu faibles¹ :

Carbure de néodyme.

	I	II	III	Théorie pour Ne C ² .
Néodyme p. 100.	84,24	85,73	85,90	85,68
Carbone.	14,08	14,27	13,37	14,32

Carbure de praséodyme.

	I	II	III	Théorie pour Pr C ² .
Praséodyme p. 100	84,60	85,10	84,91	85,41
Carbone.	14,40	13,79	14,29	14,58

Conclusions. — En résumé, les oxydes de néodyme et de praséodyme, chauffés en présence de charbon au four électrique fournissent des carbures cristallisés de formule C²Ne et C²Pr. Ces carbures décomposent l'eau à froid en produisant un mélange de carbures d'hydrogène et d'oxyde hydraté.

M. Moissan a démontré précédemment que les trois carbures alcalino-terreux ne fournissent, par leur décomposition par l'eau, que de l'acétylène; d'autre part, le carbure d'aluminium ne donne que du méthane. On sait aussi que le néodyme et le praséodyme appartiennent au groupe du cérium, groupe placé, d'après l'ensemble de ses propriétés, entre les métaux alcalino-terreux et l'aluminium. Il est assez curieux de remarquer que les carbures de néodyme et de praséodyme fournissent au contact de l'eau un mélange complexe d'hydrocarbures, riche surtout en acétylène et en méthane. De plus, M. Moissan a mentionné que la quantité d'acétylène donnée par ces différents carbures va en diminuant du cérium au néodyme

¹ M. Moissan a pris 143,6 pour poids atomique du néodyme et 140,5 pour le praséodyme.

et que le néodyme et le praséodyme, métaux assez voisins pour avoir été longtemps confondus sous le nom de *didyme*, fournissent avec l'eau un mélange de carbures d'hydrogène de composition très voisine

Enfin les carbures de cérium, de lanthane de néodyme répondent à la formule C²R.

CARBURE DE SAMORIUM. — Tout récemment préparé. (Voir l'*Appendice*, p. 555).

INDUSTRIE DU CARBURE DE CALCIUM

L'industrie du carbure de calcium a pris un grand développement dans ces dernières années; c'est dans la préparation de l'acétylène que ce carbure trouve sa principale application.

On peut voir dans l'appendice que presque tous les pays ont édifié des usines de carbure et que la production dans le monde entier atteint annuellement 256 244 tonnes métriques représentant une valeur de 96 millions de francs.

Plusieurs physiciens ont présenté des rapports sur l'industrie du carbure au Congrès international de chimie appliquée, tenu pendant l'Exposition de 1900: M. Gall, pour la France; M. Palmer, pour la Suède; M. Rossel, pour la Suisse; M. John A. Mathews, pour les Etats-Unis; enfin M. Gin, pour l'Autriche-Hongrie.

Le lecteur que cette question intéresse plus particulièrement trouvera ces rapports insérés *in extenso* dans le *Bulletin général du Congrès de chimie*; nous reproduisons seulement ici la note de M. Gin relative à l'usine de Méran en Autriche, étant donné son intérêt, et le résumé d'un travail de M. Moreau sur l'application d'une partie des puissances hydrauliques des Alpes, en Tarentaise, à la préparation du carbure de calcium par la Société des carbures métalliques.

Usines de la Société des carbures métalliques¹.

Les deux usines hydro-électriques installées depuis trois ou quatre ans par la Société des carbures métalliques, pour alimenter sa fabrique de carbure de calcium de Notre-Dame-de-Briançon (Savoie), représente deux types d'installation différents.

On sait que la Société des carbures métalliques, propriétaire des brevets L. M. Bullier occupe en France une situation prépondérante dans l'industrie du carbure de calcium.

USINE DE NOTRE-DAME-DE-BRIANÇON. — La première de ces deux usines est située à Notre-Dame-de-Briançon même, à côté de la fabrique de carbure de calcium.

Elle est alimentée par l'Eau-Rousse affluent de l'Isère, qui prend naissance à environ 2 300 mètres d'altitude, au pied d'un glacier de la montagne de Celier.

¹ Extrait de la *Revue générale d'acétylène*.

Barrage et prise d'eau. — Le barrage est constitué par un assez gros ouvrage en maçonnerie, formé de blocs de rochers naturels réunis au mortier de ciment.

La conduite d'aménée d'eau à chaque turbine est pourvue d'une vanne étanche et d'une vanne papillon.

Les turbines sont du type centrifuge (l'admission étant à l'intérieur de la roue), à axe horizontal et formée d'une seule roue en fonte calée en porte-à-faux à l'extrémité de l'arbre de l'alterneur.

L'eau est envoyée sur la roue de la turbine par deux distributeurs actionnés chacun à la main au moyen d'une vis et d'un volant.

Les turbines sont établies de façon à pouvoir fournir un travail de 700 chevaux à la vitesse de 600 tours par minute, sous une chute de 229 mètres.

Les distributeurs sont en acier, facilement réparables en cas d'usure, et présentent une courbure telle que la direction de la veine liquide est toujours la même, quelque soit le degré d'ouverture; cela a le grand avantage de conserver le même rendement mécanique à la turbine, quel que soit le travail qu'elle produise.

Tout l'ensemble, turbine et distributeurs, est enfermé dans une enveloppe en fonte et l'eau utilisée dans la turbine tombe directement dans le canal de fuite de l'usine, placé immédiatement au-dessous de la salle des machines.

Ces turbines ne possèdent pas de régulateur de vitesse.

Alternateurs. — Les alternateurs de 700 chevaux sont biphasés et doublés.

Ils peuvent ainsi alimenter sur chaque phase deux circuits qu'on peut mettre en série ou en parallèle.

Les induits sont fixes.

Les champs sont formés d'une partie fixe qui porte le fil inducteur et d'une partie mobile qui est formée par une masse de fer à six doubles pôles.

L'excitation des cinq alternateurs est faite en série par une seule excitatrice de 25 chevaux du type Thury. Celle-ci sert à l'éclairage et fournit le courant à divers petits moteurs.

Elle alimente en outre une batterie d'accumulateurs destinée à assurer l'excitation des alternateurs en cas de rupture accidentelle du circuit.

Une seconde dynamo à courant continu, de même puissance, sert de réserve à la première.

USINE DE RADJA. — Cette usine située à 12,5 km. de Notre-Dame-de-Briançon, est alimentée par le torrent de Belleville, qui sort du massif des glaciers de Péclet, à environ 3 000 mètres d'altitude.

Le torrent de Belleville est bien plus important que l'Eau-Rousse, son bassin étant beaucoup plus étendu et la surface de ses glaciers beaucoup plus grande.

Par suite de son caractère torrentueux, les ouvrages de prise d'eau ont dû être construits très solidement.

La hauteur de chute utilisable est de 360 mètres, la distance entre le barrage et l'usine, comptée le long du cours d'eau est d'environ 5 kilomètres. Il n'a pas été possible d'amener l'eau par une simple conduite métallique, comme dans l'installation de l'Eau-Rousse; il a fallu recourir aux dispositions habituelles.

L'ensemble de la canalisation se compose donc : d'un tunnel, aboutissant à un déversoir, puis d'un nouveau tunnel qui amène l'eau dans une chambre de mise de charge, d'un tuyau en ciment armé reliant celle-ci à une tour d'eau également en ciment armé et enfin d'une conduite métallique partant de la tour d'eau pour amener l'eau en pression aux turbines.

Barrage. — Le barrage se compose d'un gros ouvrage en maçonnerie en ciment dans lequel ont été employés de gros blocs de rocher pris sur place dans le lit de la rivière.

La prise d'eau établie, ainsi que le tunnel, pour recevoir quatre mètres cubes d'eau par seconde, se compose de deux larges canaux en forte maçonnerie, parallèles à la rivière et séparés seulement l'un de l'autre par un mur solide.

Le premier reçoit directement l'eau par une vanne placée dans le barrage et sert de première chambre de décantation. Les graviers qui s'y déposent peuvent être enlevés par des chasses d'eau que l'on produit en ouvrant une large vanne située à l'extrémité aval et communiquant avec la rivière.

Lorsque ce premier chenal est plein d'eau, celle-ci passant par le mur de séparation se déverse dans le deuxième qui est muni de tôles perforées horizontales faisant office de grilles, comme dans la prise d'eau de l'Eau-Rousse.

Le trop-plein, c'est-à-dire ce qui ne peut passer par les trous de la tôle, retourne à la rivière par-dessus l'autre paroi de ce second chenal.

L'eau, qui s'est écoulée au travers des grilles, tombe dans la chambre située sous ces dernières et de là trouve son écoulement naturel par le tunnel qui y correspond et qui en est séparé par une vanne.

On peut aussi régler la quantité d'eau qui arrive sur les grilles, soit par une des vannes du premier chenal, soit par la vanne qui est à la sortie du deuxième.

Canal. — L'ensemble du canal comportant les divers ouvrages mentionnés plus haut a une longueur de 4,6 km. de la prise d'eau se décomposant en 3,6 km. de tunnels à section de 4 mètres carrés et 1 000 mètres de tuyau circulaire en ciment armé de 1,7 m. de diamètre intérieur.

La tour d'eau dont la hauteur est de 6 mètres et le diamètre de 3,75 m. est placée là comme appareil de réglage du débit et comme soupape de sûreté du tuyau en ciment armé. En effet le niveau du déversoir placé en amont du canal en ciment armé, correspond à peu près au milieu de la hauteur de la tour; en régime de marche le conduit en ciment armé est donc sous la charge d'eau correspondante, soit environ deux mètres au centre du conduit; si, pour une raison ou pour une autre, le débit des turbines diminue, le niveau d'eau va s'élever dans la tour et par suite au déversoir; l'eau en excès va donc s'écouler par ce déversoir.

Conduites sous pression. — La canalisation qui part de la tour d'eau est formée actuellement de deux conduites métalliques de 700 mm. de diamètre et de 700 mètres environ de longueur. Elles sont branchées sur un collecteur muni de vannes qui permettront plus tard d'établir facilement les deux autres conduites prévues pour l'augmentation de l'usine. Elles sont formées de tôles d'acier dont l'épaisseur varie entre 6 mm., à la partie haute et 20 mm. à la partie inférieure où existe la pression de 362 mètres.

Toutes ces tôles sont rivées d'un bout à l'autre et les conduites sont supportées de distance en distance, tous les 8 mètres environ, par d'énormes piliers en maçonnerie.

Enfin à cause d'une disposition spéciale des turbines qui nécessite en cas d'accident leur arrêt brusque, on a placé à l'une des conduites métalliques pour éviter une surpression dangereuse, une soupape de sûreté du type ordinaire des soupapes de ce genre.

Les conduites métalliques aboutissent à leur partie inférieure à un collecteur parallèle au bâtiment des machines. C'est sur ce collecteur que viennent aboutir les prises d'alimentation des diverses turbines, munies chacune d'une vanne à tiroir étanche, permettant d'isoler la turbine.

Turbines. — Elles sont actuellement au nombre de cinq dont trois pour les alternateurs et deux pour les excitatrices. Chaque turbine est formée d'une seule roue de turbine à axe horizontal et de deux distributeurs placés à l'intérieur de la roue (type centrifuge).

Le réglage de l'eau s'effectue à la main par les distributeurs.

Les turbines sont établies pour donner une énergie de 2200 chevaux chacune à la vitesse de 180 tours pour deux des groupes électrogènes et 315 tours pour le troisième groupe électrogène.

En outre, les turbines à 180 tours sont munies d'un appareil de sûreté qui ferme automatiquement et en 20 secondes les distributeurs lorsque la vitesse atteint 200 tours.

Les petites turbines pour les excitatrices sont du même type et donnent chacun 150 chevaux à la vitesse de 700 tours. Elles sont pourvues d'un régulateur de vitesse (système Piccard et Pictet) qui permet de passer brusquement de la pleine charge à la charge à vide sans augmentation sensible de vitesse et sans obliger à aucune manœuvre.

Installation électrique. — Les alternateurs sont à courants alternatifs triphasés, à la tension de 15000 volts à leur vitesse de marche et excitation normale; leur fréquence est de 42 périodes par seconde.

Ce sont des machines à inducteur tournant et induit fixe. L'inducteur est formé de 28 bobines pour les machines à 180 tours et 16 pour les machines à 315 tours, recevant le courant d'excitation à 110 volts et 200 ampères environ par inducteur.

Ces trois alternateurs sont couplés en parallèles et le courant total est envoyé dans la ligne qui le conduit à l'usine de Notre-Dame-de-Briançon, distante de 12,5 km.

Les excitatrices sont des dynamos à courant continu à quatre pôles; l'accouplement avec leur turbine est assuré par deux plateaux à bagues de caoutchouc.

Elles peuvent être couplées en quantité, de façon à assurer le service et permettre d'arrêter l'une des deux sans nuire à la marche de la station.

Ces dynamos servent en outre à assurer l'éclairage de l'usine par lampes à arc et à incandescence et la marche de quelques machines-outils.

Ligne. — La ligne est composée de trois fils de cuivre de haute conductibilité d'un diamètre de 9,3 mm. Ils sont supportés tous les 30 mètres en moyenne, par des isolateurs à triple cloche placés sur des poteaux injectés

au sulfate de cuivre, de 14 à 16 mètres de hauteur et 0,15 m. de diamètre à leur partie supérieure.

Au passage des routes et des chemins, les fils ont été entourés de filets protecteurs, de façon à éviter tout accident.

En outre, les poteaux ont été entourés à leur base de ronces artificielles pour empêcher les passants d'y grimper et munis de plaques de tôles émaillées indiquant au public le danger qu'il courait en touchant aux fils tombés à terre.

Transformateurs. — Le courant à haute tension est reçu à l'usine de Notre-Dame-de-Briançon dans une salle spéciale et distribué à neuf transformateurs monophasés par une série d'appareils enfermés dans des cages métalliques à l'abri de tout accident.

Les transformateurs sont de la puissance de 500 kilowatts; ils transforment le courant de 15 000 volts en un courant de basse tension, correspondant à la marche des fours électriques.

Chaque transformateur est plongé dans un bain d'huile lourde complètement isolante et refroidie par une active circulation d'eau.

La température de l'huile, chauffée d'une part par la transformation d'énergie due au passage du courant dans les enroulements des transformateurs, et refroidie d'autre part avec de l'eau variant entre 8° et 10° se maintient entre 60° et 70° centigrades.

L'usine à carbure de calcium de Méran (Tyrol autrichien.)

L'usine à carbure de calcium de Méran est la première qui ait été installée en Autriche-Hongrie.

Elle est située près de la station climatérique de Méran, dans le Tyrol autrichien, sur le torrent de l'Etsche, qui forme plus en aval, l'Adige, après son confluent avec l'Eisach.

L'Etsche prend sa source dans les glaciers du massif de l'Ortler. Elle suit, jusqu'à Méran, la grande faille des Judiciaires, en coulant sur les porphyres, tufs et grès de l'époque permienne. Un gigantesque cône de déjection, produit par le torrent de Partschins, a formé dans le lit de l'Etsche un barrage d'arrêt qui constitue la chute utilisée pour la station d'énergie de Méran.

Ce n'est pas un des moindres attraits de la riante vallée de Méran que le spectacle imposant des eaux bouillonnantes de l'Etsche, se précipitant en bonds successifs par-dessus les énormes blocs de granit accumulés dans le lit du torrent.

Le débit de l'Etsche à Méran est de sept mètres cubes environ à l'étiage; le débit des crues au moment des plus hautes eaux atteint jusqu'à vingt fois le débit d'étiage; le débit moyen peut être évalué entre dix et douze mètres cubes.

La chute utilisée a une hauteur de 90 mètres. Elle a été captée par la Société *Etschwerke*, qui n'avait, au moment de sa formation, d'autre but que l'éclairage des deux villes de Méran et Bozen.

Mais la puissance disponible dépassant notablement celle que comportait l'entreprise primitive, la Société l'Etschwerke accueillit les propositions qui lui furent faites par l'Acetylen-Gas-Gesellschaft de Budapest et Vienne, en vue d'affecter la puissance excédante à la fabrication du carbure de calcium.

A la suite de négociations engagées par M. Teitelbaum, un contrat intervint entre les deux Sociétés en vertu duquel cette puissance était cédée à bail à

l'Acetylen-Gas-Gesellschaft, moyennant un prix annuel de location de cinquante francs par cheval électrique an.

INSTALLATION HYDRAULIQUE. — Le barrage de retenue des eaux est établi sur le territoire de Partschins, à trois kilomètres en amont de la station génératrice d'énergie.

Son développement est de 40 mètres, ce qui lui permettrait de débiter en déversoir le volume des plus hautes crues avec une lame d'eau de 1,60 m. environ.

En réalité, cette hauteur de lame déversante n'est jamais atteinte, en raison de l'existence des vannes de décharge et d'un déversoir de surface pratiqué plus loin dans la paroi du canal d'aménée.

Le barrage de retenue a une épaisseur de un mètre en couronne; son parement d'amont est presque vertical, et le fruit de son parement d'aval atteint environ 60 centimètres par mètre.

Les maçonneries sont solidement encastrées dans les blocs de granit qui forment le lit du torrent.

L'eau pénètre dans une première chambre de décantation, à travers une grille de trente mètres de longueur, formée de barreaux mobiles qui s'appuie dans les échancrures de deux poutres en fer placées transversalement au lit du fleuve et inclinée par rapport à son axe, de telle façon que les arbres, branchages ou corps flottants arrêtés par cette grille puissent facilement s'engager dans le pertuis de la vanne de chasse pour être rejetés en aval dans le lit du torrent.

La chambre de décantation, qui fait suite à la grille à une longueur de vingt mètres et communique avec le canal d'aménée par quatre vannes d'alimentation; elle est munie d'une deuxième vanne de chasse par laquelle se fait l'évacuation des graviers déposés dans la chambre de décantation.

Le canal d'aménée, établi sur la rive droite de l'Etsche, suit le torrent à flanc de coteau et à ciel ouvert sur une longueur de un kilomètre environ; il s'engage ensuite en tunnel sous un éperon de la montagne et en ressort, 2,800 mètres plus loin, pour se terminer par deux conduites métalliques qui traversent la route en souterrain et aboutissent à l'usine.

Un déversoir régulateur de vingt mètres de développement a été établi avant l'entrée du tunnel, afin de pouvoir rejeter dans le torrent l'excès momentané du débit, lors de l'arrêt d'une ou plusieurs unités de la station génératrice.

Le tunnel a une largeur totale de 8 mètres, comprenant le canal proprement dit et le chemin de circulation. Les parois ne sont recouvertes d'aucune maçonnerie ni enduit.

A sa partie d'aval, le tunnel se termine par une chambre d'eau très élargie, afin d'atténuer les tourbillonnements à l'entrée des conduites.

Une vanne de décharge, placée dans la paroi de la chambre d'eau, sert à régler le débit d'après les nécessités du service et vient compléter l'action régularisatrice du déversoir placé en amont du tunnel.

Deux conduites en tôle de fer doux de 2 mètres de diamètre, installées dans un logement souterrain, amènent l'eau dans la salle des turbines et sont mises en communication avec celle-ci par l'intermédiaire de tuyaux de moindre diamètre, sur lesquels sont installés les robinets vannes d'alimentation.

Turbines. — Les turbines, actuellement au nombre de cinq, sont du système Ganz, à axe horizontal. Elles sont munies de régulateurs automatiques, combinant le principe de l'inversion de l'écoulement avec celui de la fermeture simultanée des orifices d'admission.

Alternateurs. — La station génératrice comprend actuellement cinq alternateurs triphasés de 1 200 chevaux accouplés directement aux turbines, sans

interposition de manchons élastiques, et tournant à la vitesse de 320 tours par minute.

Deux de ces machines alimentent l'éclairage des villes de Méran et Bozen, à la tension primaire composée de 10 000 volts; deux autres alternateurs couplés en parallèle fournissent le courant nécessaire à l'usine de carbure de calcium; le cinquième alternateur est actuellement en réserve.

Les cinq génératrices fonctionnent à une tension qui peut, à volonté, être réglée à 10 000 ou 3 650 volts.

Ligne de transport. — Les deux génératrices actuellement affectées à l'usine à carbure de calcium fournissent, par contrat, une puissance totale de 2 000 hp. seulement, bien qu'elles puissent développer une puissance supérieure.

L'énergie est transportée par une ligne à trois conducteurs, sans fil de retour, qui passe dans le tunnel d'amenée et devient ensuite aérienne jusqu'à l'usine.

La ligne primaire dessert à son arrivée :

1° Deux groupes de trois transformateurs de la puissance respective de 260 kilowatts, pour l'alimentation des fours électriques;

2° Un groupe de trois transformateurs triphasés de 20 kilowatts chacun, alimentant, à 310 volts, les moteurs qui actionnent le matériel mécanique;

3° Un groupe de trois transformateurs triphasés de 8 kilowatts chacun, fournissant l'éclairage de l'usine à la tension de 110 volts.

Transformateurs de 260 kilowatts. — L'enroulement primaire de chacun des transformateurs comporte trois bobines couplées en triangle.

L'enroulement secondaire comporte également trois bobines, fournissant chacune un courant normal de 2500 ampères sous 33 volts.

Les bobines secondaires sont couplées en étoile.

Chaque four s'alimente simultanément aux trois transformateurs d'un groupe, les bobines de même phase sont groupées en parallèle avec retour, et la canalisations secondaire est disposée pour atténuer, dans la mesure du possible, les effets d'induction mutuelle.

FABRICATION DE LA CHAUX. — Le calcaire employé pour la fabrication de la chaux est extrait d'une carrière située à 1 000 mètres de hauteur sur le flanc de la montagne qui fait face à l'usine le long de la rive droite de l'Etsche.

C'est un marbre cristallin très blanc et très pur, formé par l'agrégation de petits cristaux de 2 à 5 millimètres d'arête affectant la forme de rhomboédres inverses.

Voici les analyses de divers échantillons prélevés au chargement d'un four à chaux :

	I	II	III
Chaux	54,80	53,63	53,52
Magnésic.	0,36	0,43	0,40
Silice.	0,72	1,28	1,09
Alumine	0,14	0,32	0,23
Oxyde de fer	0,10	0,29	0,24
Acide carbonique.	43,50	42,62	42,50
Eau et non dosé	0,38	1,43	2,02
Totaux.	100,00	100,00	100,00

Le calcaire est amené à l'usine par un transport aérien automoteur qui dessert d'abord un four à chaux particulier.

Un second transporteur aérien actionné par moteur électrique déverse le calcaire sur une plate-forme de dépôt disposée au pied du four à chaux.

Le calcaire est repris à ce dépôt au fur et à mesure des besoins pour être élevé

jusqu'au plancher de chargement du four à chaux à l'aide d'un ascenseur électrique.

Le four à chaux, qui a été étudié par M. l'ingénieur Mendheim, de Munich, est à chauffage par gazogènes. Le creuset a une section elliptique, à sa partie inférieure aboutissent les conduits d'arrivée des gaz combustibles; au-dessous se trouvent la chambre de refroidissement et les portes de défournement.

Les gaz provenant de la combustion du charbon gras brûlé dans les gazogènes circulent dans un carreau circulaire sur lequel se ramifient les canaux débouchant à l'intérieur du four.

Ces canaux sont munis de vannes permettant de régler l'admission des gaz.

La chaux est chargée à sa sortie du four dans des vagonnets de 300 litres et transportée dans la salle de broyage des matières premières.

BROYAGE ET MÉLANGE DES MATIÈRES PREMIÈRES. — L'installation comprend un ascenseur électrique qui élève au troisième étage la chaux et le coke.

Ces matières premières sont ensuite concassées, broyées et mélangées par des appareils disposés en cascade.

Lorsqu'elles sont granulées à la dimension la plus convenable pour la fusion électrique, la chaux et le coke sont emmagasinés dans les trémies qui alimentent des doseurs automatiques du système Gin et Leleux.

Le dosage automatique des matières qui s'obtient en réglant par approximations successives le débit de ces doseurs constituait un problème assez difficile, qui a été résolu de manière très remarquable par les inventeurs.

La granulation et le mélange sont réalisés de telle façon que l'on évite au sein des masses en réaction la formation des poches gazeuses, dans lesquelles l'oxyde de carbone s'accumule et acquiert parfois une pression assez considérable pour occasionner des éclaboussures dangereuses au moment des coulées. Cet inconvénient n'est, du reste, pas le seul, car, lorsque les gaz parviennent enfin à crever ces poches, il se produit des soufflards qui rendent très irrégulier le fonctionnement du four.

Pour obtenir un broyage rationnel, on a installé des appareils spéciaux comportant deux paires de cylindres à écartement variable réglant la grosseur des grains.

Chaque jeu de cylindres est muni de ressorts leur permettant de s'écarter momentanément pour laisser passer les corps trop durs qui seraient accidentellement jetés avec les matières premières. On évite ainsi les arrêts et les accidents.

Le mélange sortant des doseurs automatiques est ramené par une chaîne à godets dans la trémie d'alimentation des fours, à laquelle on a donné un volume convenable pour n'être astreint à faire fonctionner le broyage que dans le jour seulement.

FOURS ÉLECTRIQUES. — Les fours électriques sont du système Gin et Leleux, exploités par la Compagnie électrométallurgique des procédés Gins et Leleux; ils ont une puissance respective d'environ 260 kilowatts, ils sont disposés en batterie longitudinale dans une vaste salle de 40 mètres de longueur et de 10 mètres de largeur, avec galeries parallèles de 7 mètres de largeur pour le passage du carbone, la manutention des électrodes et la confection des soles.

MM. Gin et Leleux ont résolu la question de la continuité du travail dans les fours électriques d'une façon tout à fait pratique.

La disposition des fours est telle qu'une opération de fusion dure douze à quinze jours sans interruption.

L'arrêt n'est nécessité que pour le remplacement des électrodes.

Les électrodes sont fabriquées à l'usine même, par un procédé spécial, et son

prix de revient est notablement moins élevé que celui des charbons électriques employés jusqu'à ce jour pour la fabrication de carbure de calcium.

La dépense résultant de l'usage de ces électrodes particulières au système de four électrique employé est réduite à 16,30 fr. par tonne de carbure fabriqué.

Les gaz provenant de la réaction sont aspirés par un ventilateur et sont complètement enlevés par des canalisations latérales avant d'être arrivés à la partie supérieure du four. On évite ainsi le grave inconvénient de brûler l'électrode et les pièces de connexion et d'incommoder les ouvriers qui séjournent sur la plateforme des fours pour le réglage de marche.

Les gaz éliminés se rendent dans une chambre à poussières, après avoir abandonné une partie de leur chaleur aux matières premières introduites dans les fours en vue d'une fusion ultérieure.

Si, d'une part, l'enlèvement des gaz permet une notable économie dans la consommation des électrodes, d'autre part, la dépression causée par l'action du ventilateur favorise l'afflux d'une quantité d'air froid extérieur suffisante pour diluer l'oxyde de carbone au-delà de la limite des mélanges explosifs ; enfin, cette disposition assure en même temps une ventilation énergique de la salle et soustrait les ouvriers à l'action toxique de l'oxyde de carbone.

La coulée se fait par des orifices placés en avant du four et munis de becs d'une forme particulière pour éviter les projections ou éclaboussures latérales.

Après avoir coulé pendant plusieurs jours, la cavité interne du creuset se garnit peu à peu, et les orifices finissent par résister à l'action des percuteurs en acier. Lorsque la coulée est devenue trop difficile, l'électrode est levée progressivement, et l'opération est arrêtée lorsqu'on a obtenu un pain de la hauteur de l'enveloppe métallique. L'électrode est alors enlevée à l'aide d'un treuil, et le chariot reculant qui la tient suspendue est transporté au-dessus d'un four jumeau d'attente dont la sole est déjà connectée avec la canalisation secondaire. Six minutes séparent l'instant de la rupture du courant dans le premier four de l'instant de la mise en charge au régime normal dans le four jumeau.

CARBURE DE CALCIUM. — Les pains de carbure fabriqués dans la dernière partie de l'opération ont un diamètre de 1 mètre environ et pèsent 900 à 1000 kilogrammes.

Ils se cassent facilement lorsque le centre est encore à la température du rouge sombre et se débitent aisément en gros blocs qui sont ensuite portés au concassage pour être amenés aux dimensions que réclame la consommation.

La cassure des blocs, lorsqu'elle est récente, présente des cristallisations miroitantes et mordorées dont l'aspect est suffisant pour montrer la pureté et l'homogénéité du carbure obtenu.

Le carbure de calcium, coulé ou en pains, avant d'être livré au commerce, doit être cassé en morceaux de grosseur déterminée.

Les dimensions demandées sont très variables et dépendent généralement des appareils gazogènes dans lesquels le carbure est utilisé.

On adopte plus souvent la classification suivante :

Tout-venant	Morceaux de 5 à 10 centimètres
Noix	— 2 à 5 —
Noisettes	— 1 à 2 —
Granulé	— 5 à 20 millimètres
Tamisé	Poudres plus ou moins fines.

Le carbure brut est d'abord soumis à l'action d'un concasseur à mâchoires très robustes, dont on règle l'écartement suivant les besoins. En sortant de ce concasseur, les morceaux tombent dans la cuvette d'un élévateur à godets, qui

les déverse dans un trommel classeur à compartiments multiples auxquels correspondent les chambres de dépôt où s'emmagasine le carbure classé par ordre de grosseurs.

Ces chambres se terminent à la partie inférieure par des trémies munies de trappes par lesquelles se fait l'emplissage automatique des bidons.

Les bidons qui servent à l'emballage de carbure sont fabriqués à l'usine même, avec un matériel spécial, à l'aide duquel s'effectuent très économiquement le cintrage des tôles, le repoussage des canelures de renforcement, le découpage et l'emboutissage des fonds.

On arrive ainsi, pour les bidons soudés, dans lesquels on expédie le carbure en emballage perdu, à un prix de revient un peu inférieur au prix actuel, le coût de cette emballage est payé comme carbure, il résulte qu'au prix actuel, le coût de cet emballage ne grève pas le prix de revient du fabricant.

Le rendement des fours Gin et Leleux a dépassé, par kilowatt-jour mesuré aux bornes des fours, 5000 kilogrammes de carbure cristallisé, donnant plus de 380 litres de gaz par kilogramme.

Il faut bien remarquer que ce chiffre, qui est le plus élevé que l'on ait industriellement constaté jusqu'à ce jour, n'a pas été obtenu au cours d'essais de réception d'appareils pour lesquels toutes les dispositions sont généralement prises en vue de l'obtention d'un rendement favorable, mais qu'il résulte de l'examen des livres de magasin de l'usine en fabrication courante. Nous devons dire cependant près de deux mois il nous a été donné de suivre le fonctionnement de l'usine et que nous n'avons jamais vu mettre en bidons de carbure donnant moins de 320 litres au kilogramme.

Cette observation mérite attention, car il est facile d'obtenir, dans un four électrique mal conçu, un rendement en poids satisfaisant, à la condition d'opérer un mélange initial contenant un excès de chaux qui rend le carbure plus fusible et en facilite la coulée.

C'est par un tel subterfuge que certains inventeurs de fours parviennent à garantir des rendements élevés, mais ne produisant, en réalité, qu'un mélange de carbure et de chaux fondue dont le rendement en acétylène est déplorable.

C'est donc avec raison que M. Muller insiste sur le rendement en gaz du carbure produit à Méran,

Au surplus, nous croyons intéressant de reproduire ci-après les analyses faites par M. Guide à l'École de physique et de chimie de la ville de Paris.

ANALYSE DU CARBURE. — *Constantes physiques.* — Densité, 2,22; Nettement cristallisé; Cristaux à grandes facettes couleur chocolat ou bleu d'acier à reflets métalliques mordorés.

Composition chimique.

Carbure de calcium	54,2 p. 100
Chaux	0,9 —
Charbon	0,6 —
Siliciure de carbone.	2,8 —
Non déterminés.	1,5 —
Total.	100,0 p. 100
Gaz dégagé par par kilogramme.	332 litres

Analyse du gaz dégagé.

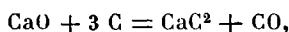
Acétylène	99,508 p. 100
Méthane	0,040 —

Hydrogène.	0,064 p. 100.
Oxyde de carbone	0,084 —
Azote	0,230 —
Ammoniaque.	0,052 —
Hydrogène sulfuré	0,018 —
Hydrogène phosphoré	0,006 —
Hydrogène silicié.	Traces non dosables.
Non dosé	0,018 p. 100
Total.	<hr/> 100,000 p. 100

PRIX DE REVIENT DU CARBURE DE CALCIUM. — Pendant son séjour à Méran, M. Muller s'est efforcé de déterminer aussi exactement que possible tous les éléments pouvant servir à l'établissement des calculs de rendements et de prix de revient, en examinant chacune des parties suivantes :

1^o Matières premières ; 2^o électrodes ; 3^o énergie électrique ; 4^o main-d'œuvre ; 5^o emballage ; 6^o amortissement du matériel et des constructions ; 7^o frais généraux ; 8^o transports ; 9^o entretien de matériel.

I. *Matières premières.* — Comme on le sait, les matières employées pour la fabrication du carbure de calcium sont la chaux et le charbon mélangés en proportions définies par l'équation de réaction suivante :



c'est-à-dire que pour 1 000 kilogrammes de calcium il faut théoriquement 875 kilogrammes de chaux et 562 kilogrammes de charbon.

Pratiquement, il faut compter employer par tonne de carbure 1 000 kilogrammes de chaux et 650 kilogrammes de charbon.

Le calcaire, dont les analyses ont été données précédemment, revient à l'usine à 4 francs la tonne.

Le four à chaux produit 6 000 kilogrammes de chaux en vingt-quatre heures, de sorte que le prix de revient de la tonne de chaux à l'usine est de 26 francs.

Le charbon employé pour la fabrication du carbure de calcium revient à 40 francs la tonne

II. *Électrodes.* — Le procédé breveté système Gin et Leleux pour la fabrication des électrodes employées dans les fours électriques de l'usine de Méran réalise à lui seul une économie de 30 p. 100 sur la consommation ordinaire des autres usines.

Une électrode sert pour la fabrication de 15 tonnes de carbure et revient à 165 francs, de sorte que la consommation d'électrodes par tonne de carbure fabriqué est de $\frac{165}{10} = 16,50$ fr.

III. *Énergie électrique.* — Il faut, pour fabriquer une tonne de carbure, 6 400 chevaux-heure environ ¹, ce qui représente, à raison de 50 francs le cheval-électrique an, une dépense de :

$$\frac{50 + 6\,400}{7\,200} = 45,80 \text{ fr.}$$

Le broyage, le dosage et le transport des matières premières, le chemin de fer aérien, les divers ascenseurs, la fabrication des électrodes, les pertes dans

¹ Le chiffre 6 400 chevaux-heures pour la production d'une tonne est un maximum ; théoriquement il ne peut descendre au-dessous de 5,3 chevaux-heure.

les canalisations, absorbent une puissance de 200 chevaux, ce qui représente une dépense par tonne de carbure de :

$$\frac{502 + 00 + 24}{7\,200 + 6,5} = 5 \text{ francs environ.}$$

IV. *Main-d'œuvre.* — L'usine occupe vingt et un ouvriers pendant le jour et neuf pendant la nuit.

Ces ouvriers étant payés à raison de 3,50 fr. à 4 francs par jour, la paye journalière est de 120 francs environ.

La main-d'œuvre par tonne de carbure fabriqué s'élève ainsi à 18,50 fr.

V. *Emballages.* — Le carbure est expédié brut pour net.

On réalise de ce fait un bénéfice sur les emballages de 5 francs par tonne.

VI. *Amortissement du matériel et des constructions.* — Cet amortissement entre dans les prix de la tonne de carbure pour la somme de 29,85 fr. environ.

VII. *Frais généraux.* — Ils se répartissent comme suit :

A l'usine :

Appointements du directeur technique, du directeur commercial, du concierge et du garçon de bureau, impôts et patentes, frais de correspondance, chevaux et voitures, voyages.	25 000 fr.
Consommations diverses.	3 000 fr.

Au siège social :

Appointements de la direction et des employés, chauffage, impôts, frais de bureau, correspondance et voyage.	25 000 fr.
Total	53 000 fr.

Au siège social :

Soit environ 25 francs par tonne de carbure fabriqué, la production annuelle étant de 2 000 tonnes.

VIII. *Transports.* — Le transport du carbure de l'usine à la gare est fait à raison de 3 francs par tonne.

IX. *Entretien du matériel.* — Il faut compter pour l'entretien une somme annuelle de 15 000 francs, soit environ 7,50 fr. par tonne de carbure fabriqué

Récapitulation du prix de revient.

Matières premières :

1 000 kilogrammes de chaux à 26 francs	26,00 fr.
650 kilogrammes de charbon à 40 francs	26,00
Électrodes	16,50 —
Énergie électrique employée à la fabrication du CaC ²	45,80 —
Énergie électrique employée aux fabrications accessoires.	5,00 —
Main-d'œuvre.	18,50 —
Amortissement	29,85 —
Frais généraux.	25 —
Transports	3 —
Entretien du matériel.	7,50 —
Total.	203,15 fr.

Si nous retranchons les 5 francs provenant du bénéfice réalisé sur les emballages, nous trouvons que le prix de revient du carbure au calcium fabriqué à l'usine de Méran est de 198 francs la tonne.

Fours électriques appliqués à la préparation du carbure de calcium.

Fours BULLIER. — Le premier appareil qu'a préconisé M. Bullier, dans le but surtout de simplifier la main-d'œuvre, est reproduit figure 197.

Les murs sont formés de briques réfractaires ; la sole est en métal ou en charbon ; elle est articulée et maintenue en place au moyen d'un contre-poids et d'une fermeture.

Elle constitue l'électrode négative.

Le charbon forme l'électrode positive.

Au fur et à mesure que la réaction s'opère, il se produit autour du charbon une cavité au fond de laquelle se dépose le carbone fondu ; on relève

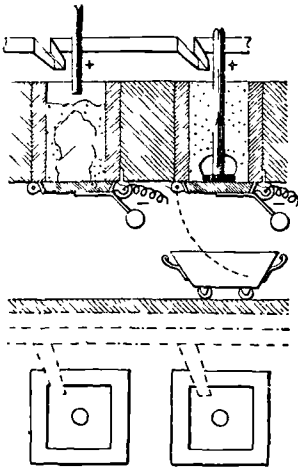


Fig. 197.

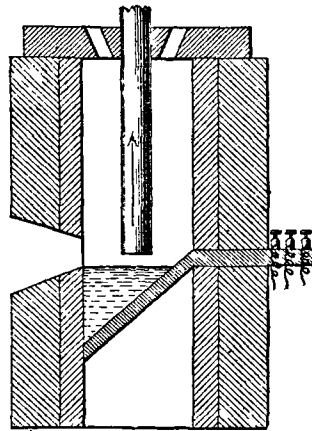


Fig. 198.

peu à peu le charbon positif et la masse de carbure augmente progressivement de volume.

A la fin de l'opération, le four contient un gros bloc de carbure de calcium qu'on retire après refroidissement.

M. Bullier a imaginé un autre type de four (fig. 198) muni d'un trou de coulée qui permet l'écoulement du carbure de calcium fondu, au fur et à mesure de sa production. Ce four dérive directement de ceux employés dans l'électrometallurgie de l'aluminium.

FOUR DE LA WILLSON ALUMINIUM COMPANY. — Les figures 199 et 200 représentent le four employé à Spray (Caroline du Nord) par la *Willson Aluminium Company*.

Ce four consiste en une cuve en maçonnerie dans les parois de laquelle on a ménagé des carnaux pour le chargement et l'entraînement des gaz et poussières.

Le fond de cette cuve est formé par un creuset mobile, porté sur un chariot ; ce creuset où se produit la fusion est muni au fond de plaques de charbon et constitue une des électrodes.

Les parties de la charge non décomposées, en protègent les parois latérales.

L'autre électrode se compose de plaques de charbon épaisses de 100 millimètres et longues de 925 millimètres, dont 6 sont réunis, au moyen d'un mastic de goudron et de poudre de coke, en un bloc de 925 millimètres de longueur, 300 de largeur et 200 d'épaisseur.

Ce bloc est suspendu à une pince de fer, à l'aide de laquelle il peut être élevé ou abaissé.

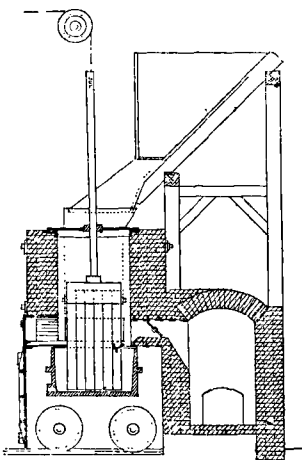


Fig. 199.

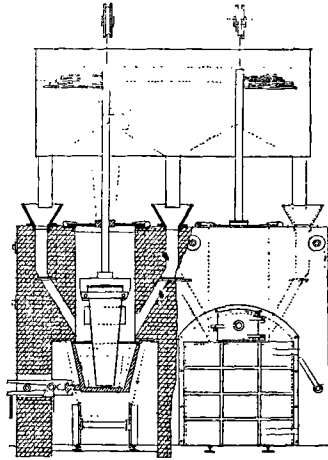


Fig. 200.

Au bout de trois à cinq heures de marche, il s'est rassemblé une quantité suffisante de carbure de calcium ; on interrompt le courant, on laisse refroidir et on retire ensuite le produit.

FOURS CLARKE. — Le premier des fours Clarke, imaginé en 1895, n'est qu'une imitation du dispositif appliqué par Cowles à la préparation du ferro-aluminium.

Le modèle plus récent est constitué d'une sole formant une des électrodes et disposée très bas ; dès que la couche relativement peu épaisse de la couche est réduite, on élève les parois latérales du four au moyen de briques, on met une nouvelle charge et on remonte peu à peu la seconde électrode suspendue au centre du four.

On continue à élever le four au fur et à mesure que les charges fondent et se réduisent.

FOUR KING. — Cet appareil inventé par MM. Morhead de Chalmont et King est employé aux usines Willson au Niagara.

Il ne diffère du four de l'usine de Spray que par des détails de construction.

FOUR GEARING (1895). — Proposé en vue d'appliquer plus uniformément le courant électrique aux matières à traiter et de régulariser l'usure des char-

bons ; ce four ressemble au four Héroult ; il est muni, en plus (fig. 201) d'un dispositif au charbon positif, un mouvement de rotation autour de l'axe du four, et d'une trémie, solidaire du porte-anode, qui verse constamment devant le charbon les matières à traiter.

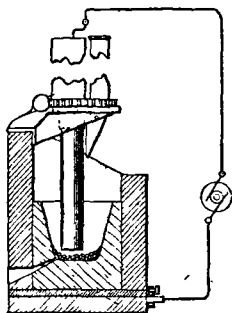


Fig. 201.

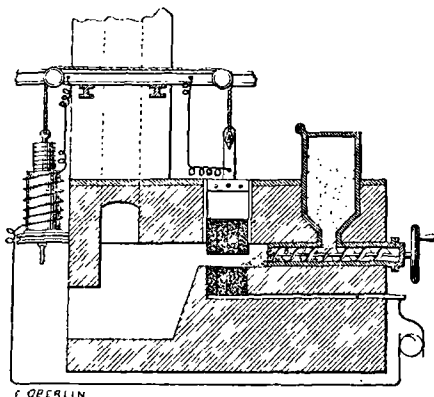


Fig. 202.

FOUR VINCENT (1895). — Ce four, très bien étudié, est disposé pour un fonctionnement continu. La figure 202 le représente. Les électrodes sont constituées par du charbon aggloméré, de forme rectangulaire ; leur écartement est réglé automatiquement au moyen d'un solénoïde.

Tout est agencé de façon qu'il ne rentre pas d'air dans l'appareil.

Le mélange de chaux et de charbon finement pulvérisé est placé dans une trémie, et, de là, amené à l'arc électrique au moyen d'une vis d'Archimède, représentée à gauche de la figure.

Les produits gazeux provenant de la réaction sont évacués par une cheminée.

FOUR KING et WYATT. — Suivant la remarque qu'en ont faite les inventeurs, le mélange de charbon et de chaux étant mauvais conducteur de la chaleur et, par suite, les pertes par rayonnements très faibles, on peut supprimer les parois extérieures du four ; il suffit de faire un tas du mélange à traiter et de faire jaillir l'arc voltaïque au centre même de ces matières.

Il faut avoir soin, pendant l'opération, de maintenir une forte couche du mélange autour de la partie en réaction.

FOUR REGNOLI. — Cet appareil, inventé par M. Regnoli avec la collaboration de MM. Lori, Pignotti, Pantaleoni et Besso, est basé sur la récupération d'une partie de la chaleur dégagée par la combustion de l'oxyde de carbone, résultant de la réduction de la chaux par le charbon.

A cet effet, on évite toute introduction d'air dans l'intérieur du four, et l'on recueille dans un gazomètre l'oxyde de carbone qui est brûlé pour échauffer le mélange à traiter, placé dans une trémie avant son introduction dans la chambre de réaction.

FOUR PICTET. — Nous avons proposé en 1887, et plus tard Crompton, en 1889, de chauffer d'abord les matières à traiter par les procédés ordinaires, avant de les soumettre à l'action de l'arc, afin de demander à l'électricité le minimum d'énergie.

C'est cette idée qui a été appliquée dans le four Raoul Pictet (fig. 203).

L'arc est disposé à la partie inférieure de l'appareil; il jaillit entre les extrémités de deux charbons horizontaux.

Le mélange de chaux et de charbon est introduit par la partie supérieure de l'appareil.

Vers le haut, on insuffle, au moyen d'une tuyère, de l'air qui brûle une partie du charbon du mélange et, suivant l'inventeur, porterait la masse à une température de 2000°; un peu plus bas est disposé un chalumeau oxydrique qui élèverait la température à 2300 ou 2400; enfin le mélange atteint la zone de l'arc voltaïque qui n'a plus qu'à lui fournir une quantité de chaleur relativement minime pour que la réaction se produise.

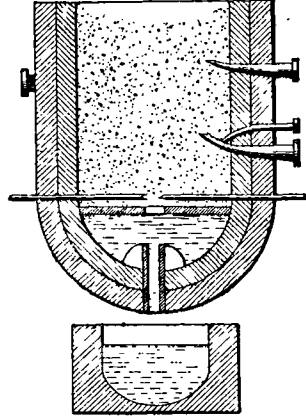


Fig. 203.

FOUR BERTOLUS. — Cet appareil appliqué par l'inventeur dans sa fabrique de carbure de calcium de Bellegarde (Ain), utilise directement un courant triphasé.

Sa disposition est des plus simple; il comprend un creuset en graphite dans lequel plongent les trois électrodes fixées à trois potences *ad hoc*.

Chaque électrode est reliée par son conducteur électrique à une phase du système triphasé. Le fond du creuset possède, ou non, suivant le cas un conducteur de retour.

FOUR DUCASSE. — L'auteur a songé à répartir le foyer électrique sur toute la surface intérieure du four, au moyen d'arcs tournants et à utiliser la chaleur des gaz qui se dégagent pour chauffer la matière première.

Le four qu'il a imaginé à cet effet est construit de la façon suivante :

Il se compose (fig. 204) d'un cylindre A en matière réfractaire et isolante entouré d'un autre cylindre en tôle de 4 millimètres, dans lequel vers le fond est noyé un creuset C en matières conductrices, infusible et presque incombustible, du graphite par exemple.

Ce creuset a un fond séparé, reposant sur une culasse démontable.

A quelques centimètres au-dessus du fond est percé un trou de coulée P par où s'écoule le carbure.

Grâce à ce dispositif, le carbure liquide sert d'anode et de lit de fusion.

La culasse par laquelle repose le fond du creuset est reliée à l'un des pôles d'une dynamo à courant alternatif.

Le four est recouvert par un dôme B en matière semblable à celle du four; il est aussi entouré d'une enveloppe métallique.

Le joint entre les deux parties principales du four est en carton d'amiante. Ce dôme peut s'enlever au moyen de l'anneau *O* fixé à son sommet; il est percé de huit ouvertures dont quatre laissent passer les anodes correspondant à l'autre pôle de la machine, les autres servant à l'introduction de la matière première.

Sur le côté du four est une large ouverture où pénètre un tube *R* à deux tubulures en matière réfractaire : l'une sert au dégagement de l'air chaud et des gaz du four; l'autre est un regard qui sert à dégorger le tube si la matière s'y entasse.

Cet air chaud et les gaz sont conduits à la trémie d'alimentation du four et circulent d'abord autour des tubes métalliques souples de distribution qui arrivent aux

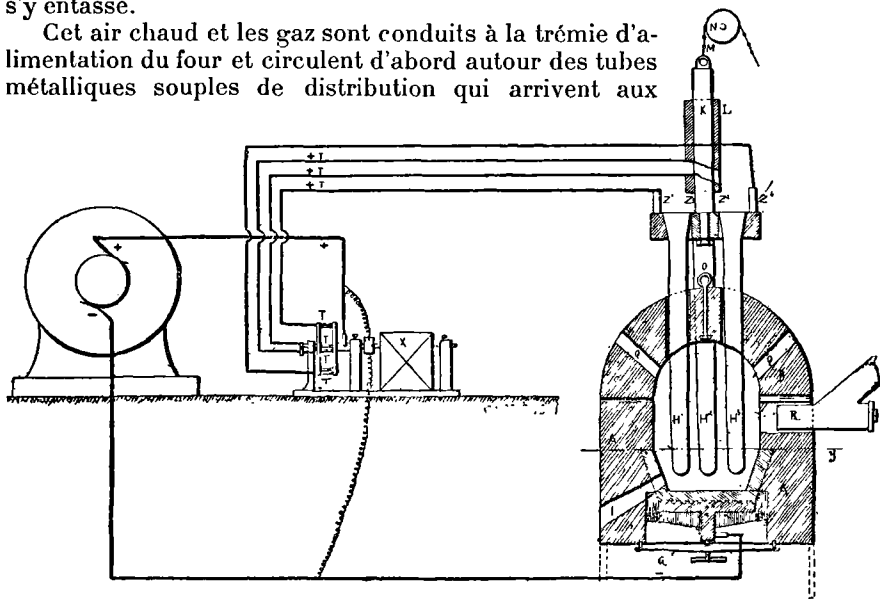


Fig. 204.

orifices *L* pour alimenter le four, puis finalement autour de la trémie entre les deux parois.

La matière arrive donc chaude au four; la chaleur perdue dans la plupart des autres appareils se trouve ici utilisée.

Toute la masse du four est montée sur un bâtis élevé du sol de 60 à 70 centimètres pour faciliter la vérification de la sole du four et de son intérieur sans enlever le dôme.

Le porte-anode est un disque en matière mauvaise conductrice de l'électricité. Quatre secteurs en cuivre rouge *y* sont fixés à égale distance et diamétralement opposés.

Ces secteurs sont percés d'un trou conique où vient s'emboîter l'extrémité de l'anode aussi conique; leur contact est parfait et leur immobilité absolue.

Chacun des secteurs porte une borne *Z*¹ *Z*² *Z*³ *Z*⁴. Le porte-anode est adapté à un arbre vertical qui glisse dans une douille fixée à un bâti, l'extrémité de l'arbre est reliée par une chaîne, un câble, ou un balancier, à un régulateur électrique qui maintient constante l'intensité du courant.

Avant d'arriver aux bornes $Z^1 Z^2 Z^3 Z^4$, le courant traverse un petit moteur électrique de la force d'un cheval environ qui tourne à 3 000 tours à la minute.

L'extrémité de l'arbre de cette machine porte une bague isolée et un disque en matière mauvaise conductrice de l'électricité portant un secteur en cuivre rouge relié à la bague. Ce secteur a un angle à la base, de 60° au moins. Sur la bague frotte un balais qui amène le courant de l'autre pôle de la machine.

Un second disque en matière isolante porte quatre balais en feuillet de clinquant fixés à égale distance les uns des autres et diamétralement opposés. Ces 4 balais $T^1 T^2 T^3 T^4$ sont reliés par des câbles aux bornes $Z^1 Z^2 Z^3 Z^4$. Le disque portant le balais reste fixe; l'autre portant le secteur tourne avec le moteur à 3 000 tours à la minute.

Par suite, le courant arrive à chaque borne $Z^1 Z^2 Z^3 Z^4$, 3 000 fois par minute.

Ce four donnerait un très bon rendement, parce que le foyer est aussi large que la surface intérieure. Il peut être considéré comme constant, attendu que l'arc jaillit 3 000 fois par minute à chaque anode et que toujours une des anodes conserve l'arc avant qu'il jaillisse à la suivante, ceci en raison de la largeur du secteur; les étincelles de rupture sont, en outre, supprimées.

SILICIURES MÉTALLIQUES

SILICIURE DE FER

PRÉPARATION. — Fremy avait obtenu des cristaux de siliciure de fer, répondant à la formule $Si Fe$, par l'action du chlorure de silicium sur le fer porte au rouge; Hahn avait indiqué l'existence d'un siliciure amorphe, $Si Fe^2$ qui, traité par l'acide fluorhydrique, abandonne un résidu soyeux cristallin $Si Fe$; enfin MM. Troost et Hautefeuille avaient effectué une étude de thermochimie sur les fontes siliciées.

M. Moissan a réussi à produire un siliciure de fer cristallisé par union directe du fer et du silicium, soit dans un four à réverbère chauffé avec du charbon de cornue, soit au four électrique; et au moyen de la réduction de l'oxyde de fer par le silicium cristallisé.

Premier procédé. — 1° On dispose, dans une nacelle en porcelaine une brasque de silicium cristallisé, représentant environ $1 \frac{1}{10}$ du poids du métal employé, et sur ce silicium un cylindre de fer doux; la nacelle est placée dans un tube de porcelaine, que traverse un courant d'hydrogène pur et sec.

On obtient en chauffant au charbon de cornue, un lingot blanc d'argent, dur, et cassant, formé par un siliciure de fer cristallisé, empâté dans un excès de métal.

2° On chauffe au four électrique, 400 grammes de fer doux en petits cylindres et 40 grammes de silicium cristallisé; avec un courant de 900 ampères, 50 volts, l'expérience est terminée au bout de quatre minutes.

Si l'on augmente la proportion de silicium, le culot obtenu est inattaquable par les acides, et il est presque impossible de séparer le siliciure formé.

3° On chauffe au four électrique, un mélange d'oxyde de fer et de silicium cristallisé; il se forme de la silice facilement volatile, et du siliciure de fer avec excès de métal.

Le siliciure obtenu par ces divers procédés répond à la formule Si Fe^2 , ainsi que l'indique son analyse.

	I	II	III	IV	Théorie pour SiFe^2
Fer	79,20	81,40	82,42	81,43	80,00
Silicium	20,95	19,04	18,02	18,59	20,00

PROPRIÉTÉS. — Le siliciure se présente en petits cristaux prismatiques, brillants; densité 7 à 22°; son point de fusion tient le milieu entre celui du fer et de la fonte.

L'acide nitrique a peu d'action sur lui; l'acide chlorhydrique l'attaque lentement, lorsqu'il est en poudre; sa dissolution dans l'acide fluorhydrique contrairement à ce qu'avait avancé Hahn, lente au début s'active rapidement.

L'azotate et le chlorate de potassium, à leur point de fusion ne réagissent pas; les carbonates alcalins l'attaquent lentement, le mélange de nitrate et de carbonate, le décompose, au contraire, assez facilement.

TRAVAUX RÉCENTS. — *Les observations qui suivent sont dues à M. Lebeau*¹. En étudiant le résidu de l'attaque par l'acide sulfurique à 5 p. 100 de SO^2H^2 , d'un ferro-silicium pauvre en manganèse, MM. Carnot et Goutal² en ont isolé une portion magnétique présentant la composition chimique du siliciure de fer SiFe^2 .

Depuis ces recherches, M. de Chalmot³ a étudié la préparation des ferro-siliciums riches au four électrique et a obtenu des produits renfermant 12 à 46 p. 100 de silicium. D'après ce chimiste, les produits d'une teneur de 25 à 50 p. 100 de silicium seraient constitués par un mélange de deux composés définis répondant aux formules Si^2Fe^3 et Si^2Fe . Il semble *a priori* difficile d'admettre que les siliciures SiFe^2 et SiFe antérieurement décrits par différents auteurs ne se rencontrent pas dans ces produits.

La méthode que nous avons fait connaître antérieurement, et qui nous a permis d'obtenir le composé SiFe pur et cristallisé (action du fer sur le siliciure de cuivre industriel), devait conduire, en variant les proportions de substances réagissantes, à la préparation de SiFe^3 et des autres siliciures tels que Si^2Fe^3 et Si^2Fe .

Nous donnons aujourd'hui les résultats obtenus concernant le siliciure SiFe^2 . Pour le préparer, on porte au four à vent, dans un creuset de porcelaine brasqué au milieu d'un creuset de Doulton, un mélange de 150 grammes de fer et de 300 grammes de siliciure de cuivre industriel à 10 p. 100 de silicium. Le fer est donc en grand excès par rapport au silicium. On chauffe pendant plusieurs heures au coke, puis au charbon de cornue. Si l'opération été bien conduite, on obtient un culot fondu qui a pris la forme du creuset, de la couleur du bronze et presque malléable. On traite le culot par l'acide

¹ *Comptes rendus*, 8 octobre 1900, p. 583.

² *Comptes rendus*, t. CXXVI, p. 1240.

³ G. de Chalmot. *American Chemical Journal*, t. XVIII et brevets n° 602 975 et 602 975.

azotique à 10 p. 100 jusqu'à dissolution complète de la partie cuivreuse ; il reste une masse cristalline spongieuse qui conserve souvent la forme primitive et qui est constituée par un enchevêtrement de cristaux de siliciure de fer.

La presque totalité du silicium a été prise par le fer ; cependant on en trouve encore une petite quantité dans les dissolutions cuivriques, ce qui tend à prouver qu'il se produit dans cette masse métallique en fusion des sortes d'équilibres comparables à ceux que l'on observe dans les dissolutions salines et les alliages. Quel que soit l'excès de fer, nous avons toujours constaté la présence du fer, du cuivre faiblement silicié et du siliciure de fer.

On termine la purification du siliciure en le lavant à la soude à 10 p. 100, puis finalement à l'acide azotique et à l'eau. La poudre cristalline résiduelle doit être entièrement attirable à l'aimant.

Ce siliciure répond exactement à la formule SiFe^2 . L'analyse peut être faite en dissolvant les cristaux dans l'acide chlorhydrique, rendant la silice insoluble et dosant le fer dans la solution :

	Trouvé.		Calculé pour SiFe^2 .
Silicium	19,22	19,37	20
Fer	80,84	80,10	80

Les cristaux sont brillants, d'un gris de fer, ils sont formés de files de cristaux à pointements d'octaèdres groupées sous forme de dendrites. Leur densité est la même que celle du siliciure préparé par la méthode de M. Moissan.

Leurs propriétés chimiques sont également identiques. Nous avons constaté que ce siliciure était inattaquable par l'acide azotique étendu ou concentré, à froid ou à chaud. L'acide chlorhydrique le dissout, au contraire, assez facilement, surtout s'il est porpharysé.

Les lessives alcalines étendues (10 à 20 p. 100 de NaOH) sont sans action à froid, mais une solution de soude à 50 p. 100 de NaOH attaque superficiellement les cristaux après quelques heures de contact à froid ; à chaud, la réaction s'accélère, de la silice entre en solution, et la liqueur tient en suspension des flocons d'oxyde de fer.

L'eau de chlore n'altère point le siliciure de fer même après plusieurs jours de contact, tandis que les solutions des hypochlorites alcalins les ternissent, en même temps que de petites bulles gazeuses se forment à leur surface.

Les procédés donnés par M. Moissan pour la préparation de ce siliciure démontrent qu'il existe dans les ferrosiliciums à 10 p. 100 préparés soit au four à vent, soit au four électrique, par l'action du fer sur le silicium ou par la réduction au moyen du charbon d'un mélange de silice et d'oxyde de fer. Les recherches de MM. Carnot et Goutal établissent qu'il se rencontre dans les ferrosiliciums préparés aux hauts fourneaux. D'autre part, nous avons pu isoler de ferrosiliciums industriels préparés au four électrique¹ et d'une teneur comprise entre 10 et 20 p. 100. Pour cela, nous avons épuisé ces produits, bien pulvérisés, par l'acide azotique étendu puis concentré, et,

¹ Les ferrosiliciums industriels nous avaient été remis par M. Korda, auquel nous adressons nos plus vifs remerciements.

pour enlever aussi complètement que possible la partie ferrugineuse soluble nous avons terminé l'attaque en chauffant avec de l'acide azotique en tube scellé. Le résidu est une poudre cristalline répondant sensiblement à la formule Si Fe^2 , et ne renfermant jamais plus de 20 p. 100 de silicium.

En résumé nous avons pu préparer, par l'action du siliciure de cuivre sur un excès de fer, du siliciure de fer cristallisé Si Fe^2 .

Ce composé est identique au silicium antérieurement décrit par M. Moissan. Il est peu altérable par les acides et les alcalis, sauf, par exemple, par l'acide chlorhydrique concentré ou étendu, qui le dissout complètement. Ce corps se rencontre dans les ferrosiliciums industriels renfermant 10 à 20 p. 100 de silicium, auquel il communique sa propriété : les produits contenant plus de 15 p. 100 de silicium ne s'attaquent plus que difficilement par l'acide azotique, s'ils ne sont pas finement pulvérisés.

SILICIURE DE CUIVRE

Note de M. Vigouroux.

Berzélius savait que le cuivre, fortement chauffé au chalumeau avec le silicium et dépouillé ensuite du métal par un acide abandonne un *squelette de silice*.

Deville et Caron dans leurs travaux sur le silicium cristallisé mentionnent des alliages constitués par ces deux éléments qu'ils appellent *aciers de cuivre*, dont les teneurs en silicium peuvent être portées jusqu'à 12 p. 100.

En chauffant le silicium soit avec ce métal, soit encore avec son oxyde au four à réverbère dans des tubes en porcelaine traversés par un courant d'hydrogène, ou bien à la forge Deville, dans des creusets de porcelaine isolés des gaz du foyer, il m'a été facile d'obtenir des alliages de même nature.

Les nombreux essais, effectués au four électrique, offrent quelque intérêt. On y faisait réagir des mélanges de silicium et de cuivre bien purs ; après quelques minutes, la combinaison était effectuée et l'on avait des masses métalliques liquides, très homogènes. Contrairement à ce qui avait eu lieu pour d'autres métaux, les corps formés conservaient leur homogénéité tout le temps qu'ils se maintenaient fluides ; ils ne subissaient ni liquation ni rochage. En variant les proportions des deux éléments réagissants, on a préparé une série d'alliages dont la teneur en silicium augmentait d'environ 5 p. 100 de l'une d'entre eux au suivant.

L'alliage à 5 p. 100 et au-dessous possède un éclat métallique très net ; une section fraîche et blanchâtre, mais elle se ternit rapidement à l'air et prend la nuance jaune du laiton : il paraît très ductile et se laisse très facilement aplatir sous le marteau. Celui à 10 p. 100 est gris clair lorsque sa cassure est récente ; il s'altère de même à l'air, mais plus lentement et devient rougeâtre ; il est plus dur et moins malléable. L'alliage à 15 p. 100 possède un aspect gris d'acier et est encore terni par l'atmosphère ; il est très dur et très cassant. Tous ces alliages ont ceci de commun que, lorsqu'on les traite par les acides, ils abandonnent un sel de cuivre et de silice ; ils sont exempts de silicium libre et complètement homogènes. Ce n'est qu'à partir d'une

teneur de 20 p. 100 qu'ils deviennent hétérogènes. Ils sont encore durs et surtout très fragiles ; leur cassure présente des facettes brillantes à reflets violacés qui contrastent singulièrement avec l'aspect blanchâtre du reste de la pâte. La proportion de silicium augmentant, ces lamelles s'accroissent en nombre et les culots deviennent de plus en plus friables. Un fragment bien porphyrisé, traité à fond par l'acide azotique, abandonne outre le cuivre qui se dissout, un résidu volumineux foncé dans lequel on reconnaît la silice et une matière noirâtre qui représente tous les caractères de silicium cristallisé en lamelles.

Comme il n'a pas été possible d'arriver à séparer les matières réagissantes en excès d'avec le siliciure sans attaquer ce dernier, on a eu recours à une forte chaleur. En traitant des mélanges de métal et de silicium (à 20 p. 100 environ), et en prolongeant suffisamment le chauffage pour volatiliser tout le cuivre en excès, on a finalement obtenu un culot qui, refroidi très lentement, renfermait à son intérieur des géodes de cristaux bien nets ayant pour formule SiCu^2 .

Propriétés. — Le siliciure de cuivre est un corps très dur, cassant, gris d'acier sur une section fraîche, mais prenant peu à peu une teinte rougeâtre. Sa densité est de 6,9 à 18° ; il dissout le silicium en abondance et l'abandonne en lamelles pendant le refroidissement. Les halogènes l'attaquent avec incandescence : le fluor, dès la température ordinaire et le chlore, avant le rouge ; les autres à une température plus élevée. L'oxygène et l'air, purs et secs, n'ont pas d'action à la température ordinaire : avant le rouge, ils le transforment en silicate ; l'air humide l'oxyde à froid. Les hydracides secs l'attaquent tous ; ainsi le gaz chlorhydrique donne, vers le rouge, du chlorure métallique et du silicichloroforme ; les autres fournissent des composés analogues. L'eau en vapeur est réduite. L'effet des acides est assez énergique au début ; ils forment un sel de cuivre et de la silice, mais cette dernière ne tarde pas à entraver l'action ultérieure. La potasse en solution le noircit ; les carbonates alcalins en fusion, seuls ou mélangés aux azotates, l'attaquent complètement lorsqu'il est très finement pulvérisé.

Analyse. — Le résultat de son attaque dans un creuset de platine, par un mélange d'azotate et de carbonate alcalin a été projeté dans l'acide chlorhydrique étendu, ce qui a donné du chlorure de cuivre et de la silice qu'on a insolubilisée d'abord et séparée ensuite du métal en reprenant par l'acide chlorhydrique. On a continué le dosage en suivant les méthodes connues ; les proportions de silicium et de cuivre répondraient à la formule SiCu^2 .

SILICIURE DE CHROME

Ce composé a été préparé par M. Moissan, de trois manières :

1° En chauffant à la température de 1 200° dans un courant d'hydrogène, des fragments de fonte de chrome à 2 p. 100 de carbone, placés dans un creuset brasqué au silicium. Bien que cette fonte soit plus infusible que le fer, elle fond rapidement sous forme de siliciure de chrome.

2° On chauffe, au four électrique, avec un courant de 900 ampères,

50 volts; pendant neuf minutes, du chrome non carburé avec 15 p. 100 de son poids de silicium.

3° On chauffe avec un courant de 950 ampères, 70 volts pendant dix minutes, un mélange de silice, 60 parties; sesquioxyde de chrome, 200; charbon de sucre, 70 parties.

Le siliciure de chrome répond à la formule Si Cr^2 ; on trouve en effet.

	I	II	III	Théorie pour SiCr^2
Chrome	80,22	79,83	80,36	78,79
Silicium	19,60	21,08	19,92	21,21

Ses propriétés rappellent celles du siliciure de fer. Il se conduit de la même façon en présence des acides; le chlore l'attaque au rouge avec incandescence; le nitrate de potassium le transforme en chromate et en silicite de potassium.

Il raye le quartz et le corindon.

ACTION DU SILICIUM SUR L'ARGENT

Le silicium se dissout dans l'argent sans se combiner avec lui et il abandonne ce métal avant sa solidification; il cristallise en partie sous forme de cristaux, transparents au microscope, analogues à ceux décrits par M. Vigouroux.

On doit à ce dernier un travail important sur le silicium amorphe et ses composés; M. Vigouroux a obtenu au four électrique, les siliciures cristallisés de nickel, cobalt, manganèse, cuivre et platine.

SILICIURE DE CARBONE (CARBORUNDUM)

Le siliciure de carbone amorphe, de formule Si C , a été découvert par M. Schutzenberger en 1889; Acheson l'a obtenu en grand en 1890, et M. Moissan en a fait une étude spéciale très complète.

Recherches de M. Moissan.

PRÉPARATION. — M. Moissan a préparé le siliciure de carbone par cinq procédés différents.

1° *Combinaison directe de silicium avec le carbone.* — En faisant dissoudre du carbone dans le silicium fondu, dans un four à vent, à une température comprise entre 1 200 à 1 400, on obtient ce composé sous forme de cristaux dont la longueur atteignait plusieurs millimètres; ces cristaux étaient mis en liberté, en dissolvant le culot de silicium, dans un mélange bouillant d'acide azotique monohydraté et d'acide fluorhydrique.

2° *Préparation au four électrique.* — En chauffant un mélange de 12 parties de carbone et 28 parties de silicium.

3° *Cristallisation dans le fer fondu.* — On chauffe, au four électrique, un mélange de fer, silicium et carbone; il se forme un culot métallique renfermant des siliciures de fer et de carbone; ce culot attaqué par l'eau régale perd tout le fer; le siliciure de fer est retiré ensuite par un mélange d'acide azotique monohydraté et d'acide fluorhydrique, qui est sans action sur le siliciure de carbone.

4° *Réduction de la silice par le charbon.* — Opérée au four électrique avec de la silice et du charbon bien purs; on obtient des cristaux de siliciure de carbone moins colorés que ceux qu'on obtient par solubilité dans le fer.

5° *Action de la vapeur de carbone sur la vapeur de silicium.* — L'expérience se fait dans un petit creuset de charbon, de forme allongée, et renfermant un culot de silicium. Le bas du creuset est porté à la plus haute température du four électrique.

A la fin de l'expérience, on trouve dans l'appareil, des aiguilles prismatiques très peu colorées, très dures et cassantes de siliciure de carbone.

Ce siliciure répond à la formule SiC.

	I	II	Théorie pour SiC
Silicium	69,70	69,85	70
Carbone	30	29,80	30

PROPRIÉTÉS. — Le siliciure de carbone est incolore; il se présente sous forme de cristaux d'hexagones réguliers; densité 3,12; il possède une grande dureté, et raye avec facilité l'acier chromé et le rubis.

Il est très stable et résiste aux réactifs les plus énergiques; il est inaltérable dans l'oxygène et dans la vapeur de soufre à la température de 1 000°; dans un courant de chlore à 600°, l'attaque n'est que superficielle, mais elle est complète à 1200°; l'azotate de potassium et le chlorate de potassium fondus ne réagissent pas sur lui.

Le chromate de plomb l'attaque; la potasse en fusion le désagrège d'abord et finalement le dissout.

Recherches de G. E. Acheson.

C'est en se livrant à des recherches sur la production du diamant dans l'usine d'éclairage électrique de Monogahela, en Pensylvanie, que G. E. Acheson réussit en 1890, à préparer le siliciure de carbone, auquel il donna le nom de *carborundum*.

Son *premier four* était composé d'un creuset en fer constituant une des deux électrodes, brasqué avec du charbon de cornue, et au centre duquel on place un mélange de charbon de cornue et d'argile; l'autre électrode qui plonge dans ce mélange était formée d'un cylindre en charbon de cornue.

Après avoir maintenu les matières en fusion, pendant quelque temps, laissé refroidir, pulvérisé et examiné attentivement toute la masse, Acheson constata la présence de nombreux cristaux bleus brillants, paraissant très durs.

Le *second four* était constitué de briques réfractaires; il mesurait intérieurement 25 centimètres de longueur, sur 10 centimètres de largeur et de

hauteur ; à chacune de ses extrémités, pénétrait une électrode en charbon, disposée de manière à ce qu'on puisse faire varier la distance qui sépare les deux électrodes.

Le courant employé était de 100 à 200 ampères, 50 volts ; il était alternatif.

On put ainsi obtenir une plus grande quantité de cristaux ; ceux-ci étaient généralement bleus et assez durs pour polir le diamant, lorsqu'ils étaient réduits en poudre fine ; de grosseur moyenne, ils sont cassants.

Leur composition ne fut pas déterminée tout d'abord ; en raison de certaines de leurs propriétés (dureté, couleur bleue ou rouge-rubis) on pouvait les confondre avec le rubis, c'est-à-dire supposer qu'ils renfermaient de l'alumine fondue.

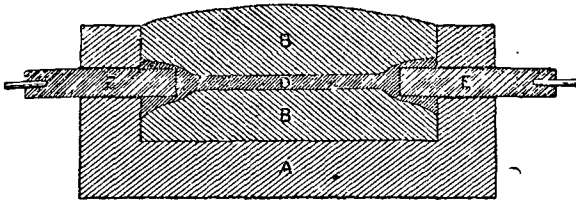


Fig. 205.

Toutefois Acheson reconnaissant le rôle de la silice dans leur préparation, traita un nouveau mélange composé de silice, 40 parties ; charbon, 40 parties ; sel marin, 20 parties.

Les résultats qu'il obtint alors furent tellement supérieurs à ceux qu'avait donnés l'argile, que le second mélange fut exclusivement adopté.

De même, on donne au four une disposition qui permet d'éviter les brusques changements de résistance intérieure résultant des contacts imparfaits entre la matière et les électrodes, et de faciliter la conduite de l'opération.

La figure 205 représente un four de ce nouveau type : A représente les murs ; BB le mélange de charbon, de sable et de sel ; EE, les électrodes de charbon, et D, une âme de charbon pulvérisé.

M. Müchlhäuser, chimiste d'Acheson, reconnut que le siliciure de carbone obtenu répondait à la formule SC.

INSTALLATION DE LA CARBORUNDUM COMPANY. — Le carborundum fut d'abord préparé ainsi que nous le disions plus haut dans l'usine de Monogahela ; en octobre 1895, on installe une usine plus importante, où l'on disposait de 1 000 chevaux et qui appartient à la *Carborundum Company*.

Cette usine est située sur les terrains de la *Niagara-Improvement Company*, à peu de distance des forces motrices du Niagara.

Elle possède 10 fours, du dernier type, mesurant chacun 4,50 m. de longueur, sur 2,10 m. de largeur et de hauteur.

La charge d'un four est de 10 tonnes ; la durée de l'opération est de vingt-quatre heures, et pendant ce temps, les matières subissent l'action de tout le courant disponible ; soit un courant de près de 1 000 chevaux.

C'est-à-dire que chaque four n'est mis en action qu'une fois, tous les dix jours.

La quantité de carborundum ainsi produite est de deux tonnes par 1 000 chevaux-journée.

On voit par ce résultat qu'une grande partie de la charge n'est pas entrée en réaction ; aussi la recueille-t-on pour la faire servir à de nouvelles opérations.

Voici maintenant l'état dans lequel on trouve l'intérieur du four après refroidissement.

Le cylindre central de charbon D, a perdu un quart de son poids, il s'est transformé en graphite ; il est entouré d'une belle masse cristalline, et les cristaux qui l'avoisinent forment une agglomération compacte.

Au-dessus la masse est moins resserrée et plus on s'éloigne du centre, plus les cristaux diminuent de grandeur.

A 35 centimètres environ de la partie centrale toute cristallisation a disparu pour faire place à une matière noire pulvérulente, qui n'est autre que la matière primitive restée intacte ; la masse cristallisée comprise entre le cylindre de charbon et cette matière est du silicure de carbone plus ou moins pur.

BORURES MÉTALLIQUES

Le bore, comme le silicium et le carbone, forme avec les métaux des composés cristallisés et bien définis.

M. Moissan a étudié plus particulièrement les borures de fer, de nickel, de cobalt et de carbone ; M. Lebeau, les borures et borocarbures de glucinium.

BORURES DE FER

PRÉPARATION. — M. Moissan indique deux procédés : 1° *Action du chlorure de bore sur le fer réduit.* On porte au rouge, du fer réduit bien pur placé dans un tube de porcelaine, que traverse un courant de vapeurs de fer volatil ; il reste dans le tube un borure de fer amorphe de couleur grise.

2° *Action du bore sur le fer.* — On chauffe à un bon feu de coke, entre 1 100° et 1 200°, un tube de porcelaine traversé par un courant d'hydrogène, et renfermant des nacelles de porcelaine brasquées avec une quantité de bore suffisante ; au-dessus, on place du fer de Suède ou du fer réduit.

On obtient un culot métallique dont la teneur en bore varie entre 9 et 15 p. 100 ; dans ce dernier cas le borure de fer produit correspond à la formule BoFe .

	I	II	III	Théorie pour BoFe
Fer	84,15	84,48	83,86	83,58
Bore	15,18	14,94	15,19	16,42

La fonte borée s'obtient aisément au four électrique, avec un courant de 3 000 ampères, 65 volts.

PROPRIÉTÉS. — Le borure de fer à 9 p. 100 de bore, présente une texture cristalline très nette, et se casse avec facilité suivant des plans de clivage bien déterminés; il fond, vers 1050°, c'est-à-dire à une température inférieure à celle de la fonte ordinaire.

Le borure à 15 p. 100 est plus difficile à fondre; il présente une cassure conchoïdale et la cristallisation est confuse.

A 20 p. 100 de bore, le borure de fer ne fond plus que difficilement, dans un four chauffé avec du charbon de cornue.

Le borure de fer, répondant à BoFe , se présente en cristaux brillants, d'un gris jaunâtre de plusieurs millimètres de longueur; densité 7,15 à 18°.

Il est attaqué par le chlore au rouge, et par le soufre à une température un peu supérieure au point de fusion de celui-ci.

Il brûle dans l'oxygène avec éclat.

Le phosphore au rouge réagit, en donnant un phosphore de fer et un phosphore de bore.

Le chlorate de potassium attaque le borure de fer à une température un peu supérieure au point de fusion du sel de potassium; les carbonates fondus le détruisent facilement.

L'acide sulfurique concentré ou étendu n'agit pas sur lui; l'acide chlorhydrique concentré, l'acide fluorhydrique en dissolution l'attaquent lentement.

Son véritable dissolvant est l'acide nitrique et, par suite l'eau régale.

BORURES DE NICKEL ET DE COBALT

Ces borures se préparent au four à réverbère, soit au four électrique, de la même manière que le borure de fer.

Cristallisés, ils répondent aux formules BoNi et BoCo

	I	II	III	Théorie pour BoNi
Nickel.	85,45	85,11	84,12	84,19
Bore.	14,51	14,88	14,43	15,81

	I	II	III	IV	Théorie pour BoCo
Cobalt.	83,68	84,06	83,85	85,37	84,22
Bore.	15,89	16,04	—	—	15,78

en adoptant comme poids atomiques $\text{Ni} = 58,6$ et $\text{Co} = 58,7$.

Leur densité est : borure de cobalt 7,24 à 18°; borure de nickel 7,39.

Ces borures permettront de faire passer le bore dans un métal tel que le fer, puisque à haute température, ainsi que l'a démontré M. Moissan, le bore et le silicium déplacent le carbone d'une fonte en fusion.

BORURE DE CARBONE

Wöhler et Deville ont indiqué en 1857 l'existence d'une variété de bore, à laquelle ils ont donné le nom de *bore adamantin*.

Hampe, en se mettant dans les mêmes conditions, que ces premiers, a reconnu que le corps obtenu était formé de différents composés, particulièrement de borure d'aluminium et de carbo-borure d'aluminium, définis et cristallisés.

Plus récemment M. Joly a pu isoler dans ce mélange, une petite quantité de borure de carbone répondant à la formule Bo^{C} .

PRÉPARATION. — M. Moissan a produit ce borure par trois procédés différents.

1° *Par union directe du bore et du carbone.* — En chauffant, pendant six ou sept minutes, au four électrique, dans un creuset de charbon, 66 parties de bore amorphe et 12 parties de charbon de sucre.

Le courant employé est de 250 à 300 ampères, 70 volts.

2° *Par dissolution dans le fer.* — Lorsqu'on ajoute à du fer un excès de bore et de carbone, et qu'on chauffe le tout au four électrique, il se forme un culot à cassure brillante.

Attaqué par l'acide chlorhydrique et l'eau régale, le métal abandonne un résidu formé presque entièrement de borure de carbone ; après six attaques au chlorate de potassium, tout le graphite a disparu et il ne reste plus que des cristaux de Bo^{C} .

3° *Par dissolution dans le cuivre et dans l'argent.* — En soumettant à l'action dissolvante de l'argent et du cuivre chauffé au four électrique, un mélange de charbon de sucre et de bore pure ; il se produit, dans ce cas, des cristaux très nets de borure de carbone.

L'analyse de ces cristaux a donné à M. Moissan :

		II	Théorie pour Bo^{C}	
Bore.	84,57	84,19	84,52	84,62
Carbone.	14,69	14,91	15,55	15,38

PROPRIÉTÉS. — Grande stabilité et grande dureté ; il se présente en cristaux noirs brillants ; densité : 2,51.

Le chlore l'attaque au-dessous de 1 000° sans incandescence ; il brûle lentement dans l'oxygène à 1 000°, avec plus de difficulté que le diamant, en dégageant de l'acide carbonique, et en donnant un résidu noir enduit d'acide borique fondu.

Le soufre ne l'attaque pas à la température du ramollissement du verre ; il en est de même du phosphore et de l'azote à 1 200°.

L'acide fluorhydrique concentré, l'acide azotique monohydraté, ou leur mélange, ne l'attaque pas à l'ébullition.

Au rouge sombre, il est attaqué par la potasse en fusion et par un mélange fondu de carbonate de potassium et de sodium.

Sa propriété la plus curieuse est son excessive dureté ; tandis que le silicure de carbone (carborundum) polit péniblement le diamant, mais ne le taille pas, il a été possible à M. Moissan de produire des facettes, sur un diamant, au moyen de poussière de borure de carbone ; il n'y a guère que le carbure de titane qui puisse aussi user le diamant.

**Préparations de quelques composés métalliques avec les métalloïdes
de la famille du carbone.**

M. Gin a fait une étude très intéressante sur les siliciures métalliques produits au four électrique : nous avons vu que M. Lebeau avait obtenu le carbure et le borocarbure de glucinium, ce physicien a produit aussi le siliciure de cobalt ; la Société Néo-Métallurgique produit couramment du manganèse-silicium à 20 p. 100 de ce dernier ; ainsi que du cuivre-silicium à 16 p. 100, et du ferro-silicium à 33 p. 100 ; la Société générale d'électrochimie du ferro-silicium à 25 p. 100 et à 50 p. 100 de silicium ; William obtient des carbures de fer, molybdène, chrome et tungstène ; Renaux le carbure de zirconium.

FAMILLE DE L'AZOTE

AZOTURES MÉTALLIQUES

COMBINAISON DIRECTE DE L'AZOTE DE L'AIR AVEC LE MAGNÉSIUM, LE FER, LE CUIVRE, L'ALUMINIUM, ETC.

Note de M. A. Rossel ¹.

Dans les recherches faites pour fixer l'azote de l'air atmosphérique, plusieurs savants sont arrivés à combiner en petites proportions cet élément qui, en général, possède une activité très faible.

James Pellat-Riehm, en 1878, décrit un appareil qui permet de combiner de petites quantités d'azote en chauffant, au contact de l'air, du charbon avec une base fixe. La mousse de platine transforme, à haute température, une faible quantité de l'azote de l'air en produits nitreux ; dans les deux cas aucune analyse n'indique des chiffres précis.

Brigled et Geuther ont, dans un travail remarquable, démontré l'affinité du magnésium pour l'azote pur et ont décrit pour la première fois le composé $Mg^3 Az^2$ qui a joué tout récemment un rôle important dans la découverte de l'argon par Lord Rayleigh et M. Ramsay.

M. Mallet a fait l'observation que le magnésium, en brûlant lentement à l'air, fournit non seulement de l'oxyde de magnésium, mais qu'il se forme une poussière grise composée de magnésium et d'azote. M. Méry, à Zurich, a contrôlé ce fait et constaté qu'en effet, en traitant du magnésium chauffé au rouge dans un courant d'air très faible, il se formait de petites quantités du produit azoté.

Enfin M. C. Hinkler a montré qu'en empêchant l'oxydation rapide du magnésium à l'air, en le mélangeant avec de la magnésie, il se forme une plus forte proportion d'azoture de magnésium.

Dans les études sur le pouvoir réductible du magnésium et de l'alumi-

¹ Extrait des *Comptes rendus*.

nium, avec lesquels j'ai réduit à la chaleur rouge sombre les métaphosphates qui abandonnent leur phosphore à l'état pur, j'ai constaté qu'il se formait des produits accessoires contenant de faibles quantités d'azote combiné; mais c'est en étudiant les travaux importants de M. Moissan que je suis arrivé à la réaction la plus curieuse se rapportant à la combinaison de l'azote de l'air atmosphérique en présence de l'oxygène.

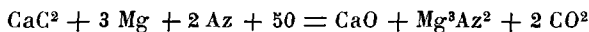
Dans son travail magistral sur les propriétés du carbure de calcium, M. Moissan a indiqué que les métaux, à haute température, sont sans effet sur le carbure de calcium.

J'ai constaté, en collaboration avec M. Léon Frank, qu'il n'en est pas de même quand on chauffe du carbure de calcium *pulvérisé* avec du magnésium *en poudre*, soit dans un creuset en porcelaine, soit dans un tube dans lequel circule librement l'air atmosphérique, à la température du rouge sombre. La réaction a lieu d'une manière régulière quand, dans un creuset de porcelaine, on place par couches, du carbure de calcium *pulvérisé* et du magnésium *en poudre* fine.

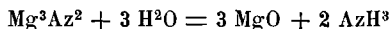
En chauffant le creuset ouvert avec la flamme d'un bec Bunsen, il apparaît bientôt une flamme produite par la combustion du carbone du carbure qui donne naissance à de l'acide carbonique, et le calcium brûle en produisant de l'oxyde de calcium; dans ce moment une vive incandescence se produit et, après le refroidissement, le magnésium, presque en totalité, est transformé en azoture de magnésium.

L'analyse de ce produit, que l'on peut mécaniquement séparer de la chaux, conduit à la formule Mg^3Az^2 ; le mélange du résidu du creuset contient jusqu'à 23,8 p. 100 d'azote pris à l'air atmosphérique.

Cette réaction conduirait donc à l'équation



En mélangeant le contenu du creuset avec de l'eau il se produit une vive effervescence avec dégagement d'ammoniaque :



L'aluminium, le zinc, le fer et même le cuivre fournissent, en poudre fine mélangée avec le carbure de calcium et chauffé à l'air, des réactions semblables. Il se forme des produits azotés décomposables par l'eau et plus facilement encore par la potasse caustique diluée.

Ces réactions sont une preuve de plus ainsi que M. Moissan l'a fait remarquer, que l'azote, à l'époque de la formation des premières couches géologiques, ne se trouvait pas à l'état libre, mais combiné aux métaux.

AZOTURE DE LITHIUM

Note de M. Gantz ¹.

L'azote se combine, comme l'on sait, très facilement avec le lithium, et la réaction a lieu avec incandescence lorsqu'on chauffe le métal dans un courant de ce gaz.

¹ Travail fait à l'Institut chimique de Nancy.

Il m'a paru intéressant de mesurer la chaleur dégagée dans cette réaction et de vérifier la composition de l'azoture de lithium, en opérant sur des produits aussi purs que possible.

J'ai donc chauffé, dans un courant d'azote, du lithium placé dans une nacelle en fer. Si le courant d'azote est rapide, on constate que l'absorption a lieu avec incandescence, et l'on trouve, en pesant la nacelle, le poids de l'azoture formé; j'ai trouvé ainsi, dans cinq expériences des poids d'azoture égaux à 98,92; 98,97; 99,57; 99,94; 99,99 p. 100 de la quantité théorique correspondant à la formule $\text{Li}^3 \text{Az}$, d'après le poids du lithium employé.

Mais, malgré cette coïncidence, le produit ainsi obtenu n'est pas $\text{Li}^3 \text{Az}$ pur, par suite de l'attaque de la nacelle; j'ai trouvé 2 à 8 p. 100 de fer dans les différents échantillons d'azoture analysés, et cette teneur en fer est d'autant plus considérable que la formation d'azoture a lieu à plus haute température.

J'ai essayé de remplacer les nacelles de fer par des nacelles en nickel, mais ce métal est attaqué beaucoup plus énergiquement que le fer dans cette réaction.

L'argent et le platine ne peuvent convenir, car ils se dissolvent dans le lithium fondu, au moment de la réaction; le cristal de roche est également fortement attaqué dans ces conditions.

J'ai enfin employé des nacelles en charbon, en choisissant la variété la moins altérable, le charbon électrographitique, c'est-à-dire du charbon cuit dans l'arc électrique et transformé partiellement en graphite; mais malheureusement, dans ces conditions, le carbone est aussi attaqué; je compte d'ailleurs revenir bientôt sur cette question.

On peut se demander à quel état se trouve le fer dissous dans l'azoture de lithium. Je pense qu'il doit être à l'état d'azoture ferrique; car, lorsqu'on traite par l'eau de l'azoture de lithium contenant du fer, ce fer semble se dissoudre d'abord, puis la solution se décompose en donnant un abondant précipité rouille de sesquioxyde de fer.

Ce qui vient confirmer cette hypothèse, c'est que si l'on remplace la nacelle de fer par une nacelle en nickel, on trouve, après l'action de l'eau, un abondant précipité noir de sesquioxyde de nickel.

Pour obtenir de l'azoture de lithium aussi pur que possible, j'ai chauffé doucement dans un courant très lent d'azote, du lithium placé dans une nacelle de fer; dans ces conditions, l'attaque de la nacelle est réduite au minimum, mais il reste toujours des traces de lithium non combiné à l'azote.

J'ai mesuré la chaleur de dissolution dans l'eau de l'azoture de lithium ainsi préparé. Les nombres trouvés sont en apparence très peu concordants, si l'on calcule la chaleur dégagée dans la réaction en admettant la pureté du composé: ils varient de $+119^{\text{Cal}},5$ à $+127^{\text{Cal}},6$; mais ils deviennent concordants si l'on tient compte de la composition de l'azoture employé.

En analysant chaque fois la solution calorimétrique, j'ai trouvé qu'elle renfermait, outre le fer, une quantité d'azote légèrement inférieure à celle nécessaire pour saturer le lithium.

Si l'on admet, comme azoture de lithium réel, le poids calculé d'après la teneur trouvée en lithium, et que l'on corrige d'après cela le résultat expérimental en supposant négligeable la chaleur dégagée par la partie étrangère, fer et lithine, on trouve les nombres suivants:

Rapport du lithium Li ³ à l'azote					
Az.	3,13	3,20	3,22	3,02	3,18
	cal.	cal.	cal.	cal.	cal.
Chaleur dégagée dans la réaction. Résultat expérimental. .					
	119,5	122,4	125,0	125,9	127,9
Teneur en Li ³ . Az calculé. . . .					
	91,12	93,25	94,31	05,98	97,27
Chaleur dégagée par l'azoture pur (calculée)					
	131,1	131,2	132,5	131,1	131,1

Nous admettrons donc comme chaleur dégagée vers + 18°

Li³Az sol. + n H²O liq. = 3 Li OH dissous + AzH³ dissous . . + 131,1 cal.

3 Li sol. + Az gaz = Li³ Az sol. . . . + 49,5 cal.

On en déduit : 3 Li sol. + Az gaz = Li³ Az sol... + 49,5 cal. et pour un atome de lithium

$$\text{Li} + \frac{\text{Az}}{3} = \text{LiAz} \frac{1}{3} + 16,5 \text{ cal.}$$

Cette chaleur de formation est considérable, mais est moins forte cependant que la valeur correspondant à la combinaison du lithium avec l'hydrogène, car on a :

$$\text{Li sol.} + \text{H gaz} = \text{Li H sol.} + 21,6 \text{ cal.}$$

On peut en conclure que l'hydrogène doit décomposer l'azoture de lithium, et c'est ce que l'on constate assez facilement en chauffant Li³ Az dans un courant d'hydrogène, car on obtient de l'hydrure de lithium faisant effervescence avec l'eau, en dégagant de l'hydrogène.

On peut cependant obtenir la réaction inverse et décomposer Li H dans un courant d'azote ¹, mais cette réaction tient à la dissociation à haute température de l'hydrure de lithium chauffé dans un courant d'azote qui se combine au métal devenu libre.

PRÉPARATION DE QUELQUES COMPOSÉS MÉTALLIQUES AVEC LES MÉTALLOIDES DE LA FAMILLE DE L'AZOTE

M. Lebeau a obtenu des arséniures de sodium (As Na), de strontium, de baryum et de calcium, ainsi que de l'antimoniure de sodium SbNa³ ; M. Jaboin les phosphures de strontium et de baryum ; M. Maroneau les phosphures de chrome, nickel, cobalt, cuivre, fer.

A signaler une étude de M. C. Matignon sur la combinaison de l'azote avec les métaux du groupe des terres rares. (*Appendice*, p. 558).

FAMILLE DE L'OXYGÈNE

SULFURES MÉTALLIQUES

M. A. Mourlot a produit un protosulfure de chrome en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré pur et sec sur du chrome métallique, porté à

¹ *Comptes rendus*, t. CXXII, p. 246.

la plus haute température que peut fournir un four à réverbère alimenté de coke; 100 grammes de chrome exigent, pour se sulfurer complètement, six à huit heures de chauffe dans un courant régulier de gaz sulfhydrique.

Par ce procédé on obtient le protosulfure sous la forme d'une masse métallique, à texture cristalline, se pulvérisant facilement en donnant une poudre noire.

Si l'on opère au four électrique à tube la fusion de ce produit, il se fluidifie complètement et par refroidissement, on obtient un culot présentant une cassure nettement cristalline et des géodes tapissées d'aiguilles prismatiques. Avec un courant de 50 volts et de 900 ampères, il suffit d'une chauffe de trois à quatre minutes; il est important de ne pas maintenir plus longtemps la fusion au contact du charbon, car le sulfure subirait une réduction.

Le sulfure cristallisé a une densité de 4,08; il raye assez facilement le quartz.

M. Mourlot a aussi produit le sulfure de zinc, magnésium, manganèse, plomb, strontium, lithium.

M. Defacqz a préparé les sulfures cristallisés de tungstène, zinc, baryum, manganèse, nickel et cadmium; M. Guichard le sesquisulfure et le bisulfure de molybdène.

SÉLÉNIURES MÉTALLIQUES

SELÉNIURES DE NICKEL

Note de M. Fonzes-Diacon¹.

Les vapeurs de sélénium réagissent, à la température du rouge, sur le nickel en poudre, en donnant, d'après Little², une masse cristalline *paraissant* formée par des cristaux du système cubique.

J'ai pu préparer toute une série de sélénures de nickel, analogues aux sulfures correspondants; entre autres, j'ai obtenu le protosélénure de nickel en cristaux cubiques très nets.

Protosélénure de nickel. — En employant la méthode indiquée par M. Margottet³, c'est-à-dire en faisant arriver des vapeurs de sélénium très diluées dans un courant d'azote, sur des lames de nickel portées au rouge sombre, on voit les lames se recouvrir de cristaux présentant l'aspect de feuilles de fougère ou de longs prismes. Si les vapeurs de sélénium entraînées par l'azote arrivent en plus grande abondance, les lames de nickel se recouvrent de cristaux beaucoup plus nets, résultant de la fusion des premiers cristaux formés. En arrêtant l'opération à ce moment, de façon à éviter la fusion complète de la croûte cristalline, on observe que celle-ci est constituée principalement par des doubles tétraèdres droits et gauches combinés. Ces cristaux sont très nets, ils possèdent une couleur grise à reflets bleutés et répondent à la formule Ni Se.

¹ *Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 556.

² Little. *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXII, p. 211.

³ Margottet. *Thèse de Doctorat*, Paris, 1879.

« Le protosélénium de nickel appartient donc bien au système cubique.

« On obtient encore ce même composé en faisant passer sur du chlorure de nickel anhydre, chauffé au rouge blanc dans un tube de porcelaine, un courant d'hydrogène sélénié.

« Les nacelles renferment une masse gris clair, fondue, à aspect métallique.

Sesquisélénium de nickel. — Le chlorure de nickel anhydre, porté au rouge sombre dans un courant d'hydrogène sélénié, donne naissance à des produits répondant, suivant les cas, aux formules Ni^2Se^3 ou Ni^3Se^4 . J'ai notamment obtenu un produit cristallisé, gris, présentant des formes dérivées du système cubique, dont la formule se rapproche de Ni^3Se^4 ; mais malgré un grand nombre d'essais, je n'ai jamais pu l'obtenir exempt d'un produit un peu moins riche en sélénium.

« *Bisélénium de nickel.* — Ce composé, répondant à la formule NiSe^2 , s'obtient en faisant réagir l'hydrogène sélénié sur le chlorure de nickel anhydre, chauffé à une température d'environ 300° . Il se présente sous l'aspect d'une masse friable d'un gris noir terne. L'oxyde de nickel donne les mêmes résultats.

« *Sous-sélénium de nickel.* — Les composés précédents, chauffés au rouge blanc dans un courant d'hydrogène, perdent du sélénium, mais lentement. Il en résulte une masse fondue jaune bronze à cassure métallique. Ce produit, trituré et soumis de nouveau à haute température à l'action de l'hydrogène pendant six à huit heures, se transforme en un sous-sélénium de nickel, Ni^2Se , se présentant sous la forme de masses fondues jaune d'or.

« Enfin, ce produit lui-même réduit par l'hydrogène, au feu de coke, perd lentement du sélénium et sa surface se recouvre de filaments striés et contournés, constitués par du nickel filiforme analogue à l'or, à l'argent et au cuivre filiformes préparés par M. Margottet.

« *Oxysélénium de nickel.* — Le sous-sulfure de nickel ayant été obtenu par Arfvedson⁴ dans la réduction du sulfate par l'hydrogène, j'ai essayé de préparer le sous-sélénium par la réduction du séléniate correspondant.

« Ce sel, soigneusement desséché, a été chauffé dans un courant d'hydrogène sec; au début il se forme de la vapeur d'eau et de l'anhydride sélénieux se sublime; puis, la température s'élevant, l'hydrogène réagit sur le sel avec incandescence avant le rouge sombre.

Si l'on arrête alors l'opération, on retire des nacelles une poudre vert foncé, non magnétique, se dissolvant en partie dans l'acide chlorhydrique dilué sans dégagement gazeux, et entièrement dans l'acide concentré avec dégagement de SeH^2 .

L'analyse de ce corps montre qu'il renferme un autre élément en plus du sélénium et du nickel, et, en effet, chauffé dans un courant d'hydrogène, il donne de la vapeur d'eau.

C'est donc un oxysélénium de nickel ou mieux, un mélange d'oxyde et de sélénium de nickel, dont les proportions varient avec la rapidité avec laquelle a été atteinte la température de réduction. En effet, le séléniate de nickel, par

⁴ Arfvedson. *Pogg. Ann.*, t. I, p. 66.

la chaleur seule et bien avant le rouge sombre, se dissocie en oxyde vert et anhydride sélénieux.

Si l'on effectue la réduction du séléniat au rouge, on obtient un mélange de séléniure de nickel et de nickel ne répondant pas à une formule définie; enfin, au rougeblanc, le contenu des nacelles est constitué par du nickel renfermant fort peu de sélénium.

Au four électrique, sous un arc de 1,000 ampères et 50 volts, le séléniat de nickel mélangé à du charbon est complètement réduit en nickel métallique.

Propriétés des séléniures de nickel. — L'acide chlorhydrique, même concentré et bouillant, les attaque fort peu. L'acide chlorhydrique gazeux les transforme lentement à haute température en chlorure de nickel lamelleux.

L'acide azotique les oxyde en donnant des sélénites.

Le chlore en déplace facilement, à chaud, le sélénium.

Grillés dans un courant d'oxygène ils donnent naissance à de l'oxyde vert de nickel et à de l'anhydride sélénieux.

En résumé, j'ai obtenu le protoséléniure de nickel en tétraèdres cubiques. J'ai préparé les sesqui, bi, sous-séléniures de nickel ainsi qu'un oxyséléniure qui n'étaient pas connus.

Enfin, j'ai montré que, réduits par l'hydrogène au rouge blanc, ces corps peuvent donner naissance à du nickel filiforme.

SÉLÉNIURES DE CADMIUM. — Obtenu récemment par M. Fonzes-Diacon. (Voir l'*Appendice*, p. 556.)

ALUMINATE MONOCALCIQUE CRISTALLISÉ *

Note de M. Dufau.

Nos connaissances sur les combinaisons de l'alumine avec l'oxyde de calcium sont extrêmement confuses. Par *voie humide*, Pelouze ² a obtenu un aluminate monocalcique hydraté; mais, d'après M. Tissier, la chaux serait susceptible de former, dans ces conditions, plusieurs aluminates; c'est ainsi qu'il se formerait, par double décomposition, des précipités renfermant depuis 33 jusqu'à 52 p. 100 d'alumine, sans excès de l'un ou l'autre des oxydes combinés ³. La *voie sèche* n'a pas fourni de renseignements plus précis sur ce genre d'oxydes doubles. Fremy reconnut qu'en chauffant au four à vent des mélanges correspondant aux compositions $Al^2 O^3 + Ca O$ $Al^2 O^3 + 2Ca O$; $Al^2 O^3 + 3 Ca O$, on obtenait des masses parfaitement fondues à cassure saccharoïde; mais il n'en isola aucune combinaison définie à l'état de pureté ⁴.

Ebelmen qui, par l'emploi de sa méthode générale, tenta de combiner ces deux oxydes, vit se former de *larges lames triangulaires*, dont il ne détermina pas la composition ⁵. Enfin, Deville, par fusion directe des deux

* Travail fait au Laboratoire des Hautes Etudes de M. Moissan.

² Pelouze. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXXIII, p. 15; 1851.

³ Tissier. *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 630; 1859.

⁴ Fremy. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. VII, p. 73; 1866.

⁵ Ebelmen. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXII, p. 247; 1847.

oxydes, obtint des *cristaux arrondis* sur les arêtes et sur les sommets, qui ne furent pas non plus analysés ¹.

Malgré l'aspect si différent des produits ainsi obtenus, ces deux auteurs ont annoncé avoir obtenu tous deux l'aluminate monocalcique, et cela, sur la seule considération des proportions des deux oxydes mis en présence.

Nous nous sommes proposé dans cette Note, de fixer le mode de combinaison, à haute température, de l'alumine avec l'oxyde de calcium.

En chauffant au four électrique un mélange intime de 100 parties d'alumine *fortement calcinée* et de 60 parties de chaux anhydre, avec un arc de 1000 ampères sous 45 volts, on trouve dans le creuset, après trois minutes de chauffe, une masse grise entièrement fondue qui, après cassure, se montre constituée par un épais feutrage de *fines aiguilles* brillantes. Dans les cavités qui boursoufflent la masse, ces aiguilles libres, atteignant plusieurs millimètres de longueur, peuvent être séparées à la pince et examinées immédiatement au microscope.

Pour débarrasser le produit ainsi obtenu de l'excès de chaux qui l'accompagne, on le traite, après pulvérisation, par l'alcool absolu bouillant acidifié par l'acide nitrique (1 p. 100). Ce traitement est suivi de lavages à l'alcool absolu à l'éther anhydre, et terminé par dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique. Le produit en sort souillé par du graphite ; en est séparé par sa différence de densité dans l'iodure de méthylène. On obtient ainsi une poudre cristalline, homogène au microscope, que l'on peut immédiatement soumettre à l'analyse. Pour cela, après dissolution à chaud dans l'acide chlorhydrique étendu, la liqueur est précipitée par l'ammoniaque ; mais il est indispensable d'en faire au moins trois précipitations successives pour séparer complètement l'alumine de la chaux.

Voici les chiffres ainsi obtenus :

	I	II	III	Théorie pour Al ² O ³ Ca
Al ² O ³	65,90	64,00	65,10	64,56
CaO.	33,00	34,49	33,90	35,34

C'est donc l'aluminate monocalcique que l'on obtient dans les conditions où nous nous sommes placé. Il se présente sous la forme d'*aiguilles* cristallines incolores et transparentes, paraissant être des prismes obliques à base rectangulaire, c'est-à-dire sous un aspect différent des produits obtenus par Ebelmen et par Deville. *Il ne raye pas le verre* et sa densité que l'on a dû prendre dans la benzine cristallisable, est de 3,671 (20°).

Cet aluminate de calcium est parfaitement stable à l'air sec, mais l'eau l'attaque facilement, il y a dissociation avec précipitation d'alumine, *il ne fait pas prise avec l'eau*. L'acide chlorhydrique l'attaque avec facilité, mais les acides nitrique, sulfurique, fluorhydrique, n'agissent que plus lentement. Le fluor, qui est sans action à froid, l'attaque à chaud avec incandescence et production de fumées blanches. Le chlore, le brome et l'iode et le soufre sont sans action marquée à la température de fusion du verre.

Le carbone n'agit qu'aux températures élevées de l'arc électrique. Il y a formation de deux carbures distincts ; on peut les séparer par l'action de

¹ Sainte-Claire Deville. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XLVI, p. 169 ; 1856.

l'eau qui ne décompose d'abord que le carbure de calcium; des lavages à l'eau acidulée par HCl séparent des lamelles jaunes de carbure d'aluminium.

Enfin, le carbonate de potasse et la potasse en fusion décomposent l'aluminate de calcium au rouge.

ALUMINATES POLYCALCIQUES. — Nous avons voulu nous rendre compte si la formation d'*aluminates polycalciques* était réalisable aux températures élevées de l'arc électrique; pour cela nous avons chauffé, dans les conditions de notre première expérience, des mélanges contenant deux, puis trois molécules de chaux pour une d'alumine.

En présence d'aussi grandes proportions d'oxyde basique, les creusets de charbon sont fortement attaqués; cette intervention du carbone, compliquant la réaction, rend difficile l'interprétation exacte des expériences.

Néanmoins, les produits obtenus, très différents d'aspect, ont été soumis aux essais suivants : *décomposition rapide au contact de l'eau* donnant lieu à un dégagement gazeux possédant fortement l'odeur d'acétylène; dès que la réaction est terminée, le résidu de cette attaque est rapidement lavé à l'alcool et à l'éther anhydres, puis desséché.

Une portion de ce résidu est épuisée par l'alcool absolu acidifié par l'acide nitrique, qui dissout de la chaux et fournit un produit cristallin mélangé de particules de carbone; le reste du résidu précédent, traité par l'eau acidulée par l'acide nitrique, s'y dissout complètement (sauf le carbone). Il y a donc bien eu combinaison des deux oxydes¹; de plus, le carbure de calcium formé ne peut être le résultat de la carburation d'un *aluminate* basique, puisqu'on ne retrouve ni alumine devenue insoluble dans les acides, ni carbure d'alumine; d'ailleurs, le gaz dégagé sous l'action de l'eau, qui est entièrement absorbable par le chlorure cuivreux ammoniacal, ne contient pas de proportion appréciable de méthane.

Il est donc probable que, dans des conditions de température aussi élevée, la formation d'aluminates polybasiques n'est pas réalisable.

En résumé, lorsqu'on chauffe à température suffisamment élevée un mélange d'alumine et d'oxyde de calcium, il y a combinaison des deux oxydes, pour former l'aluminate monocalcique ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}$) cristallisé en aiguilles.

¹ L'alumine employée dans ces expériences, fortement calcinée, était insoluble dans les acides.

APPENDICE

PARTIE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE

LA DISSOCIATION ÉLECTROLYTIQUE DES SOLUTIONS

PAR SVANTE ARRHÉNIUS

PROFESSEUR A L'UNIVERSITÉ DE STOCKHOLM, RECTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Traduit de l'allemand par Désiré Korda.)

Cette étude que nous donnons *in extenso*, vient compléter cette question développée déjà par nous dans le *Traité théorique et pratique d'Electrochimie*.

Introduction historique.

Lorsque Faraday (1833) exécuta ses recherches classiques sur la manière dont se comportent les électrolytes traversés par le courant électrique, il fit une observation bien inattendue. En effet, il constata que ce sont justement les sels, c'est-à-dire les substances maintenues, suivant l'avis des chimistes, par les forces les plus grandes, qui se décomposent le plus facilement par le passage de l'électricité. Il est remarquable que ce soient précisément les corps dont les molécules sont le plus intimement liées entre elles qui laissent passer le plus facilement l'électricité.

Clausius, qui examina plus tard (1857) le côté théorique de la conductibilité électrolytique, arriva à la conclusion que la plus petite force électrique est suffisante pour faire passer l'électricité à travers une solution saline. Ce fait, ne peut être expliqué autrement que par l'hypothèse que les deux ions d'un sel (Na Cl, par exemple) ne sont réunis par aucune force. Comme cette hypothèse n'aurait eu aucune chance d'être acceptée par les chimistes, Clausius en émit une autre en admettant que c'est seulement une fraction infinitésimale de nombre des molécules du sel, quantité échappant aux moyens d'investigation des chimistes, qui présente cette constitution. Il appuya sa manière de voir par des considérations de mécanique moléculaire sur la nature de la chaleur qui permettent de montrer que toutes les combinaisons chimiques peuvent exister, au moins en quantité infinitési-

male. Il n'est pas étonnant que cette façon de démontrer n'ait pu nullement impressionner les chimistes.

D'autres recherches du plus haut intérêt sur la conductibilité des sels furent exécutées par Hittorf (1853-1859) qui émit des idées bien en avance sur son époque. Il détermina la vitesse de translation relative des ions et établit que *tous les corps dissous, à fonctions acide, basique et saline sont des électrolytes*. Ses travaux, passèrent inaperçus, ou provoquèrent des discussions des plus violentes de la part des physiciens de l'époque. Les recherches de Hittorf n'ont été véritablement appréciées à leur valeur qu'à la suite d'un travail de Kohlrausch (1877) sur la conductibilité d'une grande quantité de divers sels. C'est dans ce travail que Kohlrausch arrive à la conclusion, basée sur ses travaux, ainsi que sur ceux de Hittorf, que la conductibilité d'un électrolyte (sel, acide, ou base) peut être calculée comme la somme de deux termes dont l'un caractérise l'anion et l'autre le cation. Ainsi, par exemple, la conductibilité du sel marin, Na Cl, dont l'anion est Cl et dont le cation est Na, est égale à la somme de la conductibilité de Cl et de celle de Na. En un mot, la conductibilité électrique est une propriété additive. Malheureusement, cette loi ne put être vérifiée alors que pour des groupes limités de substances se ressemblant beaucoup au point de vue chimique. En effet, Kohlrausch dut, par exemple, attribuer une conductibilité beaucoup plus petite au Na dans les sels Na^2SO^4 et Na^2CO^3 que dans les sels Na Cl, Na Br et NaI (pour ces trois derniers toutefois le même nombre peut être adopté).

Débuts de la théorie de la dissociation électrolytique.

En 1883, j'ai exécuté diverses recherches sur la conductibilité des électrolytes et, m'appuyant sur tous les résultats d'expériences antérieures, je suis arrivé à cette conclusion que, dans une solution saline, une partie seulement des molécules conduit l'électricité, tandis que les autres molécules ne sont pas conductrices. Les molécules conductrices sont considérées d'après Clausius comme dissociées en leurs ions. En diluant davantage une solution saline aqueuse, c'est-à-dire en y ajoutant de l'eau, on augmente le nombre des molécules conductrices au détriment des molécules non conductrices. Cette augmentation a lieu d'abord rapidement, ensuite plus lentement et d'une manière asymptotique par rapport à une certaine limite. Cette dernière n'est atteinte probablement qu'au moment où toutes les molécules sont devenues conductrices (dilution d'un degré infini). La règle de Kohlrausch ne s'applique qu'à cette dilution d'un degré infini, mais elle est valable pour tous les électrolytes et non seulement pour des groupes de sels de propriétés semblables. Si cependant la règle de Kohlrausch reste valable à l'intérieur d'un tel groupe, même pour des dilutions de degrés finis, cela résulte de ce que, pour une dilution du même degré, à l'intérieur de ce groupe, le nombre des molécules conductrices est indépendant de la nature du sel.

Une comparaison avec l'affinité des acides étudiée par M. Berthelot a démontré que la conductibilité d'un acide marche parallèlement à son affinité. Il s'ensuit que les molécules conductrices sont en même temps les

plus actives au point de vue chimique. La vitesse de réaction dans les phénomènes chimiques, où des acides interviennent, est par conséquent proportionnelle à la conductibilité des acides. Infiniment dilués tous les acides doivent avoir la même action. Comme ce sont les ions des électrolytes qui agissent chimiquement, il est évident que, par exemple, tous les sels de fer qui contiennent le fer comme ion fournissent des réactions identiques. Par contre des sels de fer, le ferrocyanure de potassium par exemple, dans lesquels le fer ne joue pas le rôle d'un ion, ne donnent pas les réactions caractéristiques du fer. Si l'on mélange deux sels qui ne contiennent que des molécules conductrices (dissociées), on obtient, en général, d'autres sels composés de molécules conductrices seules (en solution très étendue).

En réalité, aucune transformation chimique n'a donc eu lieu. Par conséquent, on n'observe aucune production de chaleur non plus. Ce phénomène, qui a déjà été reconnu par Hess (1842), s'appelle la *thermoneutralité saline*. En mélangeant un acide composé de molécules conductrices seules (en solution très étendue) avec une base analogue, on obtient de l'eau qui ne conduit pas et un sel qui n'est composé que de molécules conductrices.

Comme les deux ions du sel (les molécules conductrices) se trouvaient précédemment dans l'acide et dans la base, toute la réaction chimique consiste en ce que les ions de l'eau, l'hydrogène (H) et l'hydroxyle (OH), se sont transformés en molécules aqueuses non conductrices (HOH). La marche de la réaction est, par conséquent, dans tous les cas la même ; le développement de chaleur doit donc être également le même, ce qui est en parfait accord avec l'expérience.

Objection principale des chimistes contre l'hypothèse de la dissociation électrolytique.

Comme on le voit par cet exposé, en 1883, la plupart des conclusions de la théorie de la dissociation électrolytique étaient déjà tirées. La raison pour laquelle le pas complet ne fut pas effectué et pour laquelle on a laissé ouverte la possibilité que dans une solution très étendue une fraction très faible seulement des molécules salines se trouve dissociée, fut la même que celle qui avait amené Clausius à une hypothèse analogue. En effet, l'opposition de la part des chimistes contre l'hypothèse d'une dissociation à peu près complète serait devenue définitive, si cette théorie n'avait pas été étayée par d'autres expériences.

Déjà, contre la théorie d'une dissociation faible, la résistance fut tellement violente qu'il devenait nécessaire d'éliminer l'objection la plus importante.

Les chimistes ont cette opinion solidement appuyée sur toutes leurs analyses, que les corps possèdent une composition constante conforme à leurs formules chimiques. Ainsi, par exemple, tous les échantillons de chlorure de sodium que l'on a soumis à l'analyse contiennent exactement 35,6 parties de chlore contre 23 parties de sodium, comme la formule NaCl l'indique. Cela est aussi vrai pour toutes les solutions de ce corps. Si maintenant une petite quantité de chlorure de sodium était dissociée en chlore et en sodium, on devrait pouvoir imaginer qu'une faible partie, soit du

chlore, soit du sodium, puisse être enlevée de la solution sans qu'une partie correspondante de l'autre composant la suive. Cela pourrait être réalisé, par exemple, au moyen de la diffusion ; car, en général, les différents corps et par conséquent le sodium et le chlore, présentent une vitesse de diffusion différente. La raison pour laquelle ce phénomène n'a lieu que dans une mesure tellement faible qu'aucune analyse chimique ne puisse le mettre en évidence est la suivante :

Supposons que nous mettions une couche d'eau pure au-dessus d'une solution de chlorure de sodium et que le chlore, ainsi du reste que cela arrive dans la réalité, diffuse plus vite dans l'eau que le sodium. Conformément à la loi de Faraday, des quantités équivalentes de chlore et de sodium sont liées respectivement à des quantités égales d'électricité négative et positive, s'élevant à 96.500 coulombs pour 35,6 gr. de chlore et pour 23 grammes de sodium. Comme l'eau contient, après une courte durée de diffusion, un peu plus de chlore, elle devient négative, et la couche de la solution qui reste au-dessous se charge de la même quantité d'électricité positive. Il en résulte des forces électriques qui, ainsi qu'il est facile de le démontrer, suffisent déjà pour retenir, pour un excès tellement faible qu'il est impossible de le mettre en évidence par voie d'analyse (soit pour une quantité d'environ 10-12 milligrammes de chlore dans l'eau), le reste du chlore et pour amener, par contre, le sodium jusqu'à ce que les vitesses différentes de diffusion soient compensées. Les quantités passées dans la couche d'eau supérieure sont devenues les mêmes.

En raison des charges électriques des ions, il devient impossible de les séparer dans une mesure accessible à l'analyse. Cela est également vra pour les autres méthodes de séparation, et non seulement pour la méthode par diffusion. Sous ce rapport, la dissociation ordinaire diffère, cette dernière pouvant être mise en évidence précisément par des phénomènes de diffusion.

En réalité, il est facile de constater la charge différente des deux liquides dans le cas qui nous occupe et de réaliser une vitesse de diffusion différente pour le chlore et le sodium, en enlevant les charges au moyen d'électrodes qui ne se polarisent pas. C'est précisément la voie qui a conduit M. Nernst à sa théorie des courants de concentration. Mais, en enlevant les charges au moyen d'électrodes ne se polarisant pas, on provoque d'autres réactions chimiques qui ont pour effet que les deux couches contiennent toujours des quantités non accessibles à l'analyse, qui servent à la conservation des charges inégales (différence de potentiel) entre les deux couches. La présence de ces charges inégales doit, en elle-même, être considérée comme une preuve péremptoire d'un faible excès de chlore dans l'eau et de sodium dans la solution saline. C'est qu'en effet les mesures électriques faites dans cet ordre d'idées sont d'une sensibilité de plusieurs billions de fois (10^{13} fois) plus grande que les mesures chimiques.

La théorie de van t'Hoff pour les solutions.

La théorie de la dissociation électrolytique n'aurait jamais pu arriver à être admise, si van t'Hoff, se basant sur un grand nombre de résultats d'expériences dus à M. Raoult, n'avait pas publié à peu près en même

temps (1886) sa célèbre théorie des solutions. Cette théorie indique que les corps en dissolution sont régis exactement par les mêmes lois que les gaz, si l'on remplace la pression de ces derniers par la pression osmotique des premiers corps. De plus, il a montré comment on peut calculer la pression osmotique, si l'on connaît la tension de vapeur, le point de congélation ou le point d'ébullition d'une solution. Précisément pour la détermination de ces trois valeurs, notamment en ce qui concerne le point de congélation, une grande quantité d'expériences de M. Raoult a pu servir à van t'Hoff, de telle sorte qu'il a pu étayer solidement sa théorie par l'expérience. Sa théorie était également d'accord, dans la plupart des cas, avec la pratique ; cependant une classe très nombreuse et importante de corps a formé des exceptions tout à fait notables et très irrégulières.

Pour tout électricien, il était immédiatement manifeste que cette classe de corps coïncide complètement avec les électrolytes qui conduisent le mieux. Et l'écart de la loi de van t'Hoff était tel qu'on ne put l'expliquer qu'en admettant une dissociation partielle de ces corps. En effet, tandis que par exemple le point de congélation d'une solution de 1 mol⁴ d'alcool (46 gr.) dans 1 litre d'eau ou d'une autre solution normale d'un corps non conducteur se trouve à la température de $-1^{\circ},85$ C., celui d'une solution normale de chlorure de potassium, de chlorure de sodium, d'acide chlorhydrique ou de soude caustique est à environ $-3^{\circ},26$ C. La solution normale de chlorure de sodium se comporte comme si elle contenait 1,75 mol par litre. Cela peut être interprété évidemment de la façon suivante : les molécules de Na Cl sont en partie (75 p. 100) dissociées en Na et Cl. Cette solution contient alors, en somme, 1,76 mol par litre, c'est-à-dire, 0,25 mol de Na Cl, 0,75 mol de Cl et 0,75 de Na séparés.

Si l'on veut employer ce mode d'explication, il est nécessaire d'admettre une profonde dissociation des sels dans les solutions aqueuses. Que van t'Hoff n'ait pas employé cet échappatoire, cela s'explique par l'aversion naturelle du chimiste contre une telle hypothèse. Elle serait, du reste, inadmissible si les produits de dissociation Na et Cl, c'est-à-dire les ions, n'étaient pas pourvus de fortes charges de sens contraire empêchant la dissociation à la manière ordinaire, comme nous l'avons déjà dit plus haut.

Il y a là évidemment un moyen de mesurer le degré de dissociation. Un autre moyen de déterminer cette quantité est fourni par la mesure de la conductibilité électrique. En effet, en mesurant la conductibilité électrique d'une solution saline, on trouve qu'elle est à peu près proportionnelle à la teneur en sel. Il est donc naturel de diviser la conductibilité par la concentration de la solution exprimée en mol par litre. Le quotient s'appelle la *conductibilité moléculaire* de la solution en question.

Pour donner une idée de ces quantités, j'indique ci-après les conduc-

⁴ Mol ou gramme-molécule veut dire autant de grammes d'une substance que le chiffre représentant sa masse moléculaire l'indique. Par exemple, 1 mol d'eau, H²O d'un poids moléculaire de 18, veut dire 18 grammes d'eau. De même, 1 mol d'alcool éthylique C²H⁵OH, dont la masse moléculaire est de 46, correspond à 46 grammes d'alcool éthylique. Une solution normale est celle qui contient 1 mol par litre de solution. Une solution normale d'alcool éthylique contient, par conséquent, 46 grammes d'alcool éthylique par litre de solution. Une solution deux fois concentrée est 2-normale et ainsi de suite.

tibilités des diverses solutions de chlorure de potassium à 18°C., suivant les mesures de Kohlrausch. Dans la première colonne, on trouve le nombre de litres (v) dans lesquels 1 mol (74,5 gr.) de KCl a été dissous ; vient ensuite, dans la deuxième colonne, la conductibilité (λ_v) multipliée par 10-8, en prenant pour unité la conductibilité du mercure à 0°C. et à 760 millimètres de pression (unité de Siemens) ; et enfin on trouve, dans la troisième colonne, la conductibilité moléculaire (μ_v), le produit des deux quantités précédentes $\mu_v = v \lambda_v$.

v	λ_v	μ_v	$\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$
1	918	918	0,746
2	479	958	0,779
5	202	1.009	0,820
10	105	1.047	0,851
20	54	1.083	0,881
50	22,4	1.123	0,913
100	11,5	1.147	0,933
200	5,82	1.165	0,947
500	2,37	1.185	0,963
1.000	1,19	1.193	0,970
2.000	0,60	1.201	0,977
5.000	0,241	1.209	0,983
10.000	0,121	1.213	0,986
∞	0	1.230	1,000

Comme on le voit dans ce tableau, la conductibilité moléculaire (μ_v) va en augmentant au fur et à mesure que la concentration diminue, au début assez rapidement, ensuite de plus en plus lentement pour une même augmentation de v . On dirait que μ_v tend d'une manière asymptotique vers une valeur limite. Cette limite peut être déterminée par diverses méthodes, par exemple au moyen d'une représentation graphique. On trouve de cette façon, pour la valeur limite en question appelée conductibilité moléculaire pour un degré de dilution infini, le chiffre 1230.10-8 qui est inscrit à la fin de la colonne.

Admettons maintenant que nous ayons entre deux électrodes successivement des solutions de chlorure de potassium de différente concentration, et supposons que toutes les molécules de chlorure de potassium soient dissociées en leurs ions de chlore et de potassium. Si nous établissons alors une force électromotrice entre les deux électrodes, nous devrions obtenir un courant d'intensité proportionnelle au nombre des ions de chlore et de potassium. C'est-à-dire à la concentration des solutions. En effet, chaque ion de potassium a, à égalité de température, la même part dans la convection de l'électricité. Tous les ions de potassium, étant également chargés, sont mus par des forces égales et éprouvent la même résistance par frottement pendant leur mouvement de la part des molécules d'eau. Tous ont, par conséquent, la même vitesse et concourent dans la même mesure au transport de l'électricité. Cela arrive de même pour tous les ions de chlore entre eux. Donc, en admettant la même force électromotrice extérieure, le transport de l'électricité doit être proportionnel, à égalité de température, au nombre des ions de potassium ou, ce qui est la même chose, au nombre des ions de chlore. Donc, si une solution deux fois plus concentrée (par

exemple $v = 1$) contenait deux fois plus d'ions de potassium qu'une solution de concentration simple ($v = 2$), sa conductibilité devrait être deux fois plus grande, c'est-à-dire μ_v devrait être la même pour les deux solutions. Or il n'en est rien, car μ_v est un peu plus petit pour la solution plus concentrée ($v = 1$). Par conséquent il ne doit pas y avoir deux fois plus d'ions de potassium dans la première solution que dans la deuxième.

La quantité μ_v va toujours en augmentant avec la dilution ; la fraction dissociée en ions va donc aussi en augmentant. Pour une dilution infinie, μ_v atteint la valeur μ_∞ correspondant à la dissociation complète. Si toutes les molécules de chlorure de potassium étaient dissociées en leurs ions de chlore et de potassium, les différentes solutions devraient avoir la même valeur ($\mu_\infty = 1230.10^{-8}$) pour μ_v . Pour trouver ainsi le nombre des molécules dissociées, on n'a donc évidemment qu'à diviser μ_v par μ_∞ .

De cette façon on obtient une nouvelle détermination du degré de dissociation. En comparant les valeurs du degré de dissociation obtenues par cette méthode électrique avec les valeurs déterminées par la méthode du point de congélation, j'ai trouvé en 1887 pour les solutions examinées jusque-là, dans la plupart des cas, une concordance remarquable. Dans quelques cas pourtant la concordance laissait à désirer. Ils furent soumis à une révision qui a donné partout des résultats favorables. Il y a bien certains écarts entre les deux valeurs pour des concentrations élevées, mais non pour des concentrations faibles. Ces écarts sont sans doute en relation avec ceux que l'on rencontre quelquefois pour les lois des gaz par rapport aux lois des sels dissous et dont on parlera plus loin.

Le degré de dissociation ainsi calculé était remarquablement grand. Ainsi, par exemple, pour 1 mol de K Cl dans 1 litre il vaut 0,75, c'est-à-dire que dans une solution normale de K Cl (d'environ 8 p. 100) pas moins de 75 molécules sur 100 devraient être dissociées en leurs ions (K et Cl). Le degré de dissociation pour d'autres degrés de concentration des solutions de K Cl est indiqué sur le tableau précédent. Les autres sels, les acides forts et les bases, composés de deux ions monovalents, donnent à peu près les mêmes valeurs (en moyenne des valeurs un peu plus faibles). Ce sont en effet ceux qui sont les plus dissociés parmi les électrolytes. Mais même les sels les moins dissociés parmi les sels ordinaires comme le sulfate de magnésium ont encore 43 p. 100 de dissocié dans une solution d'un dixième normale et même plus quand ils sont dilués davantage. Il ne doit donc plus être question d'un nombre tellement infinitésimal de molécules dissociées qu'il ne puisse pas être manifesté par des moyens chimiques. Donc si les expériences faites sur deux terrains aussi différents que la théorie de la chaleur et celle de l'électricité, n'avaient pas conduit à des résultats tout semblables, on serait sans doute resté, malgré les objections insoutenables, aux anciennes idées. Pour la plupart ce fut pourtant ainsi et il fallut dix ans de travail intense pour le développement des nouvelles idées, jusqu'à ce que la résistance opposée par les idées classiques ait pu être vaincue.

Propriétés additives.

Pour étayer davantage la théorie de la dissociation électrolytique on a eu recours à un phénomène très général. Il se trouve, en effet, qu'une pro-

priété quelconque d'une solution saline peut être représentée numériquement comme la somme de trois valeurs dont l'une concerne l'ion positif, la deuxième l'ion négatif et la troisième se rapporte au dissolvant. L'une ou l'autre, quelquefois même la troisième de ces valeurs, peuvent être nulles. Comme cas le plus simple nous pouvons choisir celui où l'un des ions agit seul, tandis que l'autre, ainsi que le dissolvant, n'a aucune action. Tel est le cas pour la rotation du plan de polarisation par les divers sels de l'acide tartrique. Là, l'ion de l'acide tartrique a un pouvoir rotatoire, par contre ni les ions positifs (K, Na, Li, Az H⁺ les ions organiques de l'ammonium), ni l'eau dissolvante n'en ont. En dilution infinie tous ces sels doivent être considérés comme complètement dissociés. Par conséquent, en combinant des quantités égales d'ions d'acide tartrique avec les divers ions positifs, autrement dit en dissolvant des quantités équivalentes des divers sels en volumes égaux, l'effet de tous ces sels, suffisamment dilués, sera le même, ce qui est confirmé d'une manière éclatante par l'expérience (loi de Oudemans). Par contre on ne réussit pas à faire entrer l'acide tartrique, qui est relativement peu dissocié, dans cette loi, car il est trop loin de la dissociation complète pour toutes les dilutions que l'on peut examiner pratiquement.

C'est un cas classique d'une propriété additive. La règle se maintient bien pour toutes les solutions où il s'agit des électrolytes fortement dissociés, par contre elle est en défaut pour celles des électrolytes faiblement dissociés, comme les acides et bases faibles.

Citons un autre cas, où deux des corps en dissolution sont actifs et le troisième ne l'est pas : c'est le cas de la conductibilité moléculaire des sels.

Les deux ions concourent au transport de l'électricité; par contre, l'eau n'y est en aucune manière sensible. Dans ces conditions et pour une dilution infinie, la conductibilité moléculaire d'un sel doit pouvoir être représentée comme la somme de deux nombres se rapportant l'un à l'ion positif et l'autre à l'ion négatif. Et tout en combinant un ion positif, comme par exemple le potassium, avec un ion négatif quelconque, on doit retrouver toujours le même nombre pour l'ion positif. Ce fait est également confirmé par l'expérience (modification de la loi de Kohlrausch). Dans ce cas, on peut déterminer la valeur absolue pour la propriété de l'un ou de l'autre ion au moyen des résultats de Hittorf sur le transport des ions, c'est-à-dire la proportion dans laquelle chaque ion participe à la propagation de l'électricité.

Un troisième cas, qui est en même temps le plus général, dans lequel aussi bien les ions que le dissolvant sont actifs, peut être représenté par le poids spécifique des solutions. Si la solution contient, dans 1 litre, n molécules-grammes de l'ion sodium et de l'ion chlore, le poids spécifique (S) a la valeur suivante :

$$S = 1 + n\alpha + n\beta,$$

en prenant le poids spécifique de l'eau pure comme unité (à la température donnée), α et β sont des quantités qui caractérisent l'ion du sodium et l'ion du chlore. Ces deux quantités caractéristiques s'appellent, suivant Valson, des *modules*. Le module du sodium doit se retrouver pour tous les sels du sodium et celui du chlore pour tous les chlorures. C'est, du reste, ce qui arrive en réalité (loi de Valson).

Valson a formé des modules analogues pour la capillarité. Pour la com-

pressibilité des solutions salines, Roentgen et Schneider ont également dressé des modules.

Dans le cas précité, n devrait être, en réalité, très petit, afin que les molécules puissent être considérées comme complètement dissociées. Mais l'expérience nous apprend, pour le poids spécifique, que n peut avoir des valeurs très considérables sans que cette propriété cesse d'être vérifiée de très près. Cela vient de ce que, dans ce cas, l'effet d'une molécule non dissociée est sensiblement égal à la somme des effets des deux ions dont elle peut être composée. C'est ce qui arrive également quoique dans une mesure plus restreinte, pour la rotation du plan de polarisation. La plupart des propriétés mécaniques et thermiques rentrent dans cette catégorie. Par contre, ce n'est nullement exact dans d'autres cas, comme, par exemple, pour la conductibilité électrique moléculaire, puisque la conductibilité de la molécule non dissociée est nulle, par conséquent bien différente de celle des deux ions. Dans le premier cas, la connaissance des modules suffit pour calculer la propriété en question pour une solution saline quelconque, même concentrée. Dans le deuxième cas, il faut également tenir compte du degré de dissociation, si l'on veut obtenir une idée exacte de la propriété en question. Le premier groupe est, sous ce rapport, très simple au point de vue pratique, et, pour connaître d'une façon quantitative les propriétés de sels innombrables, il suffit de déterminer les modules d'ions relativement peu nombreux.

De cette façon, le chapitre de la Physique qui traite des solutions salines a reçu une très grande clarté, qui lui faisait défaut auparavant.

Toutes les propriétés physiques qui ont été étudiées jusqu'ici se comportent, dans les solutions salines, d'une manière additive. En dehors de celles que nous avons déjà nommées, nous allons mentionner encore les suivantes :

Le frottement interne, la chaleur spécifique, le volume moléculaire, le frottement moléculaire lors de la diffusion, la couleur (absorption de la lumière), la rotation magnétique du plan de polarisation, la réfraction de la lumière, le magnétisme moléculaire et l'effet appelé *effet salin* lors des réactions catalytiques.

Comme, d'un autre côté, les solutions jouent le plus grand rôle parmi tous les corps dans la nature, leur connaissance précise est d'une importance capitale. Ce sont les solutions qui remplissent l'océan, les mers et les rivières, qui maintiennent le sol humide et amènent ainsi la nourriture aux plantes. Elles constituent, pour tout être vivant, la première condition de la vie sous la forme des humeurs physiologiques (humeur cellulaire, sang, etc.). Même la masse intérieure de la Terre existe sous forme de solution qui s'est décantée pour former la croûte solide et se décante encore (dans les volcans, par exemple).

Propriétés chimiques additives. — Une solution de chlorure de sodium doit présenter quatre sortes de réactions : celles qui concernent le dissolvant (l'eau), celles qui caractérisent les molécules non dissociées (Na Cl), et enfin celles qui concernent séparément les deux ions, le sodium seul et le chlore seul. Le fait que les solutions aqueuses présentent toutes les réactions de l'eau n'offre aucun intérêt particulier. Les réactions des molécules non dissociées, comme le Na Cl, semblent s'effectuer, en général, très lentement et

ne possèdent pas, par conséquent, une grande importance pratique. Par contre, les ions réagissent excessivement vite, de telle sorte que certains chimistes émettent cette théorie qu'il n'y a pas d'autres réactions que celles-là. Dans ce cas, les réactions entre molécules non dissociées ne seraient qu'apparentes et seraient dues à des ions en faible quantité, qui souvent ne peut même pas être mesurée, et qui y existeraient toujours. Cette opinion rencontre un appui dans le fait que des acides concentrés (non dissociés) ne peuvent pas chasser l'acide carbonique des carbonates, tandis que les mêmes acides, dès qu'on leur ajoute de l'eau, le font d'une manière tumultueuse. De même, on peut conserver de l'acide sulfurique concentré dans des vases en tôle d'acier, tandis que la tôle d'acier est très rapidement attaquée par de l'acide sulfurique dilué. De même, l'acide nitrique n'attaque le fer qu'après sa dilution dans l'eau.

Donc, comme la solution de chlorure de sodium présente les propriétés chimiques de l'ion sodium, ainsi que celles de l'ion chlore, elle doit posséder des réactions communes en partie avec toutes les solutions contenant des ions sodium et en partie avec les solutions contenant des ions chlore. Cela se réalise, en effet, et cette loi forme la base de toute la Chimie analytique. On dit que ces réactions, depuis des temps lointains, sont celles du sodium et celles du chlore, tandis qu'il faudrait dire plus exactement que ce sont les réactions de l'ion sodium et celles de l'ion chlore. Les corps qui, tout en contenant du chlore, ne contiennent pas des ions du chlore, ne présentent pas non plus les réactions caractéristiques de cet élément, comme on peut le constater facilement chez les chlorates et les chlorures organiques, acide acétique chloruré, etc. La loi des anciens chimistes : *Corpora non agunt nisi soluta* se modifie, suivant les nouvelles idées, de la façon suivante : *Il n'y a que les ions qui réagissent.*

Il existe une classe de réactions très curieuses dites *catalytiques*, où la présence d'un corps, qui n'est pas modifié par la réaction, accélère pourtant cette dernière d'une façon importante. Par exemple le sucre de canne se transforme, en présence d'acides, en dextrose et lévulose, en absorbant de l'eau. La réaction a, sans doute, lieu également dans de l'eau pure, mais si lentement que l'on ne peut pas la constater d'une manière sûre à température ordinaire (20°). Comme tous les acides présentent cette propriété, il est à supposer que c'est l'ion de l'hydrogène, commun à tous les acides, qui exerce l'action dont il s'agit. Il doit être alors indifférent d'ajouter tel ou tel acide au sucre, pourvu que la quantité employée contienne la même quantité d'ions d'hydrogène. Cela concorde complètement avec l'expérience, comme une étude approfondie l'a démontré.

Pour d'autres réactions catalytiques, où ce sont les acides et les bases qui constituent les corps actifs (plus exactement les ions H ou les ions OH), des conditions analogues subsistent.

Une classe de réactions d'une importance considérable pour la Biologie est celle des effets des poisons et des produits pharmaceutiques. Dans ces cas, les ions jouent également le rôle principal, comme les nombreuses recherches récentes effectuées sur ce terrain l'ont montré. Depuis longtemps, on sait que des quantités équivalentes de sels de quinine ou de la morphine agissent de la même manière. En effet, les sels dont il s'agit, en arrivant dans les liquides de l'estomac ou du sang, se présentent sous forme de solutions

tellement diluées que l'on peut les considérer comme complètement dissociés. En absorbant des quantités équivalentes de sels de quinine, on introduit chaque fois la même quantité d'ions de quinine à l'intérieur du corps, indépendamment des autres ions négatifs (chlore ou ion de sulfate, etc.), qui les accompagnent mais qui n'agissent pas physiologiquement.

Les conditions d'équilibre dans les solutions électrolytiques.

Comme les ions ont une existence indépendante dans les solutions, il est nécessaire que, pour eux et pour la partie non dissociée de l'électrolyte, les conditions d'équilibre exprimées par la loi Guldberg-Waage soient valables. C'est d'autant plus vrai que van t'Hoff a démontré que les lois des gaz s'appliquent aux corps en dissolution et que la loi de Guldberg-Waage peut être déduite des lois des gaz au moyen de la Thermodynamique, comme l'a indiqué le premier Horstmann.

Cette relation fut vérifiée d'abord par Ostwald, et, à peu près en même temps (quoique la note ne fut publiée qu'un peu plus tard), par van t'Hoff. Si nous avons, par exemple, de l'acide acétique (CH^3COOH) en dissolution, une partie des molécules (la fraction α) est dissociée en ses ions H et CH^3COO (ion acétique). La quantité dissociée (le degré de dissociation α) peut être calculée d'après la conductibilité comme le rapport $\mu_v : \mu_\infty$. Ici μ_∞ peut être déterminé au moyen de la loi de Kohlrausch et μ_v peut être mesuré directement. Supposons que nous ayons dissous un mol (60 gr.) d'acide acétique dans un volume v d'eau, dans ce cas $(1 - \alpha)$ mol de CH^3COOH et α mol de H et de CH^3COO existent les uns à côté des autres. La loi de Guldberg-Waage exige maintenant que la concentration de la partie non dissociée de l'acide acétique soit dans un rapport constant avec le produit des deux concentrations des ions. Par conséquent, il faut que, l'on ait :

$$k \frac{1 - \alpha}{v} = \left(\frac{\alpha}{v} \right)^2.$$

On peut voir d'après les mesures suivantes effectuées par van t'Hoff sur la conductibilité de l'acide acétique à $14^{\circ},1$ C., combien cette relation est d'accord avec l'expérience. Dans ce cas, $k = 178 \cdot 10^{-7}$. On n'a pas une concordance aussi parfaite, à beaucoup près, quand il s'agit des gaz.

100 α			
v	μ_v	observé	calculé
0,994	1,27	0,402	0,42
2,02	1,94	0,614	0,60
15,9	5,25	1,66	1,67
18,9	5,63	1,78	1,78
1 500	46,6	14,7	15,0
3 010	64,8	20,5	20,2
7 480	95,1	30,1	30,5
15 000	129	40,8	40,1
∞	316	100	100

On a des relations semblables pour tous les acides et bases faibles. La valeur de k , appelée *constante de dissociation*, change d'un cas à l'autre. Elle varie également avec la température.

Cependant il arrive, sans qu'on ait pu le prévoir, que les acides et les bases fortement dissociés, ainsi que les sels, s'écartent beaucoup de cette loi. A la place de cette dernière, c'est une relation numérique due à M. Rudolphi ou une modification de cette relation indiquée par van t'Hoff qui fournit une grande approximation. Cette relation est la suivante :

$$k \frac{1 - \alpha}{v} = \left(\frac{\alpha}{v} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Il est intéressant, au point de vue théorique, de retrouver la cause de cet écart. Nous y reviendrons.

De même que l'on peut calculer l'équilibre entre une sorte de molécule et ses ions, on peut déterminer l'équilibre entre un nombre quelconque de sortes de molécules et leurs ions. C'est le cas général de l'équilibre chimique dans les systèmes homogènes. De ces calculs il résulte que le degré de dissociation d'un acide faible s'abaisse beaucoup si l'on ajoute un sel neutre (très dissocié) de cet acide. Ainsi, par exemple, le degré de dissociation de l'acide acétique diminue énormément, quand on ajoute à la solution une certaine quantité d'acétate de soude. Le degré de dissociation (la quantité d'ions H) peut être déterminé au moyen d'une réaction catalytique (par exemple l'inversion du sucre de canne); les expériences indiquent une concordance parfaite avec ce que l'on peut prévoir par les considérations théoriques.

Ce cas comprend également celui du partage d'une base entre deux acides mélangés. Les chimistes (Thomsen et Ostwald) ont déterminé le rapport suivant lequel une base (dans la plupart des cas la soude) se partage entre deux acides, en ayant recours à divers moyens, entre autres au dégagement de chaleur lors du mélange de solutions salines avec des acides ou bien au changement de volume ou du coefficient de réfraction optique de pareils mélanges. La théorie conduit à la conclusion que ce rapport doit être le même que celui des degrés de dissociation des acides pour la dilution employée, ce qui concorde bien avec les expériences.

L'eau peut être également considérée comme un acide ou une base faible, étant un peu dissociée, quoique très faiblement, en ses ions H et OH. Le degré de dissociation est, suivant les mesures de Kohlrausch et Heydweiller, 6,3. 10⁻¹⁰ pour 0° C., 14,3. 10⁻¹⁰ pour 18°C., 26,5. 10⁻¹⁰ pour 34°C. et enfin 44,7. 10⁻¹⁰ pour 50°C. Par conséquent, un sel quelconque dissous dans l'eau doit être décomposé par l'eau (hydrolyse). L'hydrolyse de sels dérivant des acides et bases forts est insignifiante; pour d'autres sels elle est souvent importante et dans beaucoup de cas peut même être mesurée. On peut faire le calcul théorique et il est bien d'accord avec l'expérience.

Influence de la température sur la constante de dissociation. — Ainsi qu'il résulte des chiffres indiqués ci-dessus, le degré de dissociation de l'eau va en augmentant avec la température d'une façon très notable. Le cas n'est pas le même, au moins de même mesure, pour d'autres acides ou bases. Pour quelques-uns la dissociation diminue même quand la température augmente,

ce qui étonne beaucoup de chimistes, car cela est relativement très rare pour une dissociation ordinaire. Il s'ensuit que l'eau devient, quand la température augmente, un acide (ou base) de plus en plus fort, c'est-à-dire que l'hydrolyse augmente beaucoup avec la température. C'est un fait du reste bien connu des chimistes.

Par le changement de l'état de dissociation de l'eau avec la température, on peut, au moyen d'une formule déduite par van t'Hoff de la thermodynamique, calculer la chaleur de dissociation de l'eau. On trouve de cette façon un chiffre qui concorde de très près avec la chaleur de neutralisation (13 600 cal. à 25° C.) observée directement par Thomsen, comme, du reste, cela doit être le cas, d'après ce qui a été dit plus haut.

Même pour d'autres électrolytes, par exemple l'acide acétique, on peut, de la même façon, calculer la chaleur de dissociation. Par conséquent, il est possible de calculer également la chaleur de neutralisation d'un acide fort (à la chaleur correspondante à la formation de H O des ions H et OH), diminuée de la quantité de chaleur nécessaire à sa propre dissociation. Les chaleurs de neutralisation ainsi calculées concordent bien avec l'expérience.

Équilibres hétérogènes. — Il arrive souvent que l'un des corps ayant sa part dans les conditions d'équilibre est difficilement soluble. On se sert maintes fois de ce phénomène dans l'analyse chimique. C'est ainsi que l'on sépare le baryum (Ba SO^4). Dans cet exemple, ce ne peut être ni les ions de SO^4 , ni les ions de Ba qui amènent la séparation, car, en définitive, ces ions se trouvent également dans des solutions salines, comme dans celles de Ba Cl^2 ou Na^2SO^4 en grandes quantités; la non-solubilité doit donc être due uniquement aux molécules non dissociées du Ba SO^4 .

Dès que le BaSO^4 s'est déposé, la loi de l'équilibre hétérogène devient valable, c'est-à-dire qu'une partie constante de ce sel doit se trouver dans la solution; autrement dit, la solution doit être saturée par rapport à Ba SO^4 . Ce Ba SO^4 dissous se trouve (d'une façon à peu près analogue à ce qu'exige la loi des dissolutions de van t'Hoff) en équilibre avec ses ions Ba et SO^4 . Appelons les concentrations C_1 , pour le Ba SO^4 , C_2 pour l'ion Ba et C_3 pour l'ion SO^4 ; on a alors :

$$C_2^n C_3^n = k_1 C_1, \text{ ou bien } C_2 C_3 = k,$$

Où C_1 est une constante, ainsi que k , k_1 et n . Ce dernier est égal à $\frac{3}{4}$, dès que la loi de van t'Hoff s'applique. Ce produit des concentrations des deux ions Ba et SO^4 , est constant. Par conséquent, si l'on veut éliminer les ions de Ba aussi complètement que possible, il faut ajouter en excès des ions de SO^4 , par exemple sous forme d'acide sulfurique. Cette règle est connue depuis bien longtemps des chimistes. Le produit $C_2 C_3$ s'appelle le *produit des ions*. La relation en question peut s'exprimer de la façon suivante : *Le produit des ions d'un sel difficilement soluble reste constant*. C'est une règle d'une importance fondamentale pour la Chimie analytique. On suppose dans ce cas que la solubilité de la partie non dissociée du sel difficilement soluble est indépendante des autres sels et corps ajoutés à la dissolution. D'après les nouvelles recherches, cela ne paraît pas être tout à fait exact, mais les écarts sont tellement faibles que la règle donnée ci-dessus peut

fournir une vue d'ensemble utile et commode pour les résultats observés en Chimie analytique.

Influence de la pression sur la constante de dissociation. — De même que la température, la pression a une influence marquée sur l'équilibre entre les ions et la partie non dissociée d'un électrolyte. Cette influence peut être calculée au moyen de la thermodynamique, d'après le changement de volume lors de la dissociation. De même que la chaleur de dissociation détermine la production de chaleur lors de la neutralisation, de même le changement de volume lors de la dissociation doit influencer celui qui caractérise la neutralisation. On peut donc calculer, au moyen de ce dernier, le changement du degré de dissociation que les acides faibles éprouvent avec la variation de la pression. C'est ce qu'a fait M. Fanjung, qui a constaté un accord complet avec l'expérience.

Autres influences sur la constante de dissociation. — Lors d'une recherche concernant l'équilibre du mélange d'un acide faible avec le sel d'un acide fort, j'ai constaté que la constante de dissociation de l'acide faible augmente d'une manière sensible avec la quantité de sel ajouté. En l'examinant de plus près, j'ai trouvé que cette augmentation suit absolument la même loi que celle de la constante de dissociation avec la quantité de sel dissous, d'après la loi de l'effet des masses de M. Ostwald. L'écart que présentent les sels par rapport à la loi de l'effet des masses dépend donc probablement du fait que la faculté de dissociation de l'eau comme dissolvant augmente fortement dès que l'on ajoute de faibles quantités de sel à l'eau.

Sous ce rapport, Thomsen et Nernst ont fait remarquer qu'un milieu doit faciliter d'autant plus la dissociation d'un corps qui s'y trouve dissous, que la constante diélectrique de ce milieu est plus élevée. De tous les corps examinés, c'est précisément l'eau dont la constante diélectrique est la plus grande. Par conséquent les électrolytes sont les plus dissociés dans les solutions aqueuses, moins dans les solutions alcooliques et presque pas dans des solutions de carbures d'hydrogène par exemple.

L'ammoniaque paraît agir, suivant les nouvelles recherches, avec presque autant de faculté de dissociation que l'eau.

Or, il a également une constante diélectrique élevée.

La constante diélectrique de l'eau diminue beaucoup, dès que la température augmente. On a voulu expliquer ainsi que la dissociation de la plupart des corps dissous dans l'eau diminue, quand la température s'élève.

Cependant, il doit y avoir aussi d'autres raisons, car quelques électrolytes, notamment l'acide cyanhydrique, se dissocient très fortement avec la température. La dissociation ordinaire croît en général avec la température, contrairement à la dissociation électrolytique. Pourtant on connaît des exceptions à cette règle.

Une particularité, qui offre une certaine analogie avec le cas examiné ci-dessus, est à signaler. En effet, la dissociation d'une molécule d'électrolyte est, en général, accompagnée, non pas d'une augmentation de volume, comme dans les cas analogues de la dissociation ordinaire, mais bien d'une diminution de volume. Drude et Nernst ont expliqué ce phénomène de la façon suivante. En enfermant un liquide entre les deux armatures d'un con-

densateur de Franklin et en chargeant ces armatures d'électricités de signes contraires, le liquide éprouve une contraction. On appelle ce phénomène l'*électrostriction*. De même, l'eau doit être comprimée sous l'effet des charges contraires des ions. Cette électrostriction du liquide dissolvant, due aux ions qui se forment, doit être suffisamment grande pour compenser et même dépasser l'augmentation de volume due à la dissociation.

Diffusion.

Au moyen des résultats de mesures de Kohlrausch et de Hittorf il n'est pas difficile de calculer les forces nécessaires pour faire traverser aux ions le milieu dissolvant avec une certaine vitesse dans la direction du courant (ou bien aux ions négatifs dans le sens opposé au courant). Ces forces sont d'une grandeur inattendue et proportionnelles à la vitesse atteinte. Pour une vitesse de 1 centimètre par seconde et une température de 18° C., par exemple, elle est de 298,10⁶ kilogrammes pour un mol de H (= 1 gr.). Pour un mol Na (= 23 gr.), elle est de 2180,10⁶ kilogrammes, et pour un mol Cl (= 35,5^g), elle est de 1400,10⁶ kilogrammes.

Pour faire traverser l'eau à 18° C. à un mol de Na Cl (soit à un mol Na et à un mol Cl simultanément, comme c'est le cas lors de l'hydrodiffusion ordinaire), il faut une force de :

$$(2180 + 1400) 10^6 \text{ kilogrammes,}$$

où v est la vitesse de translation en centimètres par seconde. Comme, d'un autre côté, lors de la diffusion, ce sont les forces osmotiques dont on connaît, d'après les recherches de van t'Hoff, la nature et la valeur, qui constituent la force motrice, il est facile de calculer la vitesse de la diffusion. C'est ce qu'a fait M. Nernst, et il a trouvé des valeurs qui concordent très bien avec l'expérience.

Courants de concentration.

En disposant au-dessus d'une solution de chlorure de sodium une couche de la même solution, mais plus diluée, la diffusion tend à égaliser la différence de concentration. Par conséquent, des ions de Cl et Na se diffusent de la solution inférieure dans celle qui est au-dessus. Comme l'ion Cl est plus mobile, il passera, au début un peu plus de Cl, donc le liquide supérieur se charge négativement et le liquide inférieur positivement. Il se produit alors une chute de potentiel dans le liquide, dirigée vers le haut, ce qui fait que des ions Na sont poussés vers le haut et que des ions Cl sont attirés par des phénomènes de neutralisation et de l'hydrolyse. Elle a fourni enfin une représentation mécanique de la manière dont se produisent les forces électromotrices, qui faisait l'objet de discussions depuis l'époque de Volta et de Galvani. Par le fait que des solutions jouent un rôle dominant dans la nature organique et inorganique, elle a donné des explications importantes sur des questions difficiles de la physiologie, de l'hydrographie et de la géologie, et tout indique que son application dans ces branches de la science amènera encore d'immenses progrès.

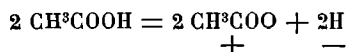
L'ÉLECTROLYSE APPLIQUÉE A LA CHIMIE ORGANIQUE¹

ÉTUDE DE M. CHARLES MARIE

Le nombre des mémoires publiés à l'heure actuelle sur les applications de l'électrolyse à la chimie organique est déjà trop considérable pour que l'on puisse dans une étude limitée faire autre chose qu'une révision générale des principaux résultats obtenus; aussi n'étudierons-nous que les parties les plus intéressantes tant au point de vue théorique qu'à celui des applications possibles, sinon déjà réalisées. — Nous chercherons surtout à dégager les règles générales qui doivent présider aux recherches de ce genre et la direction dans laquelle à notre point de vue celles-ci doivent être poussées.

Les réactions dues à l'action de l'électricité sur les corps organiques se divisent en deux classes suivant que le corps étudié est un *électrolyte* ou non. Pour les *électrolytes* le passage du courant s'effectue grâce aux ions des corps considérés, ions qui ensuite, à leur électrode respective, donnent lieu aux réactions observées. Pour les *non électrolytes* il faut ajouter à leurs solutions un corps, base, acide, ou sel dissocié, dans le solvant employé, et ce sont les ions de cet électrolyte qui en réagissant sur les corps mis en expérience donnent naissance aux produits obtenus.

Comme exemple de réaction du premier type nous avons l'électrolyse des acides gras ou de leurs sels. — Avec l'acide acétique, suivant une réaction générale pour la série des acides étudiés jusqu'ici, nous avons :



mais au pôle positif l'ion (CH^3COO) instable, se scinde en CO^2 et (CH^3), et celui-ci ne pouvant exister à l'état de liberté se double immédiatement pour donner l'éthane C^2H^6 .

Comme exemple de réaction du second type nous avons la réduction du nitrobenzène en solution alcoolique en présence d'acide acétique. Celui-ci se scinde suivant la réaction indiquée plus haut et l'ion H au lieu de se dégager à l'état de molécules H^2 réagit sur l'oxygène du groupe AzO^2 pour donner finalement, suivant un processus que nous étudierons plus tard en détail, naissance à l'hydrazobenzène, ou plutôt par transposition moléculaire à la benzidine.

Dans le premier cas la réaction observée, la formation d'éthane est dite primaire, dans le second celle de l'hydrazobenzène est dite secondaire. Ces deux modes de réaction peuvent coexister dans une électrolyse et c'est en général le cas ainsi que nous le verrons par la suite — Cette distinction commode ne répond donc que dans des cas très simples à la réalité des faits; ceux-ci sont en général plus compliqués, surtout si comme cela se présente, un corps formé dans la réaction vient prendre part à l'électrolyse; il faudrait

¹ M. Marie réunit d'ailleurs en ce moment, et se propose de publier dans un ouvrage spécial tous les documents relatifs à cette branche de l'électrochimie appliquée.

alors considérer des réactions tertiaires, quaternaires même, sans que cette complication ait aucune utilité réelle. Aussi nous en tiendrons-nous à la division en électrolyte et non électrolyte quelque arbitraire qu'elle soit dans certains cas limités.

Parmi les premiers nous trouvons principalement les acides et leurs sels ; parmi les seconds les dérivés nitrés, les alcools, les cétones, les aldéhydes, les bases telles que la pyridine ou la quinoléine, etc. Nous allons maintenant passer en revue ces différentes classes de corps et voir les principaux faits concernant chacune d'elle.

I. — ÉLECTROLYTES

Acides et leurs sels.

C'est dans ce domaine que furent exécutés les premiers travaux de l'électrolyse organique, et le nombre des expérimentateurs qui se sont occupés de ces questions est considérable. Parmi les principaux, on peut citer Kolbe, Bourgoin, Wurtz, Jahn, Hamonet et tout récemment Pétersen qui a repris systématiquement cette étude. Ses résultats constituent ce qu'il y a de plus complet sur ce sujet. Nous citerons ses conclusions concernant chaque cas considéré.

La méthode expérimentale employée était la suivante ¹.

L'électrolyte était constitué par une solution du sel de potassium par exemple, solution que l'on maintenait toujours légèrement acide en ajoutant de temps en temps une petite quantité de l'acide étudié. Le vase où se faisait l'électrolyse, fermé par un bouchon que traversaient les électrodes en platine et un tube à dégagement pour les gaz, était placé dans un milieu à température constante, 0° en général. Le courant employé traversait un rhéostat et un ampèremètre. Les gaz obtenus étaient analysés par les méthodes ordinaires.

ACIDES MONOBASIQUES. — *Acide formique*. — HCOOH. — On obtient un mélange d'O, d'H et de CO². Les quantités relatives de ces gaz variaient avec la concentration ainsi que le montre le tableau ci-joint.

Intensité constante — 5 ampères — température 0°.

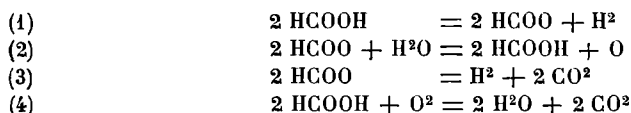
P. 100 DE SEL EN SOLUTION	25	15	5	2
O.	0,40	1,25	11,05	21,60
H ²	99,6	98,75	88,95	78,40
CO ²	98,8	96,25	66,85	35,20

¹ PETERSEN. *Z. f. Ph. Ch.*, XXXIII, p. 99-120, 295-325, 698-720.

Si nous prenons maintenant une série à concentration constante nous avons pour des intensités variables.

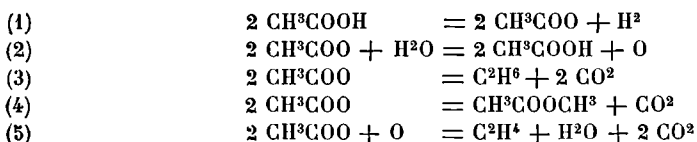
INTENSITÉS	SOLUTION A 25 P. 100			SOLUTION A 2 P. 100		
	0 [^] ,50	2 [^] ,25	5 [^] ,40	0 [^] ,50	2 [^] ,40	5 [^] ,0
O	0,40	0,35	0,40	17,40	19,75	21,60
H ²	99,60	99,65	99,60	82,60	80,25	78,40
CO ²	98,80	98,95	98,80	47,8	40,75	35,2

Les réactions proposées par Jahn¹ pour expliquer ces résultats sont les suivantes :



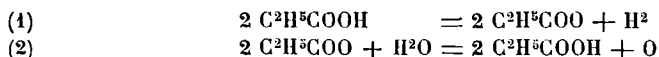
Par la simple inspection des résultats du tableau précédent on voit que la concentration augmente l'importance de la réaction (4) dans des proportions considérables. On voit aussi qu'à une augmentation de densité de courant correspond une diminution d'oxydation, ce qui est le cas général de ces réactions entre un corps naissant à l'électrode et un corps appartenant à la solution.

Acide acétique. — CH³,COOH. — Cet acide avait été déjà l'objet de nombreux travaux qui avaient conduit aux réactions suivantes :

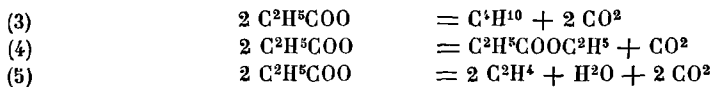


Les seuls points insuffisamment vérifiés encore, étaient la formation de l'acétate de méthyle et de l'éthylène. Ces deux questions ont été résolues par l'affirmative, Petersen ayant pu isoler l'acétate de méthyle en nature, et l'éthylène à l'état de bromure d'éthylène en faisant passer les gaz produits dans du brome. Sans donner de mesures absolues il indique que les réactions (2) et (4) sont les plus importantes au point de vue quantitatif, et que (5) est toujours très faible.

Acide propionique. — CH³,CH²,COOH. — Les réactions sont les suivantes :



¹ JAHN. *Ann. de Phys. u. Ch.*, 37, p. 408 (1889).



Entre autres remarques, les analyses des gaz montrent que l'oxydation due à la réaction (5) diminue avec la concentration. Celle-ci favorise au contraire la formation de butane. On a ainsi dans les gaz avec une solution à 40 p. 100, 4,6 de C^4H^{10} et seulement 0,35 pour une solution à 2 p. 100. Les quantités correspondantes d'éthylène sont 37,85 et 30,70.

Quant à la densité de courant, son rôle semble n'être que secondaire.

Acide butyrique. — $\text{CH}^3, [\text{CH}^2]^2, \text{COOH}$. — Les réactions sont en tout point semblables; elles donnent lieu à la formation d'hexane, de propylène et à un mélange de butyrate, de propyle et d'isopropyle. Ce dernier point est le premier résultat montrant que ces réactions électrolytiques sont susceptibles de produire des transpositions moléculaires. Ces résultats avaient été déjà obtenus en partie par Hamonet¹ et par Bunge² mais Petersen les a complétés en démontrant nettement la présence d'hexane et du butyrate de propyle dans les produits de la réaction.

Les analyses de gaz montrent que la proportion de carbures (propylène et hexane) croît avec la concentration des solutions et que la densité de courant semble ne jouer qu'un rôle secondaire à ce point de vue.

Acide isobutyrique. — $(\text{CH}^3)^2, \text{CH}, \text{COOH}$. — Cet acide a donné les produits correspondants; c'est-à-dire comme carbure le di-isopropyle et le propylène, et comme éther l'isobutyrate d'isopropyle. De même qu'avec l'acide butyrique normal la concentration augmente le rendement en carbures, mais il en est de même aussi pour la densité de courant. Lorsque l'intensité passe de 0,50 à 6,50 la proportion de propylène passe de 37,35 à 46,15.

Acide isovalérique. — $(\text{CH}^3)^2, \text{CH}, \text{CH}^2, \text{COOH}$. — Cet acide a fourni outre les résultats généraux correspondants, des particularités dues à la complexité de sa molécule. C'est ainsi qu'il donne l'isovalérianate de triméthylcarbinol. Il est intéressant à ce propos de montrer que ces réactions donnent des rendements que l'on ne rencontre pas toujours dans les synthèses organiques ordinaires. C'est ainsi que 800 grammes d'acide isovalérique ont fourni 40 grammes d'isovalérate de triméthylcarbinol, 245 de di-isobutyle et 117 grammes d'isobutylène.

Acide valérique normal $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^3\text{COOH}$. — On obtient comme carbures l'octane normal et le butylène $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}=\text{CH}^2$; comme éther le valérianate de butyle. L'augmentation de la densité de courant fait croître le rendement en butylène, et celui-ci diminue par l'augmentation de concentration.

Acide triméthylacétique. — $(\text{CH}^3)^3\text{C} - \text{COOH}$. — Les résultats obtenus sont moins nets; comme carbure saturé Petersen croit avoir obtenu l'hexathylène éthane $(\text{CH}^3)^3\text{C} - \text{C}(\text{CH}^3)^3$; comme carbure incomplet il a eu un mélange d'isobutylène $(\text{CH}^3)^2\text{C} = \text{CH}^2$ et de β . butylène $\text{CH}^3\text{CH} = \text{CHCH}^3$. Il n'a pas constaté la formation d'un éther.

La comparaison des résultats obtenus avec ces trois acides isomères,

¹ J. HAMONET. *Comp. Rend.* 123 (1896).

² N. A. BUNGE. *Chem. Centralbl.*, I. p. 338 (1890).

l'acide valérique normal, l'acide isovalérique et l'acide triméthylacétique montre que c'est ce dernier qui donne le plus de butylène surtout pour les fortes concentrations. Cette constatation résulte du tableau suivant où la quantité de butylène formée a été ramenée à 100 d'H pour faciliter la comparaison.

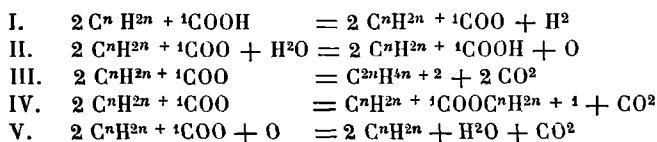
INTENSITÉ 1 ^h ,5 Acide étudié.	P. 100 DE SEL EN SOLUTION		
	30	10	2
Acide valérique normal	12,27	20,57	33,40
— isovalérique.	23,26	38,11	21,0s
— triméthylacétique	53,07	50,49	2,44

On remarquera que la concentration diminue le butylène dans le cas de l'acide normal et l'augmente pour l'acide triméthylacétique. Dans le cas de l'acide isovalérique on constate le fait intéressant d'un maximum vers la concentration de 10 p. 100. Si en outre on rapproche l'absence de composés iso dans l'électrolyse de l'acide valérique normal, de leur présence dans celle de son homologue inférieur, l'acide butyrique, on voit immédiatement de quel intérêt seraient des recherches méthodiques sur ces points de détails, pour l'explication d'abord, la prévision ensuite des phénomènes de transposition moléculaires qui s'accroissent dans les réactions de cette nature.

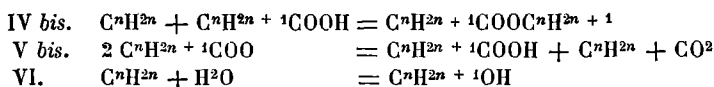
Acide caproïque. $\text{CH}^3(\text{CH}^2)^4\text{COOH}$. — Les produits obtenus sont le décane normal, le caproate d'amyle, une trace de corps aldéhydiques, et un mélange d'amylènes principalement d'amylène normal avec, soit l'isopropyl-éthylène $(\text{CH}^3)^2\text{CHCH}=\text{CH}^2$ soit le méthyléthyléthylène $\text{CH}^3\text{CH}=\text{CHC}^2\text{C}^5$.

La réaction qui fournit le décane est d'ailleurs de beaucoup la plus importante, puisque 192 grammes d'acide fournissent 104 grammes de carbure.

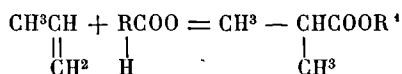
Comme conclusion de ses recherches, Petersen représente l'électrolyse d'un acide gras par les réactions suivantes :



Quant aux alcools dont il a constaté la présence constante, ils proviennent de la saponification de l'éther formé en IV, et leur oxydation à l'anode explique la présence observée dans certains cas de faibles quantités d'aldéhydes dans les produits de réaction. On pourrait aussi leur attribuer une autre origine : l'hydratation directe du carbure non saturé correspondant. (Voir plus loin aux remarques sur l'électrolyse des acides bibasiques). Dans son dernier travail, les résultats obtenus dans l'étude des acides bibasiques l'ont amené à ajouter aux réactions générales qui précèdent trois autres équations qui sont les suivantes :



La première de ces réactions explique la possibilité d'isomères. En effet considérons le propylène $CH^3CH=CH^2$; il pourra donner lieu à la réaction suivante :



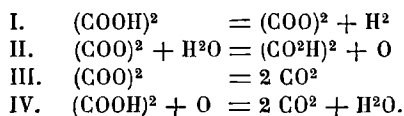
et ainsi s'expliquerait la formation de composés isopropyliques dans l'électrolyse de l'acide butyrique normal.

La deuxième (V bis) est une réaction proposée pour la première fois par J. Hamonet; on peut la rapprocher des réactions III et IV, elle est en effet tout aussi vraisemblable que celles-ci.

Enfin la réaction VI explique la formation d'alcools indépendamment de celle des éthers, et cela par une réaction classique. Petersen a été amené à cette conclusion par l'impossibilité d'attribuer la formation de triméthylcarbinol à la saponification d'un éther, celle-ci étant comme on le sait extrêmement difficile à réaliser.

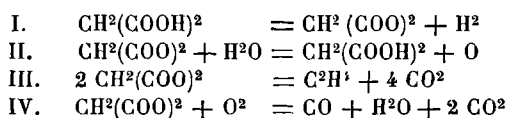
ACIDES BIBASIQUES. — Pour ces acides les résultats obtenus par Pétersen, sont moins complets.

Acide oxalique. $(COOH)^2$. — Réactions électrolytiques.



On voit que l'électrolyse ne donne que des produits gazeux, propriété précieuse au point de vue de l'analyse électrolytique où, comme on le sait, les oxalates jouent un grand rôle.

Acide malonique. — $CH^2(CO^2H)^2$. — Les réactions sont les suivantes :

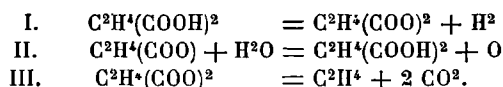


La réaction III n'entre que pour une faible part dans le total; l'oxydation représentée par IV, nulle pour une solution à 5 p. 100, croît lentement avec l'intensité et rapidement avec la concentration.

Acide succinique. $[CH^2(CO^2H)^2]^2$. — Son électrolyse peut être représentée par les trois équations qui suivent :

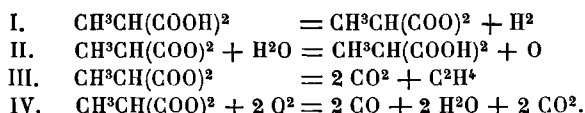
* MM. Béhal et Desgrez ont montré que l'acide acétique pouvait se fixer sur le carbone $CH^2(CO^2H)^2 = CH^2$ en donnant l'éther $CH^3(CH^2)^4 - CH^3CH^2$. *Bull. soc. chim.*, 7, 241 (1892).



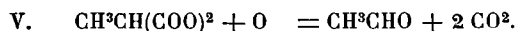


La réaction III est grandement favorisée par l'augmentation de concentration, et par l'augmentation de densité de courant. De 5 p. 100 dans les gaz, pour une solution à 5 p. 100, l'éthylène passe à 23,70 dans une solution à 40 p. 100. De 2,90 pour 0,5 ampère, il passe à 11,03 pour 6,3, la concentration étant de 20 p. 100 dans les deux cas.

Acide isosuccinique. $\text{CH}^3\text{CH}(\text{CO}^2\text{H})^2$. — Réactions :

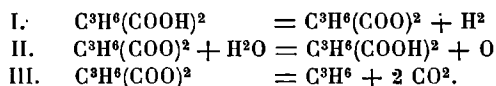
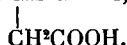


et enfin la formation d'un peu d'aldéhyde s'explique par :

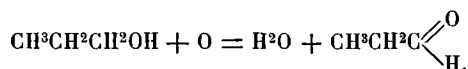


Les variations dues aux facteurs concentration et intensité sont faibles. On remarquera dans III la transposition $\text{CH}^3 - \text{CH}$ en $\text{CH}^2 = \text{CH}^2$.

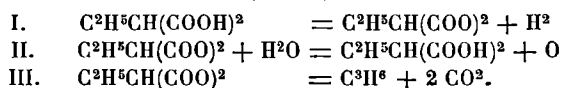
Acide pyrotartrique $\text{CH}^3\text{CH}(\text{COOH})^2$, — Réactions :



Le carbure ainsi produit est le propylène ; sa formation avait échappé à Reoul et Bourgoïn¹ qui les premiers ont électrolysé cet acide. La solution électrolysée renferme en outre les alcools isopropylique et propylique et un peu d'aldéhyde propionique provenant de l'oxydation de ce dernier suivant la réaction.



Acide éthylmalonique. $\text{C}^2\text{H}^5\text{CH}(\text{COOH})^2$. — Réactions :

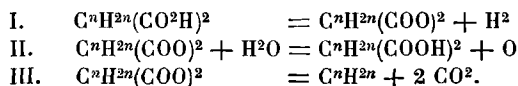


La quantité de propylène produite croît avec la concentration et à concentration constante avec la densité de courant. On trouve en outre une faible quantité d'alcool propylique primaire et secondaire, et des traces d'aldéhyde propionique.

Acide sébacique $(\text{CH}^2)^8(\text{CO}^2\text{H})^2$. — Cet acide se conduit au point de vue de l'électrolyse comme un véritable acide minéral ; les gaz recueillis ne contiennent en effet que des traces d'acide carbonique.

¹ REBOUL ET BOURGOÏN, *Comp. Rend.*, 84, p. 1231 et 1395 (1877).

Comme conclusion de ses recherches, Petersen propose les trois réactions générales suivantes pour représenter l'électrolyse des acides de la série oxalique.

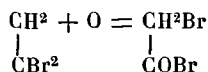


Remarques sur quelques points particuliers de ces réactions : la formation de l'alcool propylique aux dépens de l'acide pyrotartrique, a conduit Petersen à rechercher si l'acide succinique ne donnerait pas l'alcool correspondant l'alcool éthylique. Pour cela il fit une expérience en diminuant l'oxydation autant que possible par l'emploi d'une petite cathode. Dans ces conditions il put caractériser l'alcool éthylique et il rapporte sa formation aux équations suivantes.

D'abord oxydation de l'éthylène : $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{O} = \text{CH}_3 - \text{CHO}$.

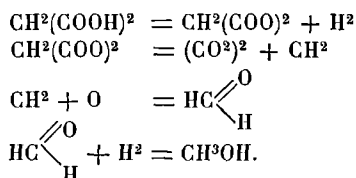
Puis réduction à la cathode : $\text{CH}_3 - \text{CHO} + \text{H}^2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

La première réaction est analogue à l'oxydation du dibromure d'éthylène en bromure de bromacétyle :



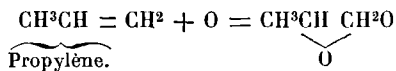
conformément à cette théorie l'alcool prend naissance au pôle négatif et seulement à ce pôle.

L'acide malonique étudié au même point de vue donne de l'alcool méthylique grâce aux réactions suivantes :



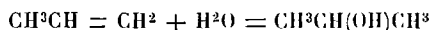
La formation de cet alcool est d'ailleurs extrêmement faible et c'est seulement grâce à la sensibilité de la réaction du violet de méthyle qu'on a pu la constater.

Dans l'électrolyse de l'acide pyrotartrique, l'alcool propylique normal résulte des réactions suivantes :



Cet oxyde de propylène peut ensuite donner naissance d'une part à l'acétone d'autre part à l'aldéhyde $\text{CH}^3\text{CH}_2\text{CHO}$ et celle-ci par réduction donne l'alcool normal $\text{CH}^3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

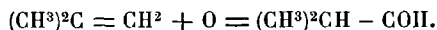
Quant à l'alcool isopropylique il doit sa formation d'une part à la réduction de l'acétone, de l'autre à une fixation directe d'eau sur le propylène :



A une réaction de cette nature est également due la formation du triméthyle carbinol dans l'électrolyse de l'acide triméthylacétique.

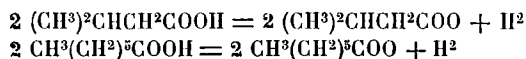
Le carbure $(\text{CH}^3)_2\text{C} = \text{CH}^2$ donne ainsi par fixation d' H^2O l'alcool tertiaire $(\text{CH}^3)_3\text{COH}$.

Mais à côté de cette réaction d'hydratation il y a toujours une oxydation directe du carbure non saturé; en effet l'expérience permet de constater la présence d'une aldéhyde qui, le seul alcool produit étant le triméthyle carbinol, ne peut résulter que de la réaction.



Comme résultats intéressants concernant les acides gras on peut citer encore ceux obtenus par Rohland¹ qui a étudié les acides caproïque, caprylique, et heptylique et obtenu les carbures normaux dérivant de ces acides, c'est-à-dire le décane $\text{C}^{10}\text{H}^{22}$, le dodécane $\text{C}^{12}\text{H}^{26}$, et le tétradécane $\text{C}^{14}\text{H}^{30}$. En outre il obtint en faible quantité des carbures incomplets, avec l'acide heptylique par exemple un octylène C^8H^{16} .

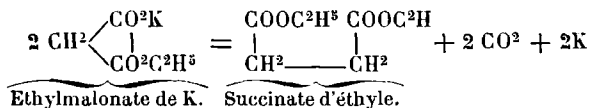
Electrolyse de mélanges de sels d'acides gras. — Considérons par exemple le cas d'une solution contenant à la fois les sels de potassium de l'acide isovalérianique et heptylique et nous aurons :



et les résidus libérés à l'anode, instables, peuvent non seulement, par perte de CO^2 , donner les carbures saturés correspondants, mais profitant de la simultanéité de leur libération se souder pour donner le carbure mixte l'isobutyl hexane, $(\text{CH}^3)_2\text{CHCH}^2(\text{CH}^2)_5\text{CH}^3$. C'est ce qui a été obtenu en effet par Wurtz².

OXYACIDES. — Nous n'avons pas encore de travail général sur ce sujet; comme produits à peu près constants de leur électrolyse on trouve de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et des corps aldéhydiques.

SYNTHÈSES. — A ce chapitre se rattachent les synthèses réalisées par Brown et Walker³ au moyen des éthers-sels, des acides bibasiques. Exemple :



Ils ont préparé aussi les acides succinique, adipique, subérique, sébacique, dodécane dicarbonique, décahexane dicarbonique.

Ces réactions ne sont malheureusement pas les seules qui se passent et on obtient en même temps que le produit cherché, des corps accessoires dus surtout à des phénomènes d'oxydation.

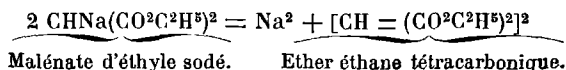
¹ ROHLAND. *Zeit. f. El.*, IV, p. 120.

² WURTZ. *Ann. de Ch. et Phys.* [3], 44, p. 291.

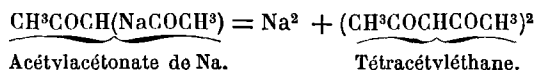
³ BROWN et WALKER. *Lieb. Ann.*, 261, p. 107 et 274, p. 41.

Dans le même ordre d'idées nous trouvons les synthèses de Mulliken¹ réalisées au moyen des dérivés iodés de composés comme le malonate d'éthyle ou l'acétylacétone.

On a ainsi :



De même :



il convient de remarquer en passant que l'oxydation directe de l'éther malonique par les oxydants usuels ne donne pas ce doublement de la molécule. Les essais faits par Weems² pour étendre cette réaction aux dérivés iodés ou mercuriels des amides sont restés sans résultats.

ACIDES AROMATIQUES. — Leur étude est bien moins complète que celle des acides de la série grasse, d'ailleurs les résultats obtenus ne sont guère encore encourageants; dans la majorité des cas (acides benzoïque, sulfo-benzoïque, phtalique, phénylacétique, cinnamique) l'acide ne sert qu'à permettre l'électrolyse de l'eau et se régénère constamment, dans d'autres cas par exemple avec les éthers sels des acides phtalique et benzylmalonique on n'arrive à aucun résultat net.

Dans un cas particulier, en électrolysant du benzoate de soude dissous dans l'acide benzoïque fondu, Schall³ a pu isoler de très faibles quantités de diphenyle ce qui tendrait à montrer que l'acide benzoïque dans ces conditions se conduit comme nous l'avons vu pour les acides gras. Mais les conditions exceptionnelles de cette expérience et les faibles rendements obtenus ne permettent encore aucune conclusion sûre.

En terminant ce qui se rapporte aux acides on peut encore citer comme réaction intéressante surtout pour le point de théorie qu'elle permet de fixer, l'électrolyse de l'acide thiobenzoïque effectuée par Bunge⁴, électrolyse qui fournit le bisulfure de benzoyle $\text{C}^6\text{H}^5\text{COS} - \text{SCOC}^6\text{H}^5$.

La formation de ces persulfures stables est un argument de valeur pour l'exactitude de l'équation (I) donnée pour les acides gras, $2 \text{C}^n\text{H}^{2n+1} \text{COOH} = 2 \text{C}^n\text{H}^{2n+1} \text{COO} + \text{H}_2$, l'équation pour les thioacides étant $2 \text{C}^n\text{H}^{2n+1} \text{COSH} = 2 \text{C}^n\text{H}^{2n+1} \text{COS} + \text{H}_2$.

La seule différence consiste dans l'instabilité du peroxyde ($\text{C}^n\text{H}^{2n+1} \text{COO}$) qui se scinde immédiatement en $(\text{C}^n\text{H}^{2n+1})^2 + 2 \text{CO}_2$ et pour cette raison ne peut être isolé⁵ (Schall), alors que le persulfure est un corps stable.

¹ MULLIKEN. *Amer. Chem. Journ.*, 15, p. 323.

² WEEMS. *Amer. Chem. Journ.*, 16, p. 569.

³ SCHALL. *Zeit. f. El.*, VI, p. 106.

⁴ BUNGE. *Berichte*, III, p. 295 et 911.

⁵ L'acide xanthogénique et l'acide thioacétique donnent de même les persulfures : $\text{OC}^2\text{H}^5 - \text{CS} - \text{S} - \text{S} - \text{SC} - \text{OC}^2\text{H}^5$ et $\text{CH}^3\text{COS} - \text{SCOCII}^3$.

⁶ SCHALL. *Zeit. f. El.*, III, p. 83.

2. — NON-ÉLECTROLYTES

Pour cette étude nous classerons les corps par fonction et nous passerons ainsi en revue les faits saillants concernant les alcools : mono et poly-hydroxylés, les acétones et corps à fonction cétonique, les carbures nitrés et leurs différents dérivés. Ce sont en effet les seules classes de corps pour lesquelles aient été effectuées des expériences étendues; pour les autres fonctions il n'y a encore que des faits isolés.

Alcools.

Les résultats du passage du courant dans les alcools rendus conducteurs en général par un acide, sont d'abord un dégagement d'H proportionnel à la quantité de courant employée. Quant à l'oxygène il est utilisé en majeure partie par l'oxydation de l'alcool étudié.

L'alcool méthylique donne ainsi en solution acidulée par $\text{SO}^4 \text{H}^2$ du formiate de méthyle, du méthylal, de l'acétate de méthyle, de l'acide acétique, un peu de CO^2 et de CO et aussi de l'acide sulfométhylque produit par l'acide sulfurique employé. L'alcool éthylique, dans les mêmes conditions donne de l'aldéhyde, de l'éther acétique et formique, du monoéthylate d'éthylidène et de l'acide sulfoéthylque.

Pour les alcools propylique et butylique les résultats sont les mêmes, c'est-à-dire aussi peu nets que possible. On dirait d'ailleurs que les divers expérimentateurs qui ont étudié cette question ont cherché à la compliquer de plus en plus en employant pour augmenter la conductibilité de l'alcool étudié des corps comme l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique, susceptibles de donner toutes sortes de réactions accessoires.

De même d'ailleurs pour les alcools polyvalents comme le glycol, la glycérine, la mannite, le saccharose, etc. On obtient toujours des produits d'oxydation aldéhydiques; ceux-ci d'une part, par réduction, donnent des alcools, de l'autre, par oxydation, des acides, ceux-ci éthérifient ceux-là et comme en même temps il y a toujours une oxydation plus complète qui va jusqu'à l'oxyde de carbone sinon même l'acide carbonique, on obtient finalement des résultats chaotiques qu'il serait illusoire de vouloir interpréter; aussi nous abstenons-nous de toute conclusion.

L'oxydation complète qui serait évidemment la réaction la plus simple est en outre presque impossible à produire. En effet dans un travail précis sur les conditions d'oxydation électrolytique du saccharose, Ulsch ¹, dans la meilleure de ses expériences, opérant sur 0^{gr},15 de sucre en solution dans l'eau de baryte n'a pu obtenir que 0^{gr},2105 de CO^2 alors que la théorie exige 0,2315.

Le carbone manquant était contenu dans une matière de nature totalement indéterminée, facilement oxydable cependant et totalement par le permanganate.

Parmi les composés hydroxylés cycliques, le phénol a été à peu près le seul étudié; il a donné des résultats aussi peu nets. Avec le composé sulfuré correspondant le phénylmercaptan, on obtient au contraire une réac-

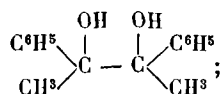
¹ ULSCH. *Zeit. f. El.*, V, p. 539.

tion simple donnant naissance au bisulfure $(C^6H^5)_2S^2$. Ce résultat rapproché de celui observé avec les thioacides montre l'intérêt que présente l'étude des composés sulfurés.

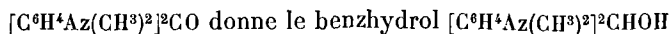
Acétones et corps cétoniques.

L'acétone ordinaire en solution acidifiée par l'acide sulfurique donne CO^2 , CH^3CO^2H , HCO^2H ; en solution chlorhydrique ou bromhydrique, on obtient les acétones monochlorée et monobromée.

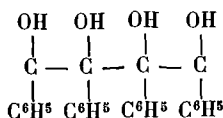
Parmi les acétones aromatiques l'acétophénone fournit par réduction la pinacone



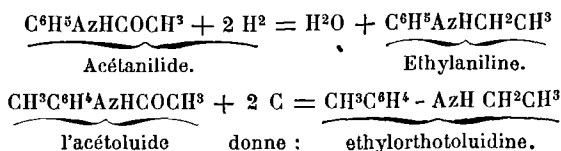
l'acétone de Michler :



Le benzile $C^6H^5CO COC^6H^5$ donne en solution alcoolique alcaline différents produits parmi lesquels la tétraphényl érythrite.



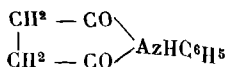
D'autres corps contenant le groupe CO tels que l'acétanilide donnent lieu aux réactions simples qui suivent : Tafel et Baillie ¹ :



la benzoylpipéridine $C^8H^{10}Az CO C^6H^5$ fournit de même la benzylpipéridine $C^8H^{10}AzCH^2C^6H^5$.

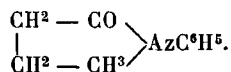
Le rendement de toutes ces réactions ne descend pas au-dessous de 60 p. 100. Par contre la benzamide $C^6H^5CO AzH^2$ ne donne que peu de benzylamine et fait remarquable, qui montre le rôle de la constitution, la diméthylbenzamide $C^6H^5CO Az(CH^3)_2$ donne avec un rendement de 63 p. 100 la diméthylbenzylamine $C^6H^5CH^2Az(CH^3)_2$.

Dans les corps contenant $2CO$, on peut dans certains cas n'en réduire qu'un seul par exemple le succinanile



¹ TAFEL et BAILLIE. *Berichte*, 32, p. 68 à 77.

donne avec un bon rendement la phénylpyrolidone



Pour toutes ces réductions la solution cathodique contenant le corps à réduire est constituée par de l'acide sulfurique relativement concentré.

L'étude détaillée de l'une de ces réactions, la réduction de la caféine en désoxycaféine a amené Tafel, aux intéressantes et pratiques constatations qui suivent. Pour leur explication théorique partielle nous renverrons aux considérations générales qui terminent ce travail.

1° La cathode doit être en plomb et sa surface non polie mais rendue spongieuse par une oxydation préliminaire suivie d'une réduction.

Le seul métal qui puisse remplacer le plomb est le mercure; celui-ci donne même un meilleur résultat que le plomb mais exige des dispositifs particuliers.

2° Les plus faibles traces de certains métaux étrangers, introduites dans la solution suffisent pour diminuer ou même arrêter totalement la réaction. Comme exemple typique on peut citer le fait que 0^{sr},00004 de platine par décimètre carré suffit pour arrêter la réduction.

3° La réduction est d'autant plus complète que la densité de courant est plus faible.

4° Le rendement diminue à mesure que la concentration diminue : de 80 p. 100 au début d'une expérience, il tombe à moins de 10 à la fin. On obtient la valeur du rendement par une méthode générale qui consiste à comparer le volume de l'hydrogène dégagé dans l'appareil où se fait la réduction, à celui dégagé dans un voltamètre placé en avant.

Composés nitrés.

Avec eux, nous entrons dans la partie la plus étudiée de notre sujet. Nous ne citerons pas tous les travaux effectués, nous nous contenterons d'indiquer les principaux résultats obtenus et la théorie générale de ces réactions.

Sans précautions spéciales la réaction conduit aux composés azotiques hydrozoïque et aux diamines, comme la benzidine. Dans des conditions particulières on peut obtenir des dérivés azoxy, des dérivés de l'hydroxylamine et des phénols. Comme exemple nous traiterons le cas du nitrobenzène, c'est le seul qui ait été soumis à des recherches précises et étendues.

En gros les phénomènes observés sont les suivants :

1° En solution hydro-alcoolique rendue conductrice par un sel, l'acétate de soude ou une base, la soude, on observe d'abord la formation d'azobenzène. $\text{C}^6\text{H}^5\text{Az} = \text{AzC}^6\text{H}^5$. Cette réaction très facile à effectuer permet une densité de courant relativement considérable. Quand la quantité de courant théorique a été employée pour la transformation du nitro en azo, on voit immédiatement l'hydrogène se dégager en abondance. On diminue alors la densité de courant et finalement avec un rendement presque théorique, on obtient l'hydrazobenzène $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH} - \text{AzHC}^6\text{H}^5$.

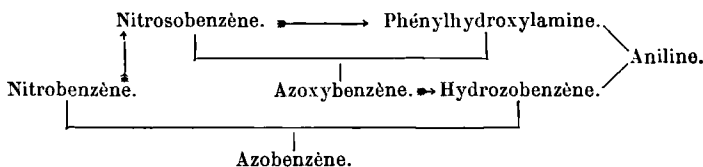
¹ TAFEL. *Zeit. f. phys. Ch.*, XXXIV, p. 186 à 228.

2° En solution alcoolique acide, on obtient suivant les conditions la benzidine (Löb ¹) ou l'amidophénol (Gattermann ²).

Mais en réalité les résultats sont plus compliqués et on obtient toujours en plus en moins grande quantité l'azoxybenzol ou l'aniline, ces corps peuvent même dans des conditions déterminées constituer la presque totalité des produits obtenus.

Après de nombreux travaux (Haussermann, Elbs, Gattermann, Noyes et Clément, Löb, etc., etc.), les recherches de Haber ont donné de cette réduction une théorie complète qui est la suivante.

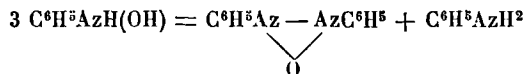
1° En solution alcaline la réduction peut être représentée par le schéma suivant :



Ce schéma s'appuie sur les faits expérimentaux suivants :

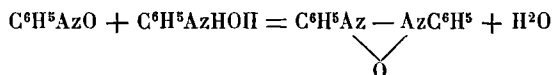
a) Il y a formation de nitrosobenzène C^6H^5AzO . Ce corps ne peut être extrait en nature à cause de sa décomposition par les alcalis mais peut être caractérisé par la formation de $C^6H^5Az = AzC^{10}H^6(OH)$ benzolazo α naphтол que l'on constate quand on conduit l'électrolyse en présence de chlorhydrate d'hydroxylamine et de α naphтол (Haber) ³.

b) Il y a production de phénylhydroxylamine. La vérification de ce fait fut pénible mais a été réalisée récemment en opérant en solution ammoniacale, l'ammoniaque n'ayant pas sur l'hydroxylamine l'action destructive rapide de la soude :



Le rendement obtenu en phénylhydroxylamine est de 38 p. 100, il y a en outre 21 p. 100 d'azoxybenzol résultant de la réaction précédente (Haber et Schmidt ⁴).

c) Bamberger ⁵ a montré que l'azoxybenzol résulte de la réaction du nitrosobenzol sur la phényl β hydroxylamine.



d) L'azoxybenzène donne de l'hydrazobenzène par réduction, Haber (*loc. cit.*).

e) L'azobenzène doit sa formation à une réaction purement chimique entre l'hydrazobenzène et le nitrobenzène non encore réduit (Haber et Schmidt, *loc. cit.*).

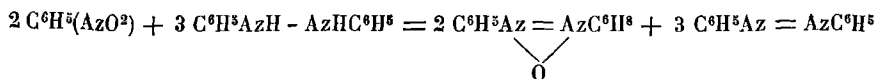
¹ LOB. *Zeit. f. El.*, III, p. 471.

² GATTERMANN. *Berichte*, XXVI, p. 1929.

³ HABER. *Zeit. f. El.*, IV, p. 506.

⁴ HABER et SCHMIDT. *Zeit. f. Phys. Ch.*, XXXII, p. 272.

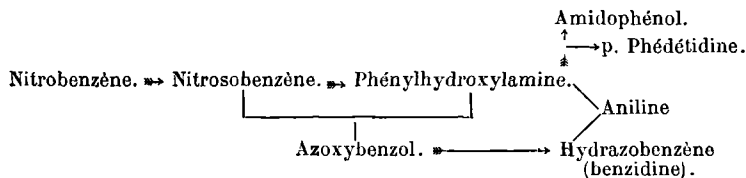
⁵ GATTERMANN. *Berichte*, XXX, p. 2278.



cette réaction a été vérifiée directement.

f) Quant à l'aniline il ne s'en forme que des traces attribuables partie à la réduction de l'azoxybenzol, partie à la réduction de la phénylhydroxylamine.

2° En solution acide la succession des réactions est la suivante (Haber).



a) Le nitrozobenzène a été caractérisé comme en solution alcaline.

b) En solution acétique on démontre facilement la formation de phénylhydroxylamine (Haber). Cette formation était d'ailleurs établie déjà par de nombreuses expériences (Gattermann¹, Löb²).

Par la transposition moléculaire de l'hydroxylamine, l'amidophénol prend naissance.

c) Par réduction la phénylhydroxylamine donne l'aniline.

d) L'azoxybenzène fournit par sa réduction l'hydrazobenzène qui par transposition moléculaire donne la benzidine.

On voit combien ces réactions simples en apparence sont complexes en réalité, aussi a-t-il fallu de nombreux travaux pour arriver à cette théorie satisfaisante des faits observés.

Maintenant à la question de savoir lequel de tous ces produits possibles prendra naissance dans des conditions déterminées, on ne peut encore répondre complètement; dans certains cas particuliers, on sait néanmoins diriger la réduction dans un sens ou dans un autre et c'est ainsi que, outre l'azobenzène et l'hydrazobenzène, pour lesquels les rendements sont presque quantitatifs, on peut produire l'azoxybenzène avec un rendement de 90 p. 100 en opérant dans une solution faiblement alcaline où le nitrobenzène est maintenu en suspension par une forte agitation (Löb³).

En partant du nitrobenzène en solution alcoolique acidifiée par un acide comme l'acide formique on obtient la benzidine avec un rendement de 70 p. 100 (Löb⁴). En partant de l'azoxybenzène en solution alcool-sulfurique le rendement est de 80 p. 100 (Löb³).

Pour l'amidophénol, on opère en solution dans l'acide sulfurique concentré à la température de 80° et les rendements sont assez satisfaisants pour que cette préparation ait été brevetée par les Farbwerke (Ber. All. N° 75260) et certificats d'addition).

L'aniline ne forme le produit principal de la réaction que par l'emploi

¹ GATTERMANN. *Berichte*, XXIX, p. 3040.

² LÖB. *Zeit. f. El.*, III, p. 46.

³ LÖB. *Zeit. f. Phys. Ch.*, XXXIV, p. 662.

⁴ LÖB. *Zeit. f. El.*, III, p. 471.

d'une cathode en Zn ou en Pb ainsi qu'il résulte des expériences de Elbs¹ sur ce sujet.

A un point de vue plus particulièrement théorique, la réduction du nitrobenzène a été l'objet d'un travail de Haber qui a montré que :

En maintenant le potentiel à la cathode au-dessous d'une limite déterminée, on pouvait arrêter la réduction au premier terme, l'azoxybenzène. Néanmoins dans ces conditions, on obtient toujours de faibles quantités d'aniline et d'hydrazobenzol qui prouvent que la réduction ne se fait pas rigoureusement par dégradation successive, suivant une équation qui demeure seule valable tant que le corps qu'elle intéresse n'est pas épuisé dans la liqueur, mais que toutes les réactions sont possibles en même temps ; seules, leurs vitesses très différentes, surtout au début, déterminent la part finale qui revient à chacune d'elle dans le résultat de l'œuvre commune.

Le même auteur² en se basant sur les considérations théoriques dues à Nernst sur la chute de potentiel à une électrode, sur la loi de l'action des masses, et sur l'hypothèse que la cathode est une solution solide de l'agent réducteur a pu établir et vérifier par l'expérience une formule reliant l'intensité, la concentration et le potentiel à la cathode. Cette formule est la suivante :

$$\varepsilon = 0,0436 \log. \frac{I}{C_{AzO^2}} - C^0.$$

Dans cette formule I représente l'intensité, C_{AzO^2} , la concentration en nitré et ε le potentiel à la cathode.

Cet exposé relativement détaillé de la réduction du nitrobenzène peut servir de type pour les autres corps nitrés. Parmi les travaux les plus importants nous citerons ceux de : Gattermann³ qui a préparé un grand nombre de dérivés phénoliques des carbures cycliques, mono et dinitrés, des bases et des acides nitrés, de dérivés sulfurés nitrés, etc., etc.

Noyes et Dorrance⁴ qui ont appliqué la méthode de Gattermann à différents dérivés chlorés et amidés du benzène.

Löb⁵⁻⁶ sur les produits de condensation de la β phénylhydroxylamine et de la formaldéhyde, et la formation des anilines ortho et parachlorées.

Il convient de mentionner à part un mémoire du même auteur⁷ sur la préparation d'azoïques mixtes à partir des nitrés correspondants. Löb a ainsi obtenu l'o. toluolazobenzol, l'acide m. azobenzoïque benzylalcool $C^6H^4 COOH - Az Az = C^6CH^2 OH H^4$; l'acide m. sulfoazobenzoïque, $C^6H^4 SO^3H Az = Az C^6H^4 CO^2H$, etc.

Les nitrés gras se réduisent comme les nitrés aromatiques et P. Pierron⁸ a montré que entre 15 et 20° en solution sulfurique on obtenait la β hydroxylamine et à 70-80 l'amine.

¹ ELBS. *Zeit. f. El.*, II, p. 472.

² HABER. *Zeit. f. Phys. Ch.*, XXXII, p. 194 à 270.

³ GATTERMANN. *Berichte*, XXVII, p. 1929.

⁴ NOYES et DORRANCE. *Berichte*, XXVIII, p. 2349.

⁵ LÖB. *Zeit. f. El.*, IV, p. 428.

⁶ LÖB. *Zeit. f. El.*, III, p. 46.

⁷ LÖB. *Zeit. f. El.*, V, p. 456.

⁸ P. PIERRON. *Bull. Soc. Chim.*, 21, p. 780.

Le nitropropane $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{AzO}^2$ a donné ainsi la β propylhydroxylamine $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{Az HOH}$ et la propylamine $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}^2\text{AzH}^2$.

A ces phénomènes de réduction on peut rattacher l'hydrogénation de bases telles que la pyridine et la quinoléine. La pyridine donne ainsi la pipéridine et la picoline la pipécoline (Ahrens)¹.

PHÉNOMÈNES D'OXYDATION. — Ils n'ont pas jusqu'à présent donné de résultats nets à cause des difficultés que l'on éprouve pour éviter les réactions secondaires distinctives.

Réactions particulières. — Sous ce nom on peut comprendre la modification électrolytique des méthodes de Sandmeyer et de Gattermann indiquée par E. Votocek et E. Zenisek². Par exemple on dissout 36 gr. d'o. toluidine dans 75 gr. HCl, on diazote avec 24 gr. AzO^2Na . On ajoute 100 gr. CuCl^2 et on électrolyse en refroidissant à 0° avec 5,8 par Dm^2 sous 11 ν . Le rendement en o. chlorotoluol s'élève à 59 p. 100 de la théorie; le rendement par la méthode ordinaire de Sandmeyer n'étant que de 31,5.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

Nous allons maintenant passer en revue les différents facteurs qui interviennent dans une électrolyse et voir de quelle façon ils agissent sur les résultats. Ces facteurs sont les suivants : tension à l'électrode considérée et nature de l'électrode, densité de courant, nature du solvant, nature des corps ajoutés et température.

a) *Tension à l'électrode.* — Cette donnée joue un rôle considérable; d'elle en effet dépend en quelque sorte l'énergie réactionnelle des ions qui viennent s'y décharger. En la maintenant toujours au-dessous d'une certaine valeur nous avons vu que Haber a pu arrêter la réduction du nitrobenzène à l'azoxybenzène. Maintenant comment peut-on la faire varier? Elle est fonction de l'intensité du courant, mais comme elle est proportionnelle au logarithme de cette grandeur, on se trouve en pratique rapidement arrêté. C'est ainsi que dans une des nombreuses expériences de Haber l'intensité passant de 10,5 à 400 la tension n'augmentait que de 0 ν ,72 à 0 ν ,81. Aussi pour augmenter la valeur de la tension est-on obligé de s'adresser à un autre facteur, la nature de l'électrode. La marge est alors beaucoup plus considérable ainsi que l'a montré un travail de Caspari³ sur l'excès de tension nécessaire, au-dessus de la tension caractéristique de décomposition, pour que l'hydrogène se dégage dans l'électrolyse d'une solution étendue d'acide sulfurique. Presque nul pour le platine platiné cet excès atteint la valeur de 0 ν ,64 pour le plomb et 0 ν ,78 pour Hg, et ce supplément d'énergie augmente dans une mesure considérable l'énergie réactionnelle du corps ainsi mis en liberté. C'est ce qui explique les résultats de Tafel avec la caféine. Le platine ne donnait aucune réduction; tout l'hydrogène se dégageait alors

¹ AHRENS. *Zeit. f. EL.*, II, p. 577.

² E. VOTOCEK et E. ZENISEK. *Zeit. f. EL.*, V, p. 483.

³ CASPARI. *Zeit. f. Phy. Ch.*, XXX, p. 89.

que, avec le plomb ou le mercure, la réduction était totale et le rendement par suite théorique.

Nous pouvons rapprocher de ces résultats ceux de Merck concernant la transformation de la pyridine en pipéridine, et l'observation de Elbs, qu'il faut une cathode en zinc pour que la réduction du nitrobenzène aille jusqu'à l'aniline.

b) *Densité de courant.* — En thèse générale son importance découle des deux principes suivants : 1° Pour les réactions qui s'effectuent entre ions au moment de leur décharge, il faut de fortes densités. Exemple les synthèses de Walker, synthèses que l'on peut rapprocher de celles des acides persulfurique et percarbonique.

2° Pour les réactions qui doivent s'effectuer entre les corps libérés à l'électrode et les corps en solution, la densité ne doit pas dépasser un maximum déterminé et doit être en général faible. Comme exemple nous pouvons citer les expériences de Tafel. Cette conclusion se comprend *a priori* si l'on réfléchit que la réaction ne peut se faire qu'aux dépens des molécules situées dans la couche voisine de l'électrode ; si ces molécules ne sont pas assez nombreuses la réaction ne sera pas totale, et dans le cas, par exemple, d'une réduction, l'hydrogène inutilisé se dégagera. Pour la même raison l'agitation artificielle de la solution augmentera les rendements dans des proportions qui peuvent être considérables (Löb).

c) *Nature du solvant.* — L'importance de ce facteur vient du rôle qu'il joue dans la dissociation électrolytique des corps. Il n'existe pas de recherches méthodiques étudiant les variations d'une réaction électrolytique dans divers milieux. D'ailleurs en dehors de l'eau les liquides dissociants sont assez rares et leurs propriétés encore incomplètement connues.

d) *Nature des corps ajoutés à la solution.* — Sous ce nom on comprend les acides, bases et sels ajoutés aux solutions de corps non électrolytes. Leur rôle, en dehors de celui de permettre l'électrolyse, est surtout d'ordre chimique et il faut éviter de prendre un corps susceptible d'altérer le produit à obtenir. C'est ainsi que dans l'électrolyse du nitrobenzène en solution alcaline, la formation de phénylhydroxylamine n'a pu être constatée que par l'emploi d'une solution ammoniacale, une base plus énergique détruisant le produit cherché au fur et à mesure de sa formation.

e) *Concentration de la solution.* — Son action est parallèle à celle de la densité du courant, elle favorise les condensations. On peut voir à ce sujet dans les expériences de Petersen que la quantité de carbure normal produite augmente avec la concentration. Inversement pour les réactions du second groupe, il est avantageux d'opérer à concentration faible, c'est par exemple le cas de la caféine (Tafel). Dans certains cas particuliers, il vaut mieux la choisir telle que le produit formé en se déposant échappe à une réaction ultérieure. C'est là un artifice employé pour certaines réductions de nitrés et qu'il serait avantageux de généraliser.

f) *Température.* — Son rôle principal est d'augmenter la diffusion ; elle agit par suite dans le même sens que l'agitation du liquide ou l'augmentation de concentration. Au point de vue chimique, elle peut agir en augmentant la

vitesse des réactions. Au point de vue physique, elle augmente la conductibilité des corps dissous et permet ainsi l'emploi de fortes intensités ; en augmentant la solubilité des corps étudiés elle permet également d'effectuer certaines réactions impossibles à la température ordinaire.

Après cet exposé de l'importance des divers facteurs une conclusion immédiate est la nécessité absolue pour les expérimentateurs désireux de faire œuvre utile, de préciser avec la plus extrême minutie toutes les données de leurs expériences. Les variations amenées dans les résultats par des traces de corps étrangers, surtout de métaux, montrent aussi combien il faut veiller à la pureté des réactifs employés ; une impureté insoupçonnée pouvant totalement modifier les réactions ainsi que nous l'avons vu dans l'étude de la réduction électrolytique de la caféine.

Quant à l'orientation générale des travaux dans cette branche de l'électrochimie appliquée on commence à constater qu'elle est la suivante : à l'empirisme et au vague des expériences primitives se substitue et se substituera de plus en plus, par la force même des choses, la précision dans les recherches. Si l'on remonte en effet aux mémoires des premiers expérimentateurs on constate immédiatement l'insuffisance absolue de renseignements permettant la répétition de la recherche. Les expressions les plus vagues sont employées, les constantes du courant sont au plus représentées par un nombre d'éléments de piles, la composition exacte des solutions étudiées est souvent passée sous silence, et pour les produits obtenus comme on n'indique presque jamais leurs proportions relatives on étudie encore moins la variation de ces proportions avec les conditions expérimentales.

Actuellement, dans le domaine de la recherche chimique pure les travaux ont pris une rigueur vraiment scientifique ainsi qu'on peut le constater par le travail de Petersen sur les acides et grâce aux théories dues à Ostwald Nernst, Le Blanc, etc., dans le domaine de la recherche plus particulièrement théorique, on commence à exécuter des travaux, ceux de Haber, par exemple, qui amènent à une connaissance plus intime des liens existant entre les réactions chimiques observées et les données physiques expérimentales.

Les résultats obtenus montrent que nous possédons avec l'électrolyse un moyen commode de préparer un grand nombre de corps, dont quelques-uns même n'avaient pu être atteints par les méthodes ordinaires. La formation des composés iso aux dépens des acides gras normaux, les nombreuses synthèses réalisées par la soudure de groupements monovalents au moment de leur mise en liberté, la variété des résultats obtenus dans la réduction des corps nitrés, constituent un groupe de faits qui font bien augurer de l'avenir de ces méthodes. Dans tous les cas elles possèdent une qualité qui leur est propre, celle de pouvoir former par le simple jeu des données caractéristiques, des rendements fonction des conditions expérimentales, mais absolument fixes pour des valeurs déterminées de celles-ci, ainsi qu'ont montré les expériences de contrôle de Petersen, dans le cas pourtant complexe qu'il a traité. Une conséquence immédiate de cette propriété précieuse est la suivante : connaissant par quelques expériences méthodiques, un certain nombre de points de la courbe du rendement en fonction d'une variable (concentration, température, densité de courant, etc., etc.), on pourra calculer la valeur de cette dernière correspondant au rendement maximum ; par suite, à l'expérimentation tâtonnante et pénible ordinaire, se

substituera une méthode vraiment scientifique, et la prévision à la simple constatation des faits.

SUR LES NOUVELLES THÉORIES DE L'ACCUMULATEUR ÉLECTRIQUE AU PLOMB

ÉTUDE DE L. JUMAU

L'étude des phénomènes si complexes dont l'accumulateur au plomb est le siège pendant les différents états de charge et de décharge a été entreprise par un grand nombre de chercheurs depuis Planté. Cependant aucune des nombreuses théories émises jusqu'ici n'est complètement satisfaisante et n'est capable de donner, sans exception, l'explication de tous les faits que l'expérience a révélés.

C'est pour cette raison qu'il n'est pas encore permis à l'heure présente de traiter de « la théorie de l'accumulateur », et nous devons nous contenter ici d'exposer les principales théories émises en indiquant pour chacune d'elles les bases fondamentales ainsi que les points sur lesquels peut porter la critique. Dans cet exposé, nous passerons rapidement en revue les anciennes théories pour étudier ensuite avec plus de détails les théories récentes et particulièrement celles qui sont en accord avec les théories modernes de l'électro-chimie basées sur les travaux de van t' Hoff sur la pression osmotique et d'Arrhénius sur la dissociation.

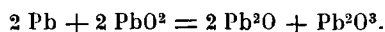
A l'origine, on croyait que, sous l'influence du courant primaire, les électrodes se polarisaient physiquement, acquérant ainsi une charge électrostatique, positive sur une électrode, négative sur l'autre : d'où le nom de courant de polarisation donné au courant secondaire.

G. Planté², qui a réalisé le premier accumulateur, a reconnu que le courant primaire engendrait une action chimique sur les lames de plomb, la lame positive s'oxydant à l'état de peroxyde, et la lame négative, primitivement oxydée superficiellement, se réduisant en plomb métallique.

Il attribue à la décharge une action chimique inverse : oxydation de la lame négative et réduction de la lame positive ; mais il ne définit pas exactement le degré de ces deux actions : il admet cependant que la première peut aller jusqu'au peroxyde, et la deuxième jusqu'au plomb métallique.

C. Faure, à qui on doit les premiers accumulateurs à formation hétérogène (1880), étudia également les réactions chimiques de ceux-ci et, après de nombreuses analyses, il trouva, tout comme Planté, que le phénomène se traduisait en somme par un simple transport d'oxygène dans les sens opposés selon qu'on a affaire à la charge ou à la décharge.

Mais Faure est plus explicite, et il détermine le degré d'oxydation auquel arrivent les électrodes après la décharge. D'après lui, le plomb réduit s'oxyde en Pb^2O^3 , l'équation de la décharge étant la suivante :

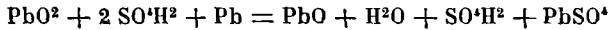


¹ Extrait de la *Revue de physique et de chimie*.

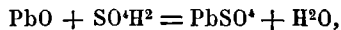
² *Recherches sur l'électricité*, Gaston PLANTÉ, 1879.

Vers 1882, Gladstone et Tribe publièrent une série de recherches sur la question. Ils démontrent que, quel que soit le type de plaques, plaques Planté à formation autogène ou plaques Faure à formation hétérogène, celles-ci sont ramenées par la charge à l'état de peroxyde pour la positive et de plomb métallique pour la négative.

À la décharge, ils trouvent qu'il se forme du sulfate aux deux électrodes et traduisent la réaction par les deux équations successives :



et



une nouvelle charge ayant ensuite pour effet de ramener à l'état de peroxyde le sulfate de la positive et à celui de plomb métallique le sulfate de la négative.

De plus, dans le cas de décharges rapides, l'analyse leur montre que le plomb de la négative ne se convertit pas entièrement à l'état de sulfate, mais aussi partiellement en peroxyde provenant sans doute de l'oxydation du sulfate formé par l'oxygène qui se dégage rapidement.

L'oxydation du sulfate pendant la charge fut bien admise ; mais il n'en fut pas de même de sa réduction en plomb métallique que ne purent obtenir le D^r Olivier Lodge et sir William Thomson.

Différents auteurs cependant se rallient à cette nouvelle théorie de la double sulfatation ; parmi eux, le D^r Aron¹, qui établit que la peroxydation du sulfate à la charge ne peut se produire que lorsque celui-ci est en contact avec le plomb ; puis A. Crova et P. Garbe², qui observent que la variation de densité de l'électrolyte correspond sensiblement à l'hypothèse de la double sulfatation. Frankland³, dans sa « Contribution à la théorie chimique des piles secondaires » admet également la double sulfatation et trouve que l'électrolyse agit sur un acide sulfurique hexabasique SO^6H^6 .

Après une étude thermochimique sur l'accumulateur, Tscheltzow⁴ se rallie aussi à la théorie de la double sulfatation, qui s'accorde le mieux avec la force électromotrice mesurée.

Cette hypothèse est encore vérifiée par Gérard⁵, à Liège, qui mesure la variation de poids des électrodes.

En revanche, Parbaky et Schenek⁶ n'obtiennent comme moyenne d'un grand nombre d'expériences que $2^{\text{er}}, 24 \text{ SO}^4\text{H}^2$ engagé par ampère-heure alors que la théorie devrait donner $3^{\text{er}}, 6$.

S. Drzewiecki⁷ met en doute que l'accumulateur chargé se compose de peroxyde de plomb à la positive et de plomb spongieux à la négative. Il combat la théorie de la double sulfatation et émet l'hypothèse suivante : la positive non chargée serait un anhydride plombique Pb^2O^5 , que la charge transforme en acide perplombique $\text{Pb}^2\text{O}^7\text{H}^2$; à la négative, H^2 s'unirait

¹ Conférence à la Société électrotechnique de Berlin, 1883.

² Note communiquée à l'Académie des sciences par Faye, 25 mai et 20 juillet 1885.

³ *Proceedings of the Royal Society*, n° 224, 1883.

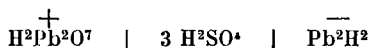
⁴ Note présentée à l'Académie des sciences par Berthelot, 8 juin 1885.

⁵ *Lumière électrique*, t. XXVII, p. 387.

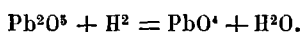
⁶ *Lumière électrique*, t. XXVIII, p. 295.

⁷ *Bulletin de la Société internationale des Electriciens*, t. VI, p. 414.

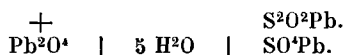
au plomb spongieux soit sous forme d'hydrure Pb^2H^2 , soit sous forme d'occlusion. L'accumulateur chargé se présenterait alors sous la forme :



Pendant la décharge, H^2O^2 se détacherait au positif, libérant ainsi Pb^2O^4 ; H^2O^2 se dédoublant à son tour, l'hydrogène réduirait l'anhydride plombique d'après l'équation :



Au pôle négatif, O s'unirait à H^2 de Pb^2H^2 et les 2 Pb libres passeraient l'un à l'état d'hyposulfate S^2O^6Pb et de l'autre à l'état de sulfate SO^4Pb . L'accumulateur déchargé pourrait être représenté par



J. Swinburne¹ soutient qu'il se forme du sulfate de plomb aux deux électrodes et que cette formation est cause de l'action de l'accumulateur et non une action secondaire, c'est-à-dire qu'il n'y aurait pas formation intermédiaire de $Pb O$.

En 1890, Gladstone et Hibbert² viennent apporter un solide appui à la théorie de la sulfatation; ils expliquent ainsi notamment les variations qui se produisent dans la concentration de l'acide pendant le repos et pendant la décharge.

Ils donnent également l'explication des variations de la force électromotrice et de la résistance intérieure, et le rôle de la diffusion.

Théorie de Darrieus (1892).

Dans son « Essai de théorie chimique sur les accumulateurs électriques », G. Darrieus³ repousse *a priori* la théorie et la double sulfatation, la formation d'un même corps aux deux électrodes lui paraissent contraire aux lois de Faraday. Il étudie la constitution de l'accumulateur en procédant par analyse. Il trouve ainsi qu'à la fin de la charge la matière active positive est composée de peroxyde de plomb et d'un peu de sulfate imprégné d'acide persulfurique. La matière négative est du plomb spongieux, contenant un peu de sulfate et des traces d'hydrogène occlus. Dans l'électrolyte, il constate la présence d'acide persulfurique en plus grande quantité vers l'électrode positive.

A la fin de la décharge, la matière positive renferme un mélange de peroxyde, d'oxyde et de sulfate, ce dernier n'étant pas fonction du nombre d'ampères-heure débités. La matière négative déchargée renferme une proportion de sulfate de plomb en rapport avec les ampères-heure débités. Quant à l'électrolyte, il présente à la fin de la décharge une densité plus faible et ne renferme plus sensiblement d'acide persulfurique.

Des résultats obtenus, Darrieus conclut que l'accumulateur agit comme

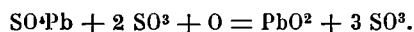
¹ *Philosophical Magazine*, juillet 1891.

² *Philosophical Magazine*, 1890, p. 168.

³ Conférence faite à la Société internationale des Electriciens, le 4 mai 1892.

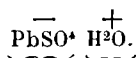
une pile dans laquelle, au début, le métal brûlé serait l'hydrogène occlus et le dépolarisant l'acide persulfurique. Après ces réactions fugitives, la négative constituée par du plomb dans un état moléculaire spécial s'oxyderait en sous-oxyde Pb^2O décomposable spontanément en présence de l'acide sulfurique en sulfate de plomb et plomb métallique, pendant qu'à la positive l'action dépolarisante serait la réduction du peroxyde PbO^2 en oxyde PbO , avec formation secondaire d'une petite quantité de sulfate de plomb due à une action locale entre le peroxyde et l'oxyde inférieur qui créent un couple dans l'acide sulfurique.

L'action de la décharge serait, à la négative, une réduction du sulfate en plomb spongieux et acide sulfurique. A la positive, il y aurait formation d'acide persulfurique, indispensable pour transformer le sulfate en peroxyde, d'après l'équation



La théorie de Darrius fut combattue l'année de son apparition par Gladstone et Hibbert¹, qui contestent la présence de l'acide persulfurique et attribuent l'élévation de la force électromotrice à la fin charge à une augmentation de la concentration de l'acide sulfurique à la positive.

W.-H. Cooper² n'admet pas, comme le fait Darrius, que le sulfate de plomb à l'électrode positive ne puisse résulter d'une action directe de l'acide sulfurique sur PbO , car il n'est pas permis d'identifier l'état de celui-ci dans l'accumulateur avec la litharge que prenait Darrius pour démontrer la difficulté d'une sulfatation directe. Il n'est pas partisan non plus de la théorie de la double sulfatation et explique la formation d'une certaine quantité de sulfate de plomb à l'électrode positive en assimilant PbO aux deux pôles d'une pile, dont l'un est Pb et l'autre O . La formation de sulfate de plomb aurait lieu dans le fonctionnement de ce couple d'après le diagramme



Elbs et Schœnner³ combattent également la théorie de Darrius en ce qui concerne le rôle de l'acide persulfurique. Ils démontrent que, dans les conditions où sont placés les accumulateurs, il ne peut se former d'acide persulfurique, et que, même en admettant la production de celui-ci, son action serait nuisible, car une lame de plomb peroxydée se sulfate au contact de l'acide persulfurique, et il se dégage de l'oxygène.

Théorie d'Elbs (1896).

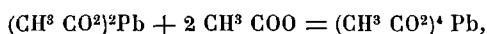
Elbs, se basant sur les phénomènes qui accompagnent l'électrolyse de l'acétate de plomb, admet l'existence d'un sel de plomb tétravalent qui, par hydrolyse, donnerait du peroxyde. Il cherche ainsi à expliquer la transformation pendant la charge de $PbSO^4$ en PbO^2 .

¹ Société des Ingénieurs-Électriciens de Londres, 1892.

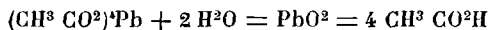
² *The Electrician*, t. XXXV, p. 290.

³ *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1^{er} février 1895.

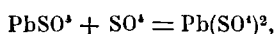
Par électrolyse de l'acétate de plomb, on a :



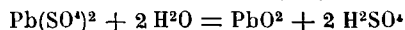
puis :



Dans l'accumulateur, on aurait par analogie



puis :



La formation de PbO^2 serait par conséquent secondaire, et, la réaction n'étant pas réversible, il y aurait, de ce fait, perte d'énergie libre.

A l'appui de cette théorie, on peut ajouter la connaissance de toute une série de sels de plomb tétravalents. Ces sels se forment à l'anode et se décomposent plus ou moins vite, suivant les circonstances, en bioxyde de plomb et acide libre.

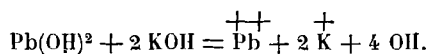
Parmi ces sels, on peut mentionner $(\text{AzH}^4)^2 \text{PbCl}^6$, obtenu par Færster en électrolysant un mélange d'acide chlorhydrique, de chlorure de plomb et de chlorure d'ammonium; la découverte des sels doubles $(\text{AzH}^4)^2 \text{Pb} (\text{SO}^4)^3$ et $\text{K}^2\text{Pb} (\text{SO}^4)^3$ et du sulfate $\text{Pb} (\text{SO}^4)^2$, sel blanc qui se décompose aussitôt en présence de l'eau, en donnant du peroxyde de plomb. Les sels doubles sont jaunes, et leur décomposition est graduelle.

A la décharge de l'accumulateur, Elbs considère le peroxyde de la positive comme un dépolarisant qui se réduit régulièrement en formant de l'oxyde de plomb et divers sulfates basiques qui ne se convertissent que peu à peu en sulfate ordinaire. A la négative, au contraire, le sulfate de plomb se produit directement. Cette différence d'action proviendrait de l'appauvrissement pendant la décharge de l'acide sulfurique imprégnant la positive.

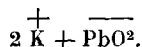
Théorie de Liebenow (1896)

Cette théorie s'appuie sur une décomposition entièrement réversible. Liebenow admet l'existence des ions PbO^2 dans l'électrolyte de l'accumulateur.

On sait qu'en solution alcaline, les solutions plombeuses se dissocient de la façon suivante :

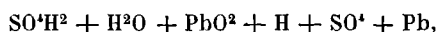


Les solutions plombiques fourniraient les ions.

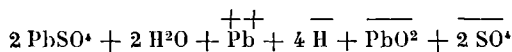


Loeb a également démontré la formation de ces ions par dissociation des sels organiques.

En admettant cette même possibilité en solution acide, on peut supposer qu'à la charge les électrodes sont constituées de $\text{SO}^4 \text{Pb}$, et l'électrolyte de

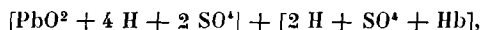


ces quatre derniers à l'état d'ions dissociés d'après le schéma

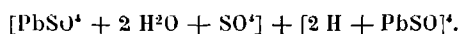


Les ions Pb O^2 se déchargent sur l'anode et les ions Pb sur la cathode en formant du peroxyde et du plomb spongieux, pendant que $\text{SO}^+ \text{Pb}$ restitue les ions Pb O^2 et Pb d'après la réaction ci-dessus.

Au commencement de la décharge, on aurait



où les H sont les ions positifs et SO^+ les ions négatifs, et à la fin de la décharge



Théorie de Le Blanc

Le Blanc admet la tétravalence des ions Pb .

Celle-ci a été démontrée par Tower pour le manganèse, en solution sulfurique MnO^2 se décomposant en 1 Mn et 4 ions OH . Le Blanc admet qu'il doit en être de même pour le peroxyde de plomb.

Les ions tétravalents céderaient aux électrodes la moitié de leur charge, et redevenus bivalents s'uniraient à SO^+ pour former SO^+Pb , pendant que les ions OH formeraient H^2O avec les ions H de l'acide sulfurique dissocié.

A l'électrode négative, le plomb métallique se convertirait en ions bivalents se combinant directement aux ions SO^+ .

A la charge, les ions bivalents du sulfate à l'anode passeraient à l'état d'ions tétravalents formant avec les ions 4 OH l'hydrate respectif de PbO^2 . A la cathode, les ions de Pb bivalents passeraient directement à l'état de plomb métallique.

Théorie de Nernst

Dans son ouvrage *Die elektromotrische Wirksamkeit der Ionen*, le Dr Walther Nernst calcule la force électromotrice régnante entre deux solutions du même électrolyte d'après les pressions osmotiques p_1 et p_2 de chacune des solutions et les vitesses de déplacement u et v de l'anion et du cation. Il obtient ainsi

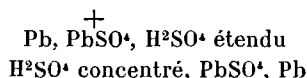
$$E_1 - E_2 = \frac{0.860 \text{ T}}{2} \frac{u - v}{u + v} \log_{\text{sup.}} \frac{p_1}{p_2} 10^{-3},$$

T étant la température absolue et la force électromotrice étant exprimée en volts.

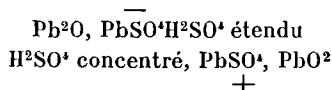
En appliquant cette équation à l'accumulateur plomb, M. Martin Mudgan¹ détermine théoriquement les différences de force électromotrice de deux accumulateurs dont l'électrolyte a une concentration différente.

¹ *Wied. Ann.*, t. LXV, pp. 894-916, et *Eclairage Electrique*, t. XVII, p. 490. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 25 mai 1899, p. 533-539, et *Eclairage Electrique*, t. XXIII, p. 499.

Se plaçant dans l'hypothèse de la double sulfatation, il étudie ainsi les deux chaînes de concentration :



et



et trouve pour la première

$$E_{\text{Pb}} = -3 \frac{u}{u+v} \frac{0,860}{2} 10^{-4} \log_{\text{nep.}} \frac{p_1}{p_2}$$

et pour la deuxième

$$E_{\text{PbO}^2} = 300,860,10^{-4} T \left[\frac{1}{2} \left(2 - \frac{u}{u+v} \right) \log_{\text{nep.}} \frac{p_1}{p_2} + 0,018 (p_1 - p_2) \right].$$

Ces deux équations furent vérifiées expérimentalement par M. Mudgan qui mesura la force électromotrice entre solutions de différentes dilutions à l'aide d'un millivoltmètre de précision Siemens et Halske. En calculant d'autre part celle-ci d'après les équations pour la température 17° C., en faisant $\frac{u}{u+v} = 8,8\bar{5}$, chiffre moyen trouvé pour les concentrations 2 à 5 p. 100, on trouve entre les deux valeurs observées et mesurées une concordance remarquable pour les solutions étendues, pour lesquelles uniquement, d'ailleurs, les équations sont valables.

Théorie de Dolezalek.

S'appuyant sur l'hypothèse de la double sulfatation et sur la réversibilité complète du processus de l'accumulateur, Dolezalek met en opposition deux éléments A et B, de concentration différente et il mesure par le calcul les différences de force électromotrice. Il suppose pour cela que la transformation des substances solides PbO^2 , Pb et PbSO_4 se fait en sens inverse par quantités égales dans les deux éléments, l'énergie nécessaire à la production du courant étant fournie entièrement par le transport de $\text{SO}_4 \text{H}^2$ de A (plus concentré vers B, et de $\text{H}^2 \text{O}$ de B vers A. En appelant F le travail ainsi produit, et ΔE la différence entre les forces électromotrices des éléments A et B, on a évidemment

$$F = \Delta E \cdot 96450 \text{ joules.}$$

d'où on peut déduire ΔE si on connaît F.

Dolezalek détermine F par application des lois de la thermodynamique et de la loi de Raoult van t'Hoff, et il arrive à l'équation suivante ¹ :

$$\Delta E = 0,198,10^{-3} v T \left[\log \frac{c_2}{c_1} + 0,09 (c_2 - c_1) \right],$$

¹ *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. VI, p. 309-320, et *Eclairage Electrique*, t. XXIII, p. 153.

dans laquelle ν est le facteur de dissociation de l'acide sulfurique ($\nu = 2,22$ pour l'acide normal à 0° C).

T est la température absolue, et C_1 et C_2 les deux concentrations différentes.

Connaissant avec précision la valeur (1,896 volt) donnée pour la force électromotrice par l'acide normal, on obtient, pour la force électromotrice E_c due à une concentration c quelconque, l'équation simple :

$$E_c = 1,895 + 0,120 \log c + 0,001 c ;$$

équation que Dolezalek a vérifiée en comparant les valeurs ainsi calculées aux valeurs observées qu'il a trouvées très sensiblement concordantes.

Pour expliquer la contradiction qu'il y a entre sa théorie qui suppose une réversibilité complète, et le fait que la force électromotrice d'un accumulateur est toujours plus grande en charge qu'en décharge, Dolezalek s'appuie sur des propriétés mécaniques de l'accumulateur. De même que Gladstone et Hibbert, il admet que les variations de force électromotrice sont dues aux variations de la concentration de l'acide dans les pores mêmes de la matière active; mais, contrairement à ces derniers auteurs, il estime que dans le rétablissement de l'homogénéité de concentration, le rôle de la diffusion est faible en raison des difficultés que celle-ci rencontre dans les canaux si étroits de la matière. Bien plus actifs, au contraire, seraient d'après lui les courants électriques de concentration qui se formeraient dans la matière active conductrice en contact avec des solutions sulfuriques de concentrations inégales, et qui, d'après la théorie énoncée ici, transporterait l'acide à travers la matière active.

Conclusions.

En résumé, dans l'état actuel de nos connaissances, on doit considérer l'accumulateur comme un couple réversible constitué fin charge par du peroxyde de plomb à l'électrode positive et du plomb spongieux à l'électrode négative. La variation de la force électromotrice peut être attribuée à deux causes : variation de la concentration de l'acide dans les pores de la matière active et formation, à la fin de la charge, de traces d'acide persulfurique; la première cause produisant les effets les plus considérables à la positive, puisque l'électrolyse amène SO_4 à la positive pendant la charge et à la négative pendant la décharge, ce qui tend à régulariser la concentration à cette dernière, tandis qu'à la positive elle est augmentée pendant la charge et diminuée pendant la décharge. La différence de potentiel aux bornes croît plus rapidement que la force électromotrice à la fin de la charge par suite d'une augmentation de la résistance intérieure due en grande partie au dégagement d'hydrogène à la négative.

A la fin de la décharge, la plaque négative renferme un mélange de plomb spongieux et de sulfate de plomb, ce dernier correspondant exactement au nombre d'ampères-heure débités. A l'électrode positive, on trouve du peroxyde non composé de l'oxyde et du sulfate, la proportion de ce dernier pouvant se rapprocher plus ou moins, selon les cas, de la quantité théorique. A ce point de vue, il peut y avoir différence d'action entre les positives à grande surface dont la matière active est en couches très minces et les positives

empâtées dont la matière active travaille en profondeur. Si on ajoute à cette cause l'influence de la densité de courant, on peut s'expliquer ainsi les observations contradictoires des différents auteurs.

Aussi croyons-nous que si la formule la plus générale représentant le processus chimique de l'accumulateur au plomb est



qu'il faut lire de gauche à droite pour la décharge et de droite à gauche pour la charge, il faut bien se garder de la considérer comme absolue, et ne la prendre comme rigoureuse que pour des courants très petits.

Ainsi seulement peuvent être conciliées les observations indéniables de nombreux auteurs et les nouvelles théories de Nernst et Dolezalek qui ne se rapportent qu'à des courants très faibles.

Il reste à expliquer maintenant la transformation de $\text{SO}^4 \text{Pb}$ en PbO^2 à la positive pendant la charge, et aussi la perte d'énergie dans l'accumulateur dont la réversibilité n'est pas parfaite, ainsi qu'on le sait. On se trouve ici en présence de deux explications principales : dans la première, celle de Liebenow, des ions PbO^2 engendrés par hydrolyse du sulfate se transformeraient directement en peroxyde et il n'y aurait pas, dans cette transformation, de perte d'énergie libre. Si, au contraire, on admet avec Elbs ou avec Darrieus que la formation du peroxyde est secondaire et résulte par exemple d'une décomposition du sel instable $\text{Pb}(\text{SO}^4)^2$, on aura du même coup l'explication de la peroxydation du sulfate à la positive et celle de la perte d'énergie.

Dans la première hypothèse la perte d'énergie pourrait alors s'expliquer par les courants de concentration de Dolezalek.

Nous estimons ici qu'il est actuellement impossible de se rallier d'une façon exclusive à une théorie plutôt qu'à l'autre. L'existence des courants de concentration est indéniable et suffit, il est vrai, à expliquer la perte d'énergie. Mais les expériences de Dolezalek n'expliquent pas la peroxydation du sulfate à la positive et, de plus, ne sont pas d'une précision telle qu'on puisse rejeter à priori comme impossible une décomposition d'un sel instable à la positive, décomposition qui peut très bien d'ailleurs ne dégager qu'une faible quantité de chaleur.

ANALYSES ÉLECTROLYTIQUES

ÉTUDE DE M. DMITRY BALACHROWSKY

Dosage du cadmium¹.

Un assez grand nombre de procédés de dosage ont été proposés pour le cadmium.

¹ Travail fait au Laboratoire de M. Moissan.

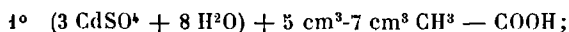
Lückow¹ a proposé l'électrolyse du chlorure. E. Smith² a électrolysé la solution des différents sels dans l'acide acétique, l'acide sulfurique, l'acide azotique, dans le phosphate de sodium, Beilstein et Javein³ dans le cyanure de potassium, et enfin Classen⁴ dans l'acide oxalique.

Mais, comme l'ont montré le professeur Classen et M. Heidenreich⁵, ces différents procédés ne donnent pas de résultats vraiment pratiques; on obtient des précipités trop faibles, peu adhérents et en faible poids (0,2 gr. Cd, 12 h). Le procédé suivant nous a permis d'obtenir un dépôt métallique absolument pur, parfaitement adhérent, tout en opérant sur une quantité notable de matière.

« I. L'appareil employé était la capsule de Classen recouverte de cuivre par électrolyse de la solution azotique. Le sulfate de cadmium (1,5 gr.-2 gr.) est dissous dans 150 centimètres cubes d'eau. On ajoute de l'acide azotique (5 cm³ pour 1 gr. de sel). La température est de 60°. (Force électromotrice $V = 2,8$ et densité $ND_{100} = 0,4$ amp. au début de l'opération; $V = 3,5$ et $ND_{100} = 0,6$ amp. à la fin.) Dans ces conditions on obtient un précipité de cadmium à l'état métallique, cristallin et parfaitement adhérent à la cathode, se lavant avec la plus grande facilité.

« On constate la fin de l'opération soit avec le sulfate d'ammonium, soit au moyen de la troisième électrode. On peut alors interrompre le courant pour aver à l'eau, à l'alcool et sécher à l'étuve à 100°. Le métal obtenu a un poids parfaitement constant et qui ne varie pas après plusieurs jours d'exposition à l'air. »

Nous donnons ici quelques-unes des analyses faites par cette méthode.



$$V = 2,8\text{-}3,5; \quad I_{ND_{100}} = 0,04\text{-}0,06 \text{ amp.} \quad T = 60^{\circ}.$$

Prise de sel en grammes.	Durée en heures.	Cd trouvé.	Cd calculé.	Erreur p. 100.
1,5.	8	0,6526	0,6566	— 0,6
1,5.	7	0,6540	0,6566	— 0,4
2,35	40	(0,0281)	1,0286	(— 0,5
2,35		(1,0277)		(— 0,11
2	10	0,8760	0,8754	+ 0,15
1,2.	8	0,5250	0,5254	— 0,08

La capsule recouverte de cuivre.

« II. On peut aussi doser le cadmium par le procédé qui nous a servi pour le bismuth.

« Deux grammes ($3 \text{ CdSO}_4 + 8 \text{ H}_2 \text{O}$) sont dissous dans 150 centimètres cubes d'eau. On ajoute 3 grammes d'urée; $ND_{100} = 0,3$; $V = 2,5$; $T = 40^{\circ}\text{-}60^{\circ}$. L'appareil est la capsule de Classen dépolie. Durée de l'opération : six à huit heures. Le précipité est semblable à celui de la méthode précédente. On lave sans interrompre le courant à l'alcool et l'on sèche à 100°.

¹ *Zeitschrift für anal. Chemie*, t. XV, p. 303.

² *Americ. chem. Journ.*, t. II, p. 43; 1880.

³ *Ber. deutsch. chem. Gesel.*, t. XII, p. 759.

⁴ *Quantitative Analyse durch Electrolyse*, 1897.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Gesel.*, t. XXXIX, p. 1586.

« Les résultats donnés par cette méthode sont les suivants :

$$1,5 \text{ gr.}-5,2 \text{ gr.}; \quad 3 \text{ CdSO}_4 + 8 \text{ H}_2\text{O}; \quad V = 2,5-2,7;$$

$$T = 40^\circ-60^\circ; \quad 3 \text{ gr. urée} \quad \text{ND}_{100} = 0,3-0,4 \text{ amp.}$$

Prise de sel en grammes.	Durée en heures.	Cd trouvé.	Cd calculé.	Erreur p. 100.
2	10	0,8742)	0,8754	(— 0,17 — 0,63
2	12	0,8737)		

« III. On emploie 2 grammes de sulfate de cadmium, dissous dans 120 centimètres cubes d'eau et l'on additionne d'aldéhyde formique ou éthylrique (3 cm³ pour 1 gr. de sel), on utilise une capsule Classen dépolie non recouverte de cuivre. (Le voltage, au début, est de 2,5; à la fin, 3,3. ND₁₀₀ = 0,4-0,6. Durée de l'opération : huit à dix heures.) On chauffe légèrement et, le dépôt terminé, on lave sans interrompre le courant. Les résultats sont les mêmes que précédemment. La capsule se nettoie facilement avec de l'azotique concentré. Comme pour le bismuth, la présence de quantités notables de chlore, de brome, d'iode ou d'un grand excès d'AzO³H est nuisible à l'analyse.

3 ^o 1,854	12	0,8075)	0,8115	(— 0,5 — 0,15
1,854	12	0,8100)		
2	12	0,8750	0,8454	— 0,02
2,51	12	1,0900	1,0986	— 0,78

4,5 gr.-2 gr. CdSO₄ + 120 cm³ H₂O,

2,5 cm³-3,5 cm³ CH³C $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ ou HC $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{matrix}$;

T = 0,50°; V = 2,5-3,3; I = 0,4-0,06.

Prise de sel en grammes.	Durée en heures.	Cd trouvé.	Cd calculé.	Erreur ± p. 100.
1,5	8	0,6508)	0,6566	(— 0,6 — 0,15
1,5	10	0,6560)		
1,5	10	0,6557)	0,6566	(— 0,20 + 0,01
1,5	9	0,6572)		
2,14	12	0,9304	0,9337	— 0,3
2,35	18	1,0200	1,0286	— 0,8
1,87	10	0,8140	0,8185	— 0,5
2,00	12	0,8724)	0,8754	(— 0,25 — 0,5
2,00	10	0,8707)		
1,8	10	0,8045	0,801	+ 0,4

« Les formules de Nernst :

$$\pi_{\pm} = A = \int_0^v p dv = \frac{RT}{0,4343} \log \frac{P}{p_0},$$

$$\pi = \frac{RT}{0,4343 m\varepsilon_0} \log \frac{P}{p}$$

donneraient, comme différence de potentiel nécessaire pour l'électrolyse des solutions de cadmium, 2,03 + 0,4 v. En réalité, nous avons pris 2,5 volts. »

En résumé, nous avons pu obtenir, par électrolyse des solutions de bismuth et de cadmium, des précipités métalliques absolument exempts

d'oxyde, bien adhérents faciles à laver. La différence des conditions de précipitation de ces deux corps nous a conduit à un procédé de séparation qui fera l'objet d'une prochaine communication. Nous ferons remarquer, de plus, que ce procédé électrolytique constitue une excellente méthode, ainsi que l'a montré A. Classen¹, pour l'obtention du bismuth à l'état de pureté absolue.

Dosage du bismuth².

Jusqu'ici on n'avait pas réussi à obtenir, par l'électrolyse des sels de bismuth, un dépôt suffisamment adhérent pour permettre le lavage et les pesées. Presque toujours on obtient un précipité amorphe d'oxyde qui, comme l'a montré M. A. Classen³, ne peut servir pour le dosage.

En 1860, Luckow⁴ essaya l'électrolyse d'une solution renfermant de l'acide azotique libre, mais n'obtint qu'un précipité de peroxyde Bi²O⁵. Thomas et Smith⁵ électrolysaient le sulfate et le citrate. Moore⁶ (1856) voulait le précipiter du Na² H PO⁴. Rüdendorf⁷ essaya vainement d'obtenir des résultats par ces méthodes. Lui-même recommande l'électrolyse en présence de pyro-phosphate de sodium, d'oxalate et de sulfate de potassium. Il précipite ainsi 0,1 gr. de bismuth en vingt heures. G. Kalloock⁸ emploie le citrate et, obtient 0,177 gr. de métal.

Aucune de ces méthodes n'a donné jusqu'ici de résultat pratique. Aussi avons-nous jugé utile de reprendre l'étude de cette question.

Nous avons réussi à obtenir un dépôt de bismuth métallique, adhérent à la cathode et permettant les lavages et les déterminations quantitatives. Les conditions à remplir pour arriver à un bon résultat sont les suivantes : 1° faible acidité de la solution ; 2° absence de grandes quantités de Cl, Br, I ; 3° faible intensité de courant (maximum, 0,060 ampère ND₁₀₀) ; 4° électrodes dépolies.

1° Nos expériences ont porté sur une quantité de sel, sulfate ou nitrate, mais pas chlorure, variant de 0,5 gr. à 0,8 gr., dissous dans 5 à 6 centimètres cubes d'acide azotique étendu de 150 centimètres cubes d'eau. On ajoute alors 3 à 4 grammes d'urée (de 0,7 gr. à 1 gr. par centimètre cube d'acide azotique). La température est d'environ 60° ; la densité du courant 0,03 à 0,04 ND₁₀₀ (maximum 0,060). Différence de potentiel 1,5-1,9 volt. Durée de l'analyse, six à huit heures. L'appareil employé était la capsule de Classen dépolie. Dans ces conditions, on obtient un précipité métallique, absolument exempt d'oxyde et parfaitement adhérent. Pendant l'électrolyse, nous avons observé, quand nous opérions à la température ordinaire, un dépôt léger, colorant l'anode en noir bleuâtre ou jaune, et qui disparaît

¹ *Berichte*, p. 937-941, Berlin, 1890.

² Ce travail a été fait au laboratoire des Hautes-Etudes de M. Henri Moissan.

³ P.-A. CLASSEN, *Quantitative Analyse durch Electrolyse*, p. 174, 1897.

⁴ *Zeitschr. für analyt. Chemie*, t. XIX.

⁵ *Americ. Chem. Journ.*, t. V.

⁶ *Chem. News*, t. LIII.

⁷ *Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1892.

⁸ *Chem. News*, t. LXXXI, n° 2143.

quand on chauffe légèrement. Nous poursuivons l'étude de la nature de ce dépôt.

La densité du courant reste constante pendant toute la durée de l'analyse. Il est néanmoins utile de surveiller le précipité, car, si la densité dépassait 0,07 amp. ND_{100} , on aurait précipitation d'oxyde. Dans le cas où il n'y aurait en formation que de très peu d'oxyde, on pourrait le faire disparaître au bout d'un certain temps en ramenant le courant à la densité indiquée. Vers la fin de l'électrolyse, il est utile d'augmenter le voltage jusqu'à 2 volts et la densité jusqu'à $ND_{100} = 0,08$. On vérifie que la précipitation a été complète avec H^2S ou la troisième électrode.

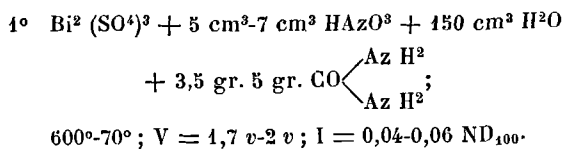
On lave le précipité sans cesser le courant, à l'eau puis à l'alcool et l'on met à l'étuve à 100°. Le métal qui est déposé n'est pas oxydé sensiblement même après plusieurs jours. Pendant la durée de l'électrolyse, au contraire, le métal est très oxydable. Comme nous l'avons indiqué plus haut, une légère augmentation de l'intensité du courant suffit pour produire cette oxydation.

Si l'on chauffe ce précipité, il brûle entièrement avec formation d'oxyde Bi^2O^5 , que l'on peut peser comme vérification. Mais cette opération détériore le platine. Au contraire, le bismuth métallique n'agit pas sur la capsule de platine, que l'on peut laver facilement au moyen de l'acide azotique concentré.

2° On peut effectuer ces diverses opérations de la même manière dans une capsule de platine, préalablement recouverte d'une couche de cuivre par l'électrolyse. Nous reviendrons sur ce fait, qui présente une grande importance au point de vue de la séparation du cuivre et du bismuth.

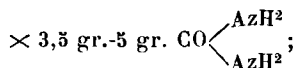
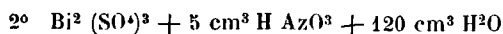
3° On peut encore opérer la précipitation du bismuth à l'état métallique, en opérant de la même façon, mais en remplaçant dans la solution précédente l'urée par l'aldéhyde formique ou l'aldéhyde éthylique. Dans ce cas, il peut se produire vers la fin de l'opération une légère oxydation. Il est nécessaire, à ce moment, de diminuer légèrement le potentiel et l'intensité et d'ajouter 1,5 ou 2 centimètres cubes d'aldéhyde en chauffant vers 80°-90°. On termine alors l'opération avec 2v et densité $ND_{100} = 0,05$. Nous nous proposons d'ailleurs de revenir prochainement sur le rôle de l'urée et de l'aldéhyde dans cette opération.

Nous donnons ici un tableau de quelques-unes de nos analyses :



Quantité de $Bi^2(SO^4)^3$ en grammes.	Durée en heures.	Bi trouvé.	Bi calculé.	Erreur p. 100.
1. 0,06	6	0,3550	0,3542	+ 0,2
2. 1,0710	8	0,6350	0,6326	+ 0,5
3. 0,81	8	0,4788	0,4785	+ 0,1
4. 0,63	8	0,3745	0,3721	+ 0,7
5. 0,8	9	0,4700	0,4725	- 0,5
6. 0,6	7	0,3520	0,3542	- 0,6

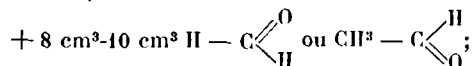
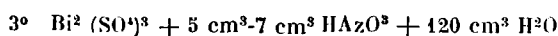
Quantité de Bi ² (SO ⁴) ³ en grammes.	Durée en heures.	Bi trouvé.	Bi calculé.	Erreur p. 100.
7. 1	10	0,5900	0,5907	— 0,14
8. 1	10	0,5899	0,5907	— 0,14
9. 0,75	10	0,4500	0,4530	— 0,70
10. 0,7	8	0,4510	0,4535	— 0,5



$$50^{\circ}-60^{\circ}; V = 1,7 \text{ v-}2 \text{ v}; I = 0,05 \text{ ND}_{100}.$$

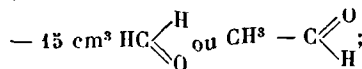
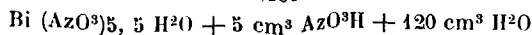
Prise de sel en grammes.	Durée. en heures.	Bi trouvé.	Bi calculé.	Erreur p. 100.
0,9	6 1 2	0,4740	0,4725	+ 0,3
0,8	8	0,4745	0,4725	+ 0,35
0,72	8	0,4500	0,4532	— 0,7
1	10	0,5910	0,5907	+ 0,3
0,9	10	0,5360	0,5316	+ 1

La capsule est recouverte d'une couche de Cu.



$$60^{\circ}-70^{\circ}; V = 1,8 \text{ v-}2 \text{ v}; I_{\text{ND}100} = 0,4-0,06 \text{ amp.}$$

Prise de sel en grammes.	Durée en heures.	Bi trouvé.	Bi calculé.	Erreur p. 100.
1. 0,7	8	(0,4100)	0,4135	(— 0,6
2. 0,7		(0,4150)		(+ 0,3
3. 0,85	10	0,5000	0,5021	— 0,4
4. 1	12	0,5950	0,5907	+ 0,8
5. 1	12	0,5947	0,5907	+ 0,7
6. 0,6	10	0,3551	0,3542	+ 0,2
7. 0,6	10	0,3542	0,3542	± 0
8. 0,81	9	0,4760	0,4785	— 0,5
9. 0,74	10	0,4370	0,4371	— 0,02
10. 0,785	10	0,4607	0,4637	— 0,60



$$60^{\circ}-70^{\circ}; V = 1,8 \text{ v-}2 \text{ v}; I_{\text{ND}100} = 0,06 \text{ amp.}$$

Prise de sel en grammes.	Durée en heures.	Bi trouvé.	Bi calculé.	Erreur p. 100.
1	6	(0,3400	0,3415	— 0,5
1		(0,3420		
1	10	0,6400	0,6449	— 0,7
1,5	10	(0,5100	0,5123	(— 0,5
1,5		(0,5098		(— 0,75
1	8	0,3395	0,3416	— 0,6

La formule de Faraday $M = C. \alpha$. 1 mgr. donnerait, comme temps théorique pour la précipitation de 0,1 gr. de bismuth métallique, 0,96 h. Ce chiffre ne se vérifie qu'au début, quand la solution est concentrée. Vers la fin de l'opération, il peut monter jusqu'à 1,5 h. ou 1,8 h. La moyenne, dans les conditions que nous avons indiquées, est de 1,6 h.

TRAVAUX RÉCENTS D'ÉLECTRO-THERMIE ET DE CHIMIE PAR VOIE SÈCHE

CARBURE DE SAMARIUM

PAR M. MOISSAN

C'est la dernière préparation de carbure réalisée par M. Moissan et ce savant en a donné l'étude dans une note présentée à l'*Académie des sciences* dans la séance du 3 décembre 1900.

L'oxyde de samarium, Sa^2O^3 , de couleur blanche, utilisé par M. Moissan dans ces recherches, a été remis, d'une part par M. Demarçay, et d'autre part par MM. Chenal et Douilhet auxquels l'auteur a adressé tous ses remerciements.

PRÉPARATION DU CARBURE DE SAMARIUM. — M. Moissan fait un mélange de 200 grammes d'oxyde de samarium Sa^2O^3 , et de 20 grammes de charbon de sucre réduit en poudre fine que l'on agglomère par pression. En employant le dispositif décrit pour les autres carbures, on obtient au four électrique, après une chauffe de quatre minutes, avec un courant de 900 ampères sous 45 volts, un culot de carbure fondu de 150 grammes.

Propriétés. — Le carbure de samarium possède un éclat plus métallique que les carbures de néodyme et de praséodyme. De petits fragments, examinés au microscope, étaient transparents, colorés en jaune, et quelques parcelles présentaient des fragments hexagonaux bien nets. Sa densité était de 5,86.

Ce composé est irréductible par l'hydrogène à 1 000°. Légèrement chauffé, il devient incandescent dans un courant du fluor ou de chlore, en produisant les composés correspondants. Le brome et l'iode l'attaquent vers le rouge sombre.

Dans un courant d'oxygène à 400°, il brûle complètement, s'il est en fragments assez petits, en laissant un oxyde d'un blanc jaunâtre. Le soufre l'attaque de même, mais à une température beaucoup plus élevée.

Ce carbure est décomposable par l'eau froide, comme les carbures métalliques de la même série, qui ont été déjà décrits. Il fournit alors des carbures liquides et solides, et un dégagement gazeux qui a donné à l'analyse les chiffres suivants :

	I	II
Acétylène	70.1	71.2
Carbures éthyléniques	7.6	8.1
Hydrogène et carbures forméniques.	22.3	20.7

Les carbures d'hydrogène dégagés par le carbure de samarium au contact de l'eau, présentent comme composition une grande analogie avec les gaz fournis par le carbure d'yttrium. Ce dernier produisait, en effet, 71,7 à 71,8 d'acétylène, tandis que le carbure de cérium en donnait de 78,47 à 80 p. 100.

Les acides, tels que l'acide sulfurique bouillant, sont réduits par le carbure de samarium ; lorsque ces acides contiennent de l'eau, la décomposition est d'autant plus violente que la quantité d'eau est plus grande.

L'hydrogène sulfuré attaque au rouge le carbure de samarium sans incandescence et avec formation de sulfure.

Le gaz acide chlorhydrique réagit sur ce carbure au rouge sombre, l'incandescence est très vive. Le produit noir qui en résulte occupe, après la réaction, un volume beaucoup plus grand que le carbure primitif. Cette substance, jetée dans l'eau froide, donne une solution incolore et un précipité d'oxyde sans dégagement gazeux.

Analyse. — L'analyse du carbure de samarium a été faite par les mêmes procédés que celle des carbures de néodyme et de praséodyme ; elle a donné les résultats suivants, le poids atomique du samarium étant pris égal à 150 :

P. 100.	I	II	III	IV	Théorie pour SaC^2 .
Samarium. . . .	85,80	85,90	85,98	86,65	86,20
Carbone.	13,50	13,46	—	—	13,79

CONCLUSION. — L'oxyde de samarium fournit facilement, en présence du carbone et à la température du four électrique, un carbure cristallisé de SaC^2 dont la composition est comparable à celle des carbures de cérium, de lanthane, de néodyme, de praséodyme.

Ce carbure décompose l'eau froide comme les carbures alcalino-terreux, en fournissant un mélange complexe d'hydrocarbures, très riche en acétylène.

La décomposition par l'eau du carbure de samarium rapproche bien le métal de l'yttrium et l'éloigne du groupe des terres rares du cérium.

SÉLÉNIURE DE CADMIUM

NOTE DE M. FONZES-DIACON¹

Le sélénium de cadmium peut être obtenu par voie sèche ou par voie humide.

1° Par *voie sèche.* — Par union directe des éléments à haute température, il a été obtenu par Little² sous forme d'une masse cristalline *jaune d'or*.

M. Margottet³ a essayé de faire cristalliser le sélénium de cadmium en le sublimant dans un très lent courant d'hydrogène ; il n'a pu obtenir dans ces

¹ *Comptes rendus*, 26 novembre 1900.

² *Little Liebig's Annalen*, t. CXII, p. 211.

³ Margottet. Thèse de Doctorat, 1879.

conditions que de larges lames striées, les unes *noir de jais*, les autres brun rougeâtre.

M. Fonzes-Diacon n'a pas eu de meilleur résultat, en sublimant du séléniure de cadmium précipité, dans un creuset de charbon chauffé par sa partie inférieure dans le couvercle d'un four Moissan, à la température élevée d'un arc de 80 volts et 120 ampères. L'anneau de séléniure sublimé ne présente pas de cristaux nettement formés.

J'ai réussi à préparer le séléniure de cadmium cristallisé par la méthode qui m'a déjà permis d'obtenir du séléniure de zinc rhomboédrique¹.

« Dans un tube de verre, on chauffe du chlorure de cadmium jusqu'à commencement de volatilisation; on fait alors traverser le tube par un lent courant d'hydrogène chargé d'hydrogène sélénié.

« A la fin de l'opération, les nacelles renferment une masse cristalline brillante d'un brun noirâtre qui, examinée au microscope, présente des isocéloèdres isolés très nets et des prismes hexagonaux hémimorphes. Ces cristaux sont transparents, brun clair, et agissent fortement sur la lumière polarisée. Ils appartiennent donc, comme Se Zn obtenu dans les mêmes conditions, au système rhomboédrique.

« Ils répondent à la formule Se Cd, leur densité à 15° est de 5,81.

2° *Par voie humide*. — En traitant une solution de chlorure de cadmium par l'hydrogène sélénié, Uelsmann a préparé une séléniure de cadmium précipité *brun foncé*.

M. Fabre² a obtenu, par l'action du séléniure de sodium sur une solution de *sulfate de cadmium*, un précipité *noir brun* et par l'action de l'hydrogène sélénié sur une solution d'*iodure de cadmium* un précipité *jaune brunâtre*. Ces deux composés ne différeraient que par leur état d'agrégation, et le premier serait formé avec un dégagement de chaleur plus considérable que le second.

J'ai repris cette question et je crois pouvoir conclure de mes expériences qu'il n'existe qu'un seul séléniure de cadmium de couleur *brun chocolat foncé*.

« En effet, quand on fait passer un courant d'hydrogène sélénié dans des solutions de *nitrate* ou de *sulfate* de cadmium, il se forme, au sein des liqueurs, des lamelles irisées d'une couleur brun rougeâtre plus ou moins foncé, suivant leur épaisseur.

« Si l'on substitue à ces sels oxygénés des solutions des composés halogénés du cadmium (Cl² Cd, Br² Cd, I² Cd), on obtient également ces lamelles brun rougeâtre si l'hydrogène sélénié arrive en abondance dans des solutions étendues.

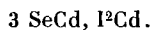
« Mais dans des liqueurs concentrées, traversées par un courant très dilué d'hydrogène sélénié, on obtient au début des précipités jaunes. Avec l'iodure de cadmium on obtient notamment un précipité d'un *jaune vif* très pur. Ce précipité peut être lavé à l'eau distillée froide sans que sa couleur change beaucoup, bien que s'accroissant un peu. Desséché dans le vide, à l'abri de la lumière, il prend une teinte *rouge orange vif*.

« La potasse en solution concentrée et chaude le transforme en séléniure *brun rougeâtre*.

¹ Fonzes-Diacon. *Comptes rendus*, 26 mars 1900.

² Fabre. Thèse de Doctorat, 1887.

« A l'analyse il renferme une quantité d'iode qui lui fait attribuer la formule. »



Ce séléniure jaune est donc un iodoseléniure de cadmium, analogue probablement au composé *jaune brunâtre* de M. Fabre.

Abandonné sous l'eau à l'action de la lumière solaire, il se dissocie lentement et se transforme en séléniure brun.

Les composés semblables formés avec le chlorure et le bromure paraissent moins stables.

PROPRIÉTÉS. — Le séléniure de cadmium précipité ou cristallisé est facilement décomposé par les acides. Le chlore en déplace le sélénium à une température peu élevée.

Grillés dans un courant d'oxygène ils donnent naissance à de l'oxyde de cadmium et à Se O^2 .

EN RÉSUMÉ. — M. Fonzes-Diacon a préparé un séléniure de cadmium cristallisé, Se Cd , rhomboédrique, isomorphe avec le séléniure de zinc obtenu dans les mêmes conditions.

Il a signalé l'existence de chloro, bromo, iodoseléniure de cadmium. L'iodoseléniure, jaune à l'état humide, devient rouge orange vif par dessiccation ; sa stabilité est assez grande.

COMBINAISON DIRECTE DE L'AZOTE AVEC LES MÉTAUX DU GROUPE DES TERRES RARES

NOTE DE M. CAMILLE MATIGNON

M. Maquenne a décrit¹ une expérience de cours fort élégante, qui permet de mettre facilement en évidence la fixation directe de l'azote par les métaux alcalino-terreux. J'ai utilisé cette expérience en la généralisant pour étudier qualitativement, d'une façon méthodique, l'action de certains corps gazeux sur des métaux difficiles à se procurer à l'état libre ou non encore isolés. La présente note est relative à l'azote.

Dans un tube bouché, en verre peu fusible, disposé horizontalement sur une grille et muni à l'extrémité ouverte d'un tube manométrique plongeant dans le mercure, on introduit quelques grammes d'un mélange constitué par un composé du métal à étudier et par un autre métal capable de mettre le premier en liberté. On chauffe ensuite progressivement les parties du tube qui contiennent le mélange, de façon à produire la réaction. Si le métal étudié est susceptible d'absorber rapidement à la fois l'oxygène et l'azote, il se produit dans le tube un vide presque complet, manifesté par l'ascension du mercure dans le tube manométrique. Au lieu d'opérer dans un tube plein d'air, on peut encore se servir d'un tube en relation avec un appareil à azote par

¹ *Comptes rendus*, novembre 1900.

² *Comptes rendus*, t. CXXI, p. 4147, 1895.

l'intermédiaire d'un étranglement permettant, quand l'air a été chassé complètement par l'azote, de fermer le tube.

Le mélange employé peut être constitué, soit comme celui de M. Maquenne, par l'oxyde et la poudre de magnésium, ce dernier métal chassant presque tous les autres métaux de leurs oxydes à cause de la grande exothermicité de la magnésie ; soit par l'oxyde et la poudre d'aluminium, dont les propriétés réductrices sont peu inférieures à celles de magnésium ; ou bien encore par le sodium et le chlorure, suivant la méthode dont Wœhler a donné le premier exemple à propos de la préparation de l'aluminium

J'ai pu reconnaître ainsi que le thorium, le cérium, le lanthane, le praséodyme, le néodyme et le samarium se combinent directement et rapidement à l'azote. Les expériences ont été faites surtout avec les oxydes, plus commodes à se procurer que les chlorures, après addition de magnésium, 2 grammes à 3 grammes d'oxyde bien desséché sont mélangés intimement avec un petit excès de poudre de magnésium, également bien séché, puis placés dans l'appareil décrit ; aussitôt que la réaction commence, le mercure monte dans le tube manométrique avec une vitesse qui dépend de la nature de l'oxyde, puis vient se fixer à une hauteur un peu inférieure à la pression atmosphérique. Avec les oxydes de thorium ThO_2 , de cérium CeO_2 , sur lesquels l'action du magnésium est progressive, l'ascension exige quelques minutes ; avec les oxydes de lanthane La_2O_3 , de praséodyme Pr_2O_3 , de néodyme Nd_2O_3 , de samarium Sm_2O_3 , la vitesse d'ascension est beaucoup plus rapide, car la réaction se produit presque instantanément dans toute la masse, qui devient incandescente. L'oxygène est donc plus solidement fixé au thorium et au cérium qu'aux autres métaux, le samarium arrivant le dernier dans le tableau de la chaleur de formation des oxydes rangés par ordre décroissant.

Dans toutes ces expériences, le vide n'a jamais été complet ; la hauteur d'ascension, comparée à la hauteur barométrique, a toujours donné une petite différence, de l'ordre de grandeur de la pression de l'argon. Il faut en conclure que tous ces métaux, dans les conditions de l'expérience, ne se combinent pas rapidement avec cet élément inactif.

Une petite modification dans les expériences précédentes permet de préparer facilement les métaux à l'état de poudre, mélangés à la magnésie. Il suffit pour cela de séparer dans le tube à réaction le mélange en deux endroits distincts, de chauffer d'abord la première portion, puis, le vide obtenu, de mettre en liberté le métal dans la deuxième portion en provoquant la réaction par la chaleur. Une chauffe un peu prolongée sublime l'excès de magnésium à la partie supérieure du tube et le sépare du métal.

Ces poudres métalliques, en général plus actives que le métal en lingot, permettent cependant d'établir certaines propriétés chimiques. Celles de néodyme, de praséodyme, de samarium, décomposent lentement l'eau à froid, plus vite à chaud, et avec une vive incandescence en présence des acides les plus faibles ; chauffées légèrement dans le chlore, elles brûlent avec une vive incandescence en formant des chlorures peu volatils, etc.

En résumé, des recherches précédentes on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Le mode opératoire indiqué constitue une méthode générale, commode pour étudier qualitativement l'action directe de certains corps gazeux ou solides sur des métaux difficiles à isoler ;

2° L'azote s'unit directement et rapidement aux métaux suivants, appartenant au groupe des terres rares : thorium, cérium, lanthane, praséodyme, néodyme, samarium ;

3° L'argon ne se combine pas rapidement aux mêmes métaux, à la température des expériences ;

4° Le magnésium réduit les oxydes de praséodyme, de néodyme, de samarium : on savait déjà, par les expériences de Winkler, que ce réducteur mettait en liberté le thorium, le cérium et le lanthane de leurs oxydes ;

5° La chaleur de formation des oxydes de thorium et de cérium est supérieure à celle des autres oxydes ; l'oxyde de samarium paraît être le moins exothermique ;

6° La méthode précédente, légèrement modifiée, permet d'isoler les métaux à l'état de mélange avec la magnésie.

Je poursuis ces expériences, dans le but d'obtenir à l'état pur ces métaux, leurs azotures et leurs hydrures.

COMBINAISON DIRECTE DE L'HYDROGÈNE AVEC LES MÉTAUX DU GROUPE DES TERRES RARES

NOTE DE M. C. MATIGNON

Dans la précédente note, M. Matignon a établi que les métaux du groupe des terres rares, thorium, cérium lanthane, praséodyme, néodyme et samarium se combinaient directement et rapidement avec l'azote. Le mode opératoire suivi dans ces recherches a été appliqué pour reconnaître si l'hydrogène se combinait directement avec ces mêmes métaux. Winkler a déjà reconnu ¹ que le thorium, le cérium et le lanthane absorbaient l'hydrogène.

« Le tube à expérience, muni d'un tube manométrique, renferme quelques grammes du mélange susceptible de donner naissance au métal (de préférence l'oxyde et le magnésium) ; il est parcouru pendant un certain temps par un courant d'hydrogène, puis fermé facilement grâce à un étranglement qui le sépare de l'appareil à hydrogène. Au moment de la réaction, le mercure monte rapidement dans le tube manométrique et s'arrête à une hauteur variable avec le métal, mais égale au moins aux $\frac{9}{10}$ de la pression atmosphérique. Pendant le refroidissement, le mercure s'élève encore et son niveau finalement ne se distingue pas sensiblement du niveau barométrique. »

Tous les métaux précédents se combinent directement et rapidement avec l'hydrogène. En outre, les hydrures formés sont dissociables à haute température et possèdent déjà une pression de dissociation à la température de l'expérience, pression mesurée par la différence du niveau dans les tubes manométrique et barométrique.

« Par exemple, l'hydrure de praséodyme, l'un des plus dissociables, m'a donné les résultats suivants : le mercure s'est fixé d'abord à 67,5 centigrammes et, après refroidissement du tube, a atteint une hauteur ne différant pas de la pression barométrique que d'une quantité de l'ordre des erreurs de mesures.

¹ *Comptes rendus*. Séance du 26 novembre 1900.

² *Berichte*, p. 1966, 1891.

Or la température était bien inférieure à 1 000° et cette température n'existait que dans une fraction du tube; en admettant cette température pour toute la masse gazeuse, elle devrait posséder, après refroidissement, une pression voisine de 2 centimètres. Il n'y a donc aucun doute sur l'existence d'une pression de dissociation de l'hydrure de praséodyme. »

En chauffant le tube dans des appareils permettant de réaliser des températures constantes, on voit qu'il sera facile, avec cette forme expérimentale fort simple, de construire les courbes des pressions de dissociation de ces hydrures.

EN RÉSUMÉ : 1° Le néodyme, le praséodyme, le samarium, se combinent directement et rapidement à l'hydrogène. Le thorium, le cérium, le lanthane, déjà connus comme éléments fixateurs de l'hydrogène, l'absorbent avec la même rapidité.

2° Ces hydrures sont dissociables.

3° La méthode qui a servi à établir les faits précédents permet en même temps d'effectuer très simplement la mesure des pressions de dissociation hétérogènes de ces hydrures.

PARTIE INDUSTRIELLE

L'ÉLECTRO-CHIMIE EN 1900 ¹

HISTORIQUE

En 1867, l'électro-chimie ne se manifeste guère que par les piles primaires et la galvanoplastie; alors il était difficile et coûteux de produire de grande quantité d'électricité.

Elle s'affirme comme industrie en 1878, à la suite des découvertes de Paccinotti, Gramme, Siemens, dont la conséquence est la création de puissantes machines électriques, et Fontaine donne à l'affinage des métaux une grande impulsion.

En 1889, l'électro-chimie s'enrichit de l'*électro-métallurgie par voie sèche*, qui fournit de nouveaux exemples de la *Chimie des corps fluides anhydres*, et qui comprend deux modes bien distincts d'opérations : *réactions électrolytiques*; *réactions électro-thermiques*.

L'*électro-métallurgie par électrolyse* a résolu le problème de la préparation de métaux purs tels que l'aluminium par Minet (1887), Hall (1888), Héroult (1888-1889); le sodium par Grabau (1889); Minet (1890) et Borchers (1893), Becker (1899); le magnésium par Grätzel; le lithium par Hiller et par Guntz; le glucinium par Lebeau qui donne une nouvelle preuve de l'avantage des fluorures dans l'électrolyse par fusion ignée.

Avec l'*électro-thermie* on produit la fusion des métaux, Siemens (1881); les alliages tels que le ferro-aluminium, Cowles (1885-1886), le cupro-aluminium, Héroult (1886-1887), le carborundum, Acheson; la transformation du charbon en graphite, Girard et Street (1893); et enfin grâce aux recherches de M. Moissan (1892) les carbures, borures, siliciures, boro-siliciures métalliques, en *constitution définie*.

Je dis constitution définie pour caractériser l'œuvre de M. Moissan et la *différencier* nettement des recherches antérieures à celles de ce savant.

En effet, les électro-chimistes comme Cowles, Héroult, Borchers, Willson, avaient pu entrevoir la possibilité de réduire, au four électrique, les oxydes réfractaires, avec l'idée de produire des métaux purs, comme cela a dû être aussi la pensée première de M. Moissan; ces physiciens ont pu obtenir des carbures métalliques, mais ceux-ci se présentaient toujours en faible quantité, perdus dans de grandes masses de matières et leur constitution était mal définie; M. Bullier avait eu, également en 1890, l'idée d'appli-

¹ Rapport au Congrès d'Electro-chimie de 1900.

quer le four électrique à la réduction des oxydes, et en fait, cet ingénieur a entrevu le premier l'importance industrielle du carbure de calcium pur et cristallisé, mais c'est à M. Moissan que revient réellement l'honneur d'avoir ajouté, par la multiplicité de ses expériences, l'importance de ses résultats, un chapitre nouveau à la science chimique.

On doit aussi à ce savant la préparation du fluor par électrolyse; celle du diamant par la méthode électro-thermique et une étude très complète sur les différentes variétés du carbone et leur transformation des uns dans les autres.

Les procédés d'électro-métallurgie par voie sèche n'ont pu être établis que par la création de tout un outillage et d'appareils qui portent le nom de fours électriques parmi lesquels il convient de citer ceux de Siemens (1879), Louis Clerc (1881), Cowles (1886-1887), Héroult (1886 et 1888), Minet (1887, 1890, 1891, 1899), Grabau (1890), Borchers (1880-1893), Willson (1890-1894), Moissan (1892), Violle (1892), Girard et Street (1892), et depuis cette époque, les fours de Bullier, Gin, et Leleux, Bertolus pour le carbure de calcium Stassano, Heibling, François Clerc, pour la formation des alliages et la métallurgie du fer.

C'est aussi en 1889 que se produisent les accumulateurs au plomb que Planté avait créés, et que rendent pratiques Faure, Sellon, Volckmar; c'est à cette époque que se répandent les applications industrielles de l'électrolyse du chlorure de sodium dont les prototypes sont représentés par la *formation d'un liquide désinfectant ou décolorant*, avec les procédés Hermite, William Webster, Kellner, Andréoli, Corbin; la *préparation des chlorates alcalins*, dont M. Brochet vient de faire une étude complète, par MM. Gall et de Montlaur; enfin, la *préparation de la soude, du chlore et de ses dérivés*, dont les procédés les plus répandus sont ceux de Castner-Kellner, Birgreaves-Bird, Hulin qui utilise indifféremment la voie humide et la voie sèche, Société Elektron de Francfort, Richardson et Holland, Vautin (voie sèche), Outhenin et Chalandre, Lesueur, Rhodin.

Les méthodes électrolytiques appliquées à la préparation des composés organiques et de la céruse, à la purification des jus sucrés, au tannage, au désétamage, bien qu'elles aient fait le sujet de nombreuses études et donné quelques résultats n'ont pas encore été consacrées par la pratique, au moins sur une grande échelle.

Au contraire l'électrolyse de l'eau, dans le but de la préparation de l'hydrogène et de l'oxygène, est devenue pratique à la suite des travaux du commandant Renard et de Garuti; même observation pour l'ozone produit par les procédés Houzeau, Andréoli et Otto.

L'INDUSTRIE ÉLECTRO-CHIMIQUE FRANÇAISE ET ÉTRANGÈRE EN 1900

La force motrice appliquée à l'industrie électro-chimique serait actuellement, d'après une étude de Borchers, de 422 000 chevaux électriques, dont 388 000 sont empruntés aux forces naturelles.

TABLEAU I. — *Industrie électro-chimique.*

Pays.	D'EXÉCUTION.			VALEUR des produits en millions de francs.
	Eau chevaux.	Vapeur chevaux.	Gaz naturel chevaux.	
Transvaal	—	458	—	36
France	110.140	1.300	—	56
Suisse	38.950	—	—	15
Allemagne.	13.800	16.170	—	70
Etats-Unis.	72.300	11.750	2.500	500
Canada	1.500	—	—	0.6
Angleterre.	11.500	8.150	—	12
Suède.	29.000	—	—	10
Italie	29.500	—	—	12.5
Espagne.	7.100	—	—	3.5
Belgique.	—	1.000	—	0.7
Russie.	6.000	1.500	—	5.6
Norvège.	31.500	—	—	9
Autriche.	27.500	—	—	12.5
Totaux.	378.790	40.320	2.500	743.4

Le tableau I indique comment se partage cette force entre les puissances où l'électro-chimie est en faveur; la valeur correspondante des produits obtenus annuellement serait de 750 millions dont 600 millions environ représentent la valeur des métaux affinés, et 250 celle des autres produits.

La force appliquée en France se répartit ainsi par produit, y compris les usines en projet.

TABLEAU II. — *Électro-métallurgie.*

	Chevaux.
Carbure de calcium	50.000
Aluminium	15.000
Carborundum.	2.000
Affinage de métaux et divers.	8.000
Total.	75.000

Electro-chimie.

Chlorate de potasse.	14.000
Soude, chlore et dérivés.	26.000
Total.	40.000
Total général.	115.000

Le tableau III donne la production annuelle du carbure de calcium d'après notre confrère *Kraft und Licht* dans les divers pays.

TABLEAU III. — *Production du carbure de calcium.*

Pays.	Tonnes métriques.	Valeurs.
Canada	1.500	562.500
Etats-Unis.	60.000	22.500.000
Allemagne.	12.444	4.666.500
Angleterre.	8.000	3.037.500
France	35.000	13.125.000
Italie	29.450	11.043.759
Norvège.	24.500	9.187.500
Autriche.	21.000	8.875.000
Russie.	6.000	2.250.000
Suède.	25.000	9.375.000
Suisse.	28.250	10.593.750
Espagne.	5.000	1.873.000
	<u>256.244</u>	<u>96.141.500</u>

Il résulte de ces chiffres que le prix moyen de vente du carbure de calcium serait de 370 francs la tonne. On pourrait aussi en déduire la force réellement appliquée dans chaque pays à la production du carbure; si l'on admet une marche normale de 333 jours par année, avec production journalière de 3 kilogrammes de carbure par cheval électrique dépensé, chaque cheval-année en produira une tonne et le nombre de chevaux appliqué réellement à l'industrie du carbure sera représenté par le même chiffre que le nombre de tonnes produites. La puissance appliquée dans le monde entier à la préparation du carbure serait, dès lors, de 250.000 chevaux environ.

Avec le tableau IV nous avons la force dépensée dans l'électrolyse des chlorures alcalins.

TABLEAU IV. — *Électrolyse des chlorures alcalins.*

	Chevaux électriques.
France	40.000
Angleterre	12.500
Allemagne	10.000
Suisse	8.800
Autriche	4.500
Russie	2.500
Suède et Norvège.	8.000
Etats-Unis	6.100
	<u>92.400</u>

Le tableau V rappelle la production actuelle de l'aluminium.

TABLEAU V. — *Industrie de l'aluminium en 1898.*

	Quantité de métal en tonnes.
France.	565
Suisse	800
Etats-Unis	2.350
Angleterre.	315
	<u>4.030</u>

Les 4.000 tonnes d'aluminium produit annuellement représentent une valeur marchande de 12.000.000 francs et nécessitent une puissance électrique de 25.000 chevaux.

A signaler, à propos d'aluminium, l'application heureuse que vient d'en faire M. Hans Goldschmidt à la préparation des métaux tels que le chrome et le manganèse, et les efforts pour l'expansion de ce métal faits en France par MM. Charpentier-Page, Thiébault, Corbin, Partin, Lenud et Maillard et les Forges de Sedan.

Disons que le prix du métal pur en lingot est de 3 francs le kilogramme environ.

Terminons cette étude par une énumération assez complète des usines électro-chimiques et électro-métallurgiques en 1900 pour la France et l'étranger.

Pour la France en particulier ces usines sont classées en quatre catégories distinctes : 1° *Électro-métallurgie par voie humide*, comprenant : l'affinage des métaux, la galvanoplastie, l'électrotypie et l'électro-gravure.

2° *Électro-métallurgie par voie sèche*, renfermant les fours électriques, les métaux et alliages, les carbures, borures et siliciures.

3° *Électro-chimie*, où se trouve l'industrie de la soude, chlore et dérivés ; celle du chlorate de potasse, de l'ozone, du phosphore, etc.

4° *Applications diverses* où sont groupés les appareillages, charbons électriques, piles primaires, accumulateurs, machines électriques.

On a suivi un classement analogue pour les puissances étrangères avec cette différence que, pour celles-ci, l'électro-métallurgie par voie sèche et l'électro-métallurgie par voie humide sont réunies en un seul paragraphe.

LES USINES ÉLECTRO-CHIMIQUES ET ÉLECTRO-MÉTALLURGIQUES EN 1900

FRANCE

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE HUMIDE

Affinage du cuivre. — Société des cuivres de France, Éguilles. — Compagnie française des métaux (usines à Deville-lès-Rouen, Givet, etc.), rue Volney, 10, Paris. — Compagnie française d'électro-métallurgie (procédés Elmore, et Secrétan), place de la Madeleine, 11, Paris. — Jules Roux, Marseille. — M. Grammont, Pont-de-Chéry. — Richard, Radisson et C^{ie}, Lyon. — Martinet, Dessolle et C^{ie}, rue Fromont, 19, Levallois-Perret (Seine).

Galvanoplastie. — Bellard Alfred, boulevard Diderot, 89 et 91, Paris. — Chesneau Paul, rue du faubourg Saint-Denis, 202, Paris. — Christofle et C^{ie}, rue de Bondy, 56, Paris. — Delval et Pascalis, 5, rue Chapon, Paris. — Foras Félix, rue Debelleye, 5, Paris. — Regina, rue Chauffour, 20, Bordeaux. — Rivaux Charles, quai de l'Horloge, 39, Paris. — Zipélius, rue Michaine, 9, Paris. — Samama-Chikli, rue Sidi-Sofian, 13, Tunis. — Société française de métallurgie hydro-électrique, rue Lafayette, 174, Paris.

Electrotypie et électrogravure. — Boudreaux Louis, rue Hautefeuille, 8, Paris. — Bourdin Charles-Louis, avenue de la République, 13, Paris.

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE SÈCHE

Applications diverses, fours électriques. — Compagnie électro-chimique des procédés Gin et Leleux. — Charles Street, boulevard Haussmann, 50. — Clerc François, rue du Bac, 38, Paris. — La Néo-Métallurgie, rue de Louvois, 10, Paris. — Moissan, rue Vauquelin, 7, Paris. — Minet, rue de Berne, 37, Paris.

Aluminium. — Compagnie des produits chimiques d'Alais et de la Camargue (Péchiney et C^{ie}), à Saint-Michel-de-Maurienne (Savoie). — Société électro-métallurgique française, à La Praz-sur-l'Are (Savoie).

Carbure de calcium. — Bergès, Lancey (Isère). — Compagnie française des carbures de calcium, à Séchillenne, sur la Romanche (Isère). — Compagnie générale d'Electro-chimie, Moutiers (Savoie). — Compagnie des Salins du Midi. — Corbin et C^{ie}, Chedde, par Sallanches (Haute-Savoie). — Gayral, Albas. — Omnium Lyonnais, Arudy. — L. Robert, La Bathie. — Rochette frères, Epierre (Savoie). — Société française d'Électro-chimie, à Saint-Michel-de-Maurienne (Savoie). — Société électro-chimique du Giffre, vendue à une Société anglaise : Giffre Electro-chemical and Power Company. — Société des Carbures métalliques, à Notre-Dame-de-Briançon (Tarentaise, Savoie); Chute de l'Eau rousse, chute de Merderel. — Société du gaz acétylène, à Saint-Beron. — Société du Haut-Grésivaudan à Chapareillan. — Société franco-suisse d'Électro-chimie, à Vernier. — Société électro-chimique française, Serres. — Société du Carbure, La Bastide-de-Lévis. — Société de l'Inexplosible, Saint-Michel-de-Maurienne. — Société hydro-électrique des Pyrénées, Le Castelet. — Société lyonnaise « Volta », Moutiers. — Société des usines électro-chimiques, Ciampagna. — Usine de carbure, Rochette frères, à Epierre (Maurienne, Savoie). — Usine Bertolus, sur le Rhône, à Bellegarde (Ain). — Usine de la Société électro-métallurgique française, à Frogès (Isère). — Volta Suisse, à l'usine hydraulique de Genève, Vernier. — Usines électro-chimiques, Villelongue. — Société anonyme d'exploitation de la lampe de Sécurité à l'acétylène « l'Inexplosible », usine de Saint-Félix, Saint-Michel-de-Maurienne (Savoie).

Carborundum. — Compagnie internationale du Carborundum à La Bathie (Tarentaise, Savoie).

ÉLECTRO-CHIMIE

Chlorate de potasse. — Société des forces motrices et usines de l'Arve. — Société française d'Électro-chimie, à Saint-Michel-de-Maurienne. — Corbin et C^{ie}, Chedde, par Sollanches (Haute-Savoie), et Lancey (Isère).

Soude, chlore et dérivés. — Société industrielle de produits chimiques, La Motte-Breuil. — Société des Soudières électrolytiques, à Livet et Gavet, sur la Romanche. — Volta Suisse, à Chèvres. — La Volta, Société lyonnaise

de l'Industrie Électro-chimique, près Moutiers sur l'Isère. — Compagnie générale d'Electro-chimie Fives Lille, à Bozel (Savoie). — Hubou Ernest, au Raincy (Seine-et-Oise). — Viel Julien, Fontenay-sous-Bois (Seine).

Ozone. — Compagnie de l'ozone, procédés Otto, Paris. — Compagnie des parfums perfectionnés, Courbevoie (Seine). — Société industrielle de l'Ozone rue de Rome 11, Paris.

APPLICATIONS DIVERSES

Appareillage. — Bertrand Edmond, rue des Pyrénées, 247 bis, Paris. — Digeon Louis et C^{ie}, rue de la Montagne-Sainte-Geneviève, 25, Paris. — Dacot Jules, avenue Sainte-Foy, 4, Neuilly (Seine). — Dupont François, rue de Dunkerque, 37, Paris. — Manufacture des glaces et produits chimiques de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, rue Sainte-Cécile, 9, Paris. — Peyrusson Édouard, Limoges. — Société anonyme des anciens établissements Parvillée frères et C^{ie}, rue Gauthery, 29, Paris.

Charbons électriques. — Berne Johanny, avenue du Maine, 57, Paris. — Mors et C^{ie}, rue Saint-Guillaume, 3, Courbevoie, Seine. — Société anonyme « le Carbone », à Levallois-Perret, Seine.

Piles primaires. — Clarence Eugène, rue Daguerre, 88, Paris. — Compagnie électro-chimique, rue Taitbout, 25, Paris. — Guérot Hippolyte, rue Daguerre, 54, Paris. — Leclanché et C^{ie}, rue Cardinet, 158, Paris. — Leroy, place Saint-Jean, 7, Nancy. — Société électrique Hydra, boulevard Clichy, 60, Paris. — Trillet Joseph, rue des Petits-Hôtels, 9, Paris.

Accumulateurs électriques. — Becker et C^{ie}, rue de Bourgogne, 71, Paris. — Chalmeton et C^{ie}, rue Taitbout, 44, — Champagne Léon, Montataire (Oise). — Compagnie des accumulateurs Blot, rue de Châteaudun, 39 bis, Paris. — Compagnie française des accumulateurs électriques « Union », rue de Londres, 27, Paris. — Compagnie générale électrique, rue Oberlin, Nancy (Meurthe-et-Moselle). — Dinin Alfred, rue Pouchet, 69. — Dujardin, rue Vavin, 28, Paris. — Geoffroy et Delore, rue des Chasses, 28, Clichy (Seine). — Heinz Alfred, avenue de Courbevoie, 37 bis, Asnières (Seine). — Perrot Edouard, à Nantua (Ain). — Pisca Michel, rue Marcadet, 152-154, Paris. — Société des accumulateurs électriques à gaz sous pression et accumulateur de haute tension. — Système Commelin et Viau, rue du Bouloi, 10, Paris. — Société anonyme d'éclairage et d'applications électriques, Arras (Pas-de-Calais). — Société anonyme pour le travail électrique des métaux, rue Lafayette, 13, Paris. — Société électrique du Nord, rue Voltaire, 14, Roubaix (Nord). — Société française des accumulateurs Phénix, rue Cavet, 27, Paris. — Société française des accumulateurs Tudor, rue de la Victoire, 48, Paris. — Société française pour la construction des accumulateurs électriques Excelsior, rue Cardinet, 106, Paris. — Société nouvelle des accumulateurs Fulmen, quai de Clichy, 18, Clichy (Seine).

Machines électriques. — Compagnie générale d'électricité de Creil (éta-

blissements Daydé et Pillé), rue de Châteaudun, 29, Paris. — Société anonyme des établissements Grauer et C^{ie}, boulevard Richard-Lenoir, 74 et 76, Paris. — Société « L'Éclairage Électrique », rue de Rome, 27, Paris. — Société Gramme, rue d'Hautpoul, 20, Paris. — Joseph Farcot, Saint-Ouen (Seine). — Schneider, rue Pasquier, 15, Paris. — Hillairet-Huguet, rue Vicq-d'Azir, 22, Paris.

ALLEMAGNE

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

Argent. — Deutsche Gold und Silber Scheide Anstalt, Francfort. — Norddeutsche Affinerie, procédé Wohlwill, Hambourg. — Koeniglicher Hüttenamt Friedrichsgütte, Tarnowitz.

Cuivre. — Elmore Metal Aktien Gesellschaft, Schladern. — Koeniglicher Hüttenamt, Altenau. — Allmeine Elektro-metallurgische Gessellschaft, Papenburg. — Affinerie de cuivre, Oker. — Norddeutsche Affinerie, Hambourg. — Stadtberger Hütte, Niedermarsberg. — Mansfelder Gewerkschaft, Eisleben. — Usine C. Schreiber, Burbach, Siegen.

Étain. — Établissement Goldschmidt, Essen. — Chemische Fabrik, Duisburg. — Chemische Fabrik, Uerdingen.

Magnésium. — Aluminium und Magnesium Fabrik, procédé Grabau, Hemenlingen.

Nickel. — Allgemeine Elektrometallurgische Gesellschaft, Papenburg. — Usine C. Schreiber, Burbach, Siegen.

Or. — Deutsche Gold und Silber Scheide Anstadt, Francfort. — Norddeutsche Affinerie, Hambourg.

Sodium. — Usine de matières colorantes, anciennement Meister Lucius et Brüning, Hoechst. — Elektrochemische Natrium Fabrik.

Fours électriques. — Produits de réaction du carbure de calcium sur les oxydes et sels métalliques, Siemens et Halske, Berlin.

ÉLECTRO-CHIMIE

Soude, chlore et dérivés. — Badische Anilin und Soda Fabrik, Ludwigshafen am Rhein. — Chemische Fabrik, Büchau et Ammendorf. — Alkaliwerke, Westeregeln. — Usine Solvay, Bernburg. — Elektrochemische Werke, Bitterfeld et Rheinfelden. — Société pour l'industrie chimique, Francfort; usines à Schenzelbe. — Société des Usines chimiques réunies, Leopodshall. — Société « Elektron »; usines à Griesheim, Ludwigshafen, Bitterfeld.

Oxygène. — C. W. Heraeus, Hanau.

Phosphore. — Chemische Fabrik, procédé Readmann et Parker, Griesheim.

Céruse. — Elektrochemische Industrie, Gesellschaft, Delbrüch-Cologne.

APPLICATIONS DIVERSES

Appareillage. — Fulten et Guillaume (Société par actions), Carlswerts-Muhlheim. — Heraeus, Hanau. — Koenigliches Institut für physikalische chemie, Gottingen. — Leybold's Nachfolger, Cologne. — Rheinhardt, Hanovre.

Accumulateurs. — Accumulatorenfabrik-Aktiengesellschaft, Berlin. — Fabrique d'accumulateurs (système Pollak), Francfort.

ANGLETERRE

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

Aluminium. — British Aluminum Company (procédé Héroult), Foyers-Ecosse.

Cuivre. — Electrical Copper Company, procédé Dumoulin, Widners. — Vivian and Sons, Swensea. — Broughton Copper Company, Manchester. — T. Bolton and Sons, Widness et Froghalt.

Étain. — T. Bolton and Sons, Froghalt.

Sodium. — Aluminium Company, procédé Castner, Oldbury, Albright and Witson, Wadnesfield.

Zinc. — Brunner, Mond and Co, Northwich. — S. O. Cowper-Coles syndicate (installations diverses d'électro galvanisation, usine d'essai de traitement de minerais).

Carbure de calcium. — Acétylène Illuminating Company, Foyers, Ecosse. — Ashton Trost Co, Blackburn. — Carbide manufacture, procédé R. Pictet, Ingleton. — Creadly et Heat, Birmingham.

ÉLECTRO-CHIMIE

Soude, chlore et dérivés. — Electro-chemical Co, procédé Richardson et Holland (diaphragme), Saint-Helens Lancashire. — Commercial development Company, procédé Rhodin, Londres. — Castner-Kellner Company (cathode mercure mouvant). — West-Poin, Runcorn. — General Electrolytic Company, procédé Hargreaves-Bird, Widness. — Bowmann Tompson and Co, procédé Hargreaves, Northwich. — Wenlack Electrolytic Co, Little Wenlock. — Solt Union, procédé Greenwood, Winsford. — Electrolytic Alkali Co, procédé Hargreaves-Bird; Middlewich, Cheshire, Chloride Electrical storage Syndicate, Clifton.

Phosphore. — Albright and Witson, procédé Readmann et Parker, Wednesday.

APPLICATIONS DIVERSES

Piles et accumulateurs. — Chloride Electrical Storage Syndicale, Ltd Clifton. — Electric Undertaking Ltd, Londres. — Headlands Patent Electric Storage Battery, Londres. — Nasional Notor Carriage Ltd, Londres.

AUTRICHE

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

Cuivre. — K. K. Hüttenverwaltung, Brixlegg, Tyrol. — Hefanshütte, Iglo, Hongrie. — F. Mazzurana, Trient. — Witkowitz Bergbau und Eisenhütten-gewerkschaft, Witkowitz.

Carborandum. — Carborandum Fabrik, Alt Benetek.

Carbure de calcium. — Acetylgas Aktien Gesellschaft, Meran. — Allgemeine Carbid und Acetylen Gesellschaft. — A von Supak, Sebeniko. — Bosnische Elektrizitäts Aktien Gesellschaft, Joice Bosnie. — Societa Veneta di Elettrochimica, Venise. — Krosper, Lobkowitz.

ÉLECTRO-CHIMIE

Soude, chlore et dérivés. — Oetereichische Soda Fabrik, Hamchau. — Bosnische Elektrizitäts Aktien Gesellschaft, Joice, Bosnie. — Consortium de l'Industrie électrochimique, procédés Castner-Kellner, Gøelling. — Kellner-Partington Paper Pulp C°, Hallein.

APPLICATIONS DIVERSES

Charbons électriques. — Fleschmann, Vienne.

Piles, accumulateurs. — Chemin de fer de l'Etat hongrois; Matériel et Traction; Buda-Pest. — Accumulateurs Pollak, Vienne. — Société anonyme de Fabrication d'accumulateurs, Vienne. — Wüsle et Rusprecht, Baden et Vienne.

ESPAGNE

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

Carbure de calcium. — Société des carbures métalliques, Berga. — Mas. Revertes y Co, Barcelona.

ÉLECTRO-CHIMIE

Soude, chlore et dérivés. — Chem. Fabrik-Elektron Aktiengesellschaft; Flix-sur-l'Ebre.

APPLICATIONS DIVERSES

Accumulateurs. — Société d'Électricité de Chambéry, Madrid.

ITALIE

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

Cuivre. — Établissements électro-métallurgiques, Livourne.

Fer. — Compagnie des procédés Stassano, Rome.

Carbure de calcium. — Usines de M. Carlo Mongini. Poggio, Misteto. — Societo italiano pel carburo di calcio, Terni. — Usine de carbure, Ivrea. — Usine F. Giorgi, san Marcel. — Société Italienne Volta.

ÉLECTRO-CHIMIE

Soude, chlore et dérivés. — Société italienne d'Électro-chimie.

Oxygène. — Usine électrochimique (procédé Garuti), Terni.

SUÈDE ET NORVÈGE

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

Carbure de calcium. — The Kellner Partington Company, Borrgaard, Sarpsborg. — Aktiesels-Kabet Hafslund, Hafslund Sarpsborg. — Aktiesels-Kabet Kabid industrie, sarpborg. — Société anonyme d'Alby, Stockholm. — Société électrique de Lava, Trottøtten.

ÉLECTRO-CHIMIE

Soude, chlore et dérivés. — Kellner-Partington Paper Pulp Co, Sarpsborg (Nord). — Superphosphat Aktien Gessellschaft Mamsba (Suède).

RUSSIE

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

Cuivre. — Affinerie Siemens, Kedabeg, près Kalakent, Caucase.

Carbure de calcium. — Société Electricité, Zomskowice. — Hëmekosky Aktiebolag, Wiborg, Finlande. — Fabrique électrolytique, Nijni-Novgorod.

ÉLECTRO-CHIMIE

Soude, chlore et dérivés. — Elektrochemische Werke. — Bitterfeld, Zombkowitz. — Ljubinoco Solvay et Co, Jelisavetopold (Moscou). — Gesellschaft Ruski Elektron Slaviansk (Sud).

APPLICATIONS DIVERSES

Piles, accumulateurs. — Lestchinsky, Saint-Pétersbourg, W. Bary, Saint-Pétersbourg.

SUISSE

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

Aluminium. — Société de l'Aluminium, Neuhausen

Carbure de calcium. — Société de l'Aluminium, Neuhausen. — Usines électriques, Klosters. — Usine électrique Lonza, Gampel. — Société suisse pour l'Industrie électrochimique, Luterback, près Soleure et Thusis (Grisons). — Usine d'Électrochimie, Vallorbes. — Usine électrique de Wynau. — Usine de carbure, Via-Mala. — Société industrielle du Valais, Vernayaz. — Société suisse Volta, Vernier Genève.

ÉLECTRO-CHEMIE

Soude, chlore et dérivés. — Société anonyme suisse de l'Industrie électrochimique « Volta », Genève.

Phosphore. — Société du phosphore Billaudot, Satigny-Genève.

Oxygène. — Usine électrochimique (procédé Garuti), Lucerne.

APPLICATIONS DIVERSES

Accumulateurs. — Albert Tribelhorn à Olten.

BELGIQUE

ÉLECTRO-CHEMIE

Soude, chlore et dérivés. — Solvay et Cie, Bruxelles.

APPLICATIONS DIVERSES

Piles primaires. — Thury François, à Pecq.

Accumulateurs. — L'Étincelle, Schaerbeck, Bruxelles. — Société anonyme d'électricité et de constructions mécaniques, Bruxelles.

LUXEMBOURG

ÉLECTRO-CHEMIE

Soude, chlore et dérivés. — Hoffmann à Bonnevoie-les-Luxembourg.

APPLICATIONS DIVERSES

Appareillage. — Merosch Paul, Luxembourg.

MEXIQUE

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

Galvanoplastie. — Martinez Ricardo-Antonio, à Mazatlan.

ÉTATS-UNIS

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE

Aluminium. — Reduction Pittsburgh Company, Pittsburgh. — Cowles à Niagara falls.

Carbure de calcium. — Willson.

Carborundum. — Acheson.

ÉLECTRO-CHIMIE

Soude, chlore et dérivés. — Electro-chemical Co, procédé Lesueur, Rumford falls. — Chemical construction Co, procédé Blumenberg, Niagara falls. — National électrolytique Compagnie, Niagara falls. — Mathiesen alcali Company Castner-Kellner, Niagara falls. — S. D. Warren et Cie, Cumberland Paper Mills (Michigan). — North American Chemical Co, Bay City (Michigan). — American Alkali Co, procédé Rhodin, Sault Sainte-Marie. — Electrolytic Chemical Co.

APPLICATIONS DIVERSES

Appareillage. — Abbot Electric et Manufacturing Co, Cleveland, Ohio. — American Hard Rubber Co, New-York. — Edison Manufacturing Co, New-York. — Gordon Battery Co, New-York. — Leclanché Battery, New-York. — Relance Lamp Electric Co, New-York.

Piles primaires. — Thomas A. Fr. Edison, New-York. — Electric gas Lighting, Boston, Massachusetts. — Manhattan Electrical Supply Co, New-York. — New Palorizing Vry Battery Co, New-York. — Voltangs electric, Baltimore, Maryland. — Federal Battery Co, Boston.

Accumulateurs. — Gould storage Battery Co, New-York.

DANEMARK

APPLICATIONS DIVERSES

Piles primaires. — Gjerulff, Copenhague. — Hellesen, Copenhague. — Johansen, Odeuse.

RÉPUBLIQUE ARGENTINE

Carbure de calcium. — Fabrica nacional de carburo à Cordora (directeur, E. de Boismenu).

BIBLIOGRAPHIE

Nous croyons intéressant de donner ici la liste des principaux ouvrages français anciens et récents et des ouvrages étrangers les plus modernes.

ORGANES SCIENTIFIQUES

Annalen von Poggendorf. — Annalen von Wiedmann. — Berliner Berichte. — Bulletin de la Société chimique. — Comptes rendus de l'Académie des Sciences. — La Lumière Electrique, collection 1879-1894. — Electrochimie. — Elektrochemische Zeitschrift. — Eclairage Electrique. — Jahrbuch der Elektrochemie von Nernst et Borchers. — Journal de Physique. — Industrie Electrochimique. — Moniteur Scientifique. — Revue générale des Sciences pures et appliquées. — The Journal of Physical Chemistry. — Zeitschrift für Electrochemie. — Zeitschrift für physikalische Chemie. — Revue générale de Chimie pure et appliquée.

OUVRAGES ET DICTIONNAIRES

FRANCE

- Etard.* — Les Nouvelles Théories chimiques. 2^e édit., 1898.
Gouré de Villemontée. — Résistance électrique et fluidité.
Adolphe Minet. — Théories de l'Electrolyse. — Electrochimie; production électrolytique des composés chimiques. — Electro-métallurgie (voie humide et voie sèche). — Les Fours électriques et leurs applications. — Analyses électrolytiques.
Ch. Fabry. — Les Piles électriques.
F. Loppé. — Les Accumulateurs électriques.
Siderski. — Constantes physico-chimiques.
E. Vigneron et P. Tetheule. — Mesures électriques.
Pozzi-Escot. — Analyse chimique qualitative. — Analyse microchimique et spectroscopique.
U. Le Verrier. — Applications de l'Electrolyse à la métallurgie.
H. Ponthière. — L'Electrochimie et l'Electro-métallurgie.
Jamain et Bouty. — Cours de Physique. 4^e édit., t. IV, 1^{re} partie, 1888.
Edgar-F. Smith. — Analyse électrochimique.
Bouty. — Cours de Physique; progrès de l'Electricité.
Hippolyte Fontaine. — Electrolyse. 2^e édit., 1892.

L. Campredon. — Guide pratique du chimiste métallurgiste et de l'essayeur.

C. Schnabel. — Traité théorique et pratique de métallurgie : cuivre, plomb, argent, or. Traduit de l'allemand par le D^r *L. Gauthier*.

W. Borchers. — Traité d'Electro-métallurgie, traduit de l'allemand par le D^r *L. Gauthier*.

Alfred Niaudet. — Traité élémentaire de la pile électrique.

Emile Reynier. — Traité élémentaire de l'accumulateur électrique.

A. Bernthsen. — Traité élémentaire de Chimie organique. Traduit de l'allemand sur la 6^e édition par *Choffel* et *E. Suois*.

Adolphe Minet. — Traité théorique et pratique d'Electro-chimie. — Traité théorique et pratique d'Electro-métallurgie.

Wilhem Ostwald. — Abrégé de Chimie générale. Traduit de l'allemand par Charpy.

J.-H. van t'Hoff. — Stéréochimie, rédigé par *W. Meyerhoffer*.

G. Pellissier. — L'Eclairage à l'Acétylène.

A. Hollard. — La Théorie des Ions et l'Electrolyse.

Ad. Wurtz. — Dictionnaire de Chimie pure et appliquée. Premier et deuxième suppléments.

Paul Schützenberger. — Traité de Chimie générale.

Agenda du chimiste.

Adolphe Minet. — L'Aluminium : 1^{er} volume, procédés de fabrication; 2^e volume, applications et alliages.

F. Dommer. — L'Incandescence par le gaz et le pétrole; l'Acétylène et ses applications.

Georges Brunel. — Manuel de Galvanoplastie.

W.-Ph. Hauck. — Les Piles électriques et les accumulateurs.

Japing. — L'Electrolyse, la Galvanoplastie et l'Electro-métallurgie.

L. Campredon. — L'Acier: historique, fabrication, emploi.

H. de la Coux. — L'Or : gîtes aurifères; extraction de l'or.

Georges Dumont. — Annales d'Electricité.

Dictionnaire théorique et pratique d'Electricité et de Magnétisme.

Urbain Le Verrier. — La Métallurgie en France.

Léopold Weill. — L'Or; introduction de *M. Le Verrier*.

Emile Bouant. — La Galvanoplastie et l'Electro-métallurgie.

Donato Tommasi. — Traité théorique et pratique d'électro-chimie.

Guide pratique de l'Electrochimiste. — Petite encyclopédie électro-mécanique.

Edouard Grimaux. — Théories et notations chimiques.

G. de Perrodil. — Le carbure de calcium et l'acétylène.

Donato Tommasi. — Formulaire physico-chimique.

H. Becker. — Manuel d'électro-chimie et d'électro-métallurgie.

Henri Moissan. — Le four électrique. — Le fluor et ses propriétés.

ÉTRANGER

P. Duhem. — Introduction à la mécanique chimique. Ad. Hoste, éditeur, rue des Champs, 47, Gand (Belgique).

En langue allemande :

Liebetanz. — Manuel de la technique du carbure et de l'acétylène, 2^e édition.

D^r Robert Lupke. — Traité d'électro-chimie, 3^e édition.

D^r Hans Stochmeier. — Manuel de galvanoplastie et de galvanostégie.

D^r Georges Langbein. — Traité des dépôts par voie galvanique.

D^r Franz Peters. — Progrès de l'électro-chimie industrielle et de l'industrie de l'acétylène en 1898.

F. Kohlrausch et D^r L. Holborn. — Conductibilités des électrolytes.

D^r E. Hoppe. — Accumulateurs électriques, 3^e édition.

D^r A. Neuburger. — Agenda de l'électro-chimiste.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE HUMIDE

CHAPITRE PREMIER

GALVANOPLASTIE

DÉFINITIONS	1	Données électriques	18
Historique	1	Procédé Weill	19
Métallisation	1	— Gauduin	19
Galvanoplastie	2	Compositions de quelques	
Appareillage	4	bains	20
Dorure et argenture	6	Bain Watt	20
Métallisation, ou dépôt galva-		— Urguhart	20
nique d'un métal, ou sur un		— Roseleur	21
autre métal, ou sur un corps		Procédé Walenn	21
isolant rendu bon conducteur		Cuivrage des rouleaux d'im-	
de l'électricité	7	pression	21
1 ^o GALVANISATION OU GALVANOSTÉGIE.	7	Procédé Wilde	22
Préparation des pièces	7	Procédé Schlumberger	22
Décapage du cuivre et de		Cuivrage des fils télégraphi-	
ses alliages	8	ques	23
Décapage chimique	8	Cuivrage des obus	23
— des autres mé-		Cuivrage du zinc	23
taux	9	Cuivrage des corps non métal-	
Décapage mécanique	9	liques	24
— combiné de quel-		Lactonisation	24
ques métaux	12	Bain Russel et Woolrich	25
Préparation de l'aluminium	12	— Brunel	25
Procédé Margot	12	— employé par la maison	
Observation	14	Japy	25
Cuivrage	15	Procédés Newton	25
— au trempé	15	Formule de Hess	25
— galvanique	16	Coloration des objets en laiton	26
— de la fonte et du fer	16	Méthode de Kuk	26
Procédé Ruolz	16	Bronzage	26
— Oudry	17	Bronzage galvanique	26

Bronzage chimique	27	Composition du bain	45
Nickelage	28	Concentration du bain	46
Préparation des bains de nickel	29	Bain ioduré Zimin	46
Bain Adams	29	Electrodes	47
— Gaiffe	29	Préparation des pièces	47
— Roseleur	29	Dégraissage	47
— Pfanhauser	29	Dérochage	47
— Julius Weiss	29	Décapage	47
— G. Boden	29	Amalgamation	47
— Pérille	29	Conduite de l'opération	48
— à base de sulfate	29	Constantes électrolytiques	49
— Powell	30	Energie électrique dépensée	49
Préparation des pièces	30	Désargentine	50
Polissage	30	Récupération de l'argent	50
Dégraissage et décapage	30	Argenture du fer	51
Méthode de préparation de Watt	30	DORURE	51
Méthode de Pfanhauser	31	Dorure non galvanique	52
— de Gaiffe	31	— au feu ou au mercure	52
— de Pérille	31	— par immersion	53
— d'Elmore	32	— à l'or potable	53
Disposition du bain	34	— au pouce ou au bouchon	53
Electrodes; qualités du dépôt	34	— galvanique	54
Conduite de l'opération	36	Composition du bain	54
Renickelage	37	Bains Roseleur	54
Entretien des bains	37	Préparation des pièces	55
Constantes électrolytiques	37	Conduite de l'opération	55
Energie électrique dépensée	38	Constantes électrolytiques	55
Durée et purification des bains	38	Solutions altérées	55
Purification du bain	38	Coloration des objets dorés	55
Cuves	39	COLORATION ET ORNEMENTATION	56
Nickelage du zinc	40	Ors de couleur	56
Procédé Meidinger	40	Coloration variant du vert poireau au jaune très pâle	57
— à l'acide chlorhydrique	40	Or rouge	57
Atelier de MM. Neuman, Schwatz et Weil de Fribourg	40	Or rose	57
Procédé Hen y	41	Argent oxydé ou vieil argent	57
Nickelage des rouleaux d'impression	42	Niellure et damasquinure	58
ARGENTURE	43	Damasquinure	58
Argenture non galvanique	43	Niellure	59
— à la feuille	43	Epargnes	59
— au feu	43	Métallochromie	60
— à froid	43	Applications diverses	60
— au trempé	44	Décoration en Corniviello	60
— du verre	44	Galvanisation des corps organiques	61
Procédé Petit-Jean	44	Dépôts métalliques divers	61
— Lenoir	45	Dépôt de platine	61
— A. Martin	45	Procédé Walh de Philadelphie	62
Argenture galvanique	45	Platinage par immersion	62
		Dépôt de zinc	63

Galvanisation chimique du fer	63	moyen d'un dépôt métallique électrolytique	79
Galvanisation électrolytique du fer	64	Méthodes appliquées en galvanoplastie	79
Procédé Cowper-Coles	65	Moulage	79
Constitution de l'électrolyte	66	— métallique	80
Dépôt d'étain	66	— galvanique	80
Procédé Roseleur	67	— non galvanique	80
— Maistrasse	67	— en plâtre	80
— Birgham	67	— à la cire et à la stéarine	80
— Fearn	67	Moulage à la gélatine	81
— Lobstein	68	— à la gutta-percha	81
— P.-H. Bertrand	69	Procédé Pellecat	82
Observation de Adolphe Minet	68	Métallisation des moules	83
Procédés divers	68	Métallisation au sulfure d'argent	83
Production électrolytique des cristaux d'étain	69	Métallisation à l'argent	83
Étamage des fils de cuivre	69	— à la plombagine	83
Irisation des fils étamés	69	Mélange de plombagine et de zinc	83
Dépôt de plomb	70	Mélange de plombagine et de cuivre	84
Procédé français	70	Mélange de plombagine et d'argent	84
— américain	70	Mélange de plombagine et d'or	84
Dépôt de fer	71	Galvanisation proprement dite	84
Procédé Sprague	71	Disposition des bains	84
— Austin	71	Composition des bains	84
Dépôt d'aluminium	71	Constances du courant	84
— de cadmium	72	Achèvement des pièces	85
— de cobalt	72	Applications	85
— d'antimoine	72	Production des bas-reliefs, monnaies, médailles et, en général, de tous les objets à dépouille	85
— de palladium	73	Reproduction des pièces hors dépouille; rondes bosses	85
Procédé Bulle	73	Reproduction à modèle perdu	86
Dépôt direct sur le fer et l'acier	73	3° ÉLECTROTYPAGE ou reproduction des compositions typographiques et des gravures	87
Dépôt direct sur le cuivre et ses alliages, l'or, l'argent et le nickel	73	Reproduction des planches gravées	88
Procédé Pillet	73	Moulage de la planche	88
Dépôt d'iridium	73	Galvanisation du moule	89
Dépôts divers	74	Constantes du courant	89
Dépôts de maillechort	74	Achèvement des clichés	89
— métalliques sur verre et porcelaine	74	Étamage de l'électro	89
Inoxydation de la fonte et du fer	75	Acérage des clichés	89
Procédé P.-H. Bertrand	75	Platinage des clichés	90
— de Méritens	75		
Dépôt métallique sur les corps mauvais conducteurs de l'électricité	75		
Galvanotypie	76		
Anthropoplastie	78		
2° GALVANOPLASTIE, ou reproduction d'un objet déterminé, au			

Clichés en nickel.	90	Reproduction par le calque.	91
Reproduction des planches typographiques	90	— par la photo- graphic.	92
Reproduction ou clichage des gravures	91	Gravures en taille douce.	92
Reproduction par le dessin.	91	— en relief.	92
		Électro-gravure en relief.	92

CHAPITRE II

ANALYSES ÉLECTROLYTIQUES

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.	98	Classement des métaux	116
Historique.	98	Première classe.	116
Applications.	102	Deuxième classe.	116
1° Mode électrolytique, pro- duit de l'électrolyse	103	Troisième classe.	116
2° Système électrolytique	102	Quatrième classe.	116
Sources d'électricité.	103	Cinquième classe.	116
Les piles hydro-électri- ques et les accumula- teurs	103	Métaux non classés	117
Les piles thermo-électri- ques	104	Symboles et signes abrégés tifs	117
Les machines électriques.	104	Formules chimiques.	117
Rhéostats.	105	Formules électrolytiques	117
Instruments de mesure pour la force électromotrice et l'intensité du courant	107	Constantes électriques.	117
Mesures de contrôle	107	Dépôt.	117
Mesures de précision.	107	Première classe.	117
Voltmètres et électrodes	107	Platine	117
3° Constitution des électro- lytes	111	Iridium	118
Electrolytes.	111	Molybdène.	118
Réactifs.	111	Or.	118
Oxalates potassique et ammonique.	111	Étain	119
Acide oxalique	112	Antimoine.	119
Sulfates.	112	Arsenic.	120
Sulfure sodique	112	Deuxième classe.	121
Alcool.	112	Cuivre	121
4° Constantes électrolyti- ques	112	Plomb.	122
Analyse qualitative des mé- taux	113	Argent	123
Recherches de Luckow	113	Palladium.	123
Analyse quantitative des mé- talloïdes.	114	Ruthénium	124
Halogènes.	114	Rhodium	124
Acide azotique et azotates.	115	Mercure.	124
Sufre.	115	Cadmium.	125
Analyse quantitative des mé- taux individuels.	115	Bismuth.	125
		Thallium	125
		Troisième classe.	126
		Fer	126
		Nickel.	128
		Cobalt	130
		Zinc.	130
		Manganèse.	132
		Uranium	134
		Aluminium	134
		Uranium, chrome, glucinium.	134
		Quatrième classe.	134

Magnésium, baryum, strontium, calcium	134	Plomb, argent.	143
Cinquième classe	135	Plomb, cadmium.	143
Ammonium, potassium, sodium, lithium	135	Plomb, mercure.	143
Métaux non classés	135	Argent, cadmium	143
Indium	135	Argent, bismuth.	143
Vanadium.	135	Argent, mercure.	143
Gallium	135	Mercure, bismuth	143
Sélénium (semi-métalloïde).	135	Mercure, cadmium.	143
Séparation et dosage des métaux à l'état de combinaison	136	Mélange des métaux faisant partie des deuxième et troisième classes	144
Mélange de métaux faisant partie de la première classe	136	Fer, cuivre	144
Étain, acide phosphorique, acide sulfurique.	136	Fer, plomb	144
Étain, acide phosphorique	136	Fer, argent	144
Étain, antimoine.	136	Fer, cadmium.	144
Antimoine, arsenic.	137	Fer, mercure	145
Étain, antimoine, arsenic	137	Nickel, cuivre. — Cobalt, cuivre.	145
Platine, iridium.	138	Nickel ou cobalt et plomb	145
Or, arsenic, molybdène, tungstène.	138	Nickel ou cobalt et argent.	145
Or, platine	138	Nickel ou cobalt et cadmium.	145
Mélange de métaux faisant partie des première et deuxième classes	138	Nickel ou cobalt et mercure.	145
Palladium, iridium	138	Zinc, cuivre.	146
Ruthénium, iridium	138	Zinc, plomb.	146
Cuivre, étain	139	Zinc, argent.	146
Cuivre, antimoine, arsenic.	139	Zinc, cadmium.	146
Cuivre, arsenic	139	Zinc, mercure.	147
Argent, antimoine, arsenic.	139	Manganèse, cuivre.	147
Argent, antimoine, étain.	139	Manganèse, plomb.	147
Argent, platine	140	Manganèse, cadmium	147
Argent, tungstène, molybdène	140	Manganèse mercure.	147
Plomb, arsenic	140	Mélange de métaux faisant partie de la troisième classe	147
Plomb, antimoine	140	Fer, cobalt	147
Mercure, arsenic	140	Fer, nickel	148
Mercure, étain.	140	Fer, zinc	148
Mercure, antimoine, étain	140	Fer, manganèse.	148
Mercure, or	140	Fer, aluminium	148
Mercure, palladium, platine, osmium, tungstène, molybdène	140	Fer, uranium	149
Cadmium, tungstène, molybdène, osmium.	141	Fer, chrome.	149
Mélange de métaux faisant partie de la deuxième classe	141	Fer, glucinium	149
Cuivre, plomb.	141	Fer, aluminium, chrome.	149
Cuivre, argent.	141	Fer, chrome, uranium.	149
Cuivre, cadmium	142	Fer, glucinium, aluminium.	149
Cuivre, bismuth.	142	Zinc, nickel.	150
Cuivre, mercure.	142	Zinc, cobalt.	150
		Nickel, manganèse	150
		Zinc, manganèse	150
		Zinc, aluminium.	150
		Zinc, chrome	150
		Mélange de métaux faisant partie des quatrième et cinquième classes	151
		Séparation et dosage des métaux à l'état d'alliages	151

Recherches de M. Hollard	151	Dosage de l'étain	157
Analyses du cuivre industriel par voie électrolytique	151	Dosage du zinc	157
Dosage du cuivre	152	Laitons	157
Dosage de l'arsenic	152	Séparation et dosage du plomb par voie électrolytique dans ses principaux alliages et dans les métaux industriels.	157
Préparation des liqueurs titrées	153	Appareil d'électrolyse	157
Acide arsénieux	153	Dosage du plomb pur	157
Solution d'amidon	153	Séparation et dosage du plomb dans le zinc commercial	158
Dosage de l'antimoine et de l'étain	153	Séparation et dosage du plomb dans les alliages plomb-étain et dans l'étain commercial.	158
Dosage de l'arsenic et de l'antimoine	155	Séparation et dosage du plomb dans les alliages plomb-antimoine et dans l'antimoine commercial.	158
Dosage du nickel et du cobalt.	155	Séparation et dosage du plomb dans le cuivre commercial et ses alliages, laitons et bronzes	158
Dosage du fer.	155		
Dosage de l'argent.	156		
Dosage du plomb	156		
Dosage de l'or.	156		
Dosage du soufre	156		
Analyses des bronzes et des laitons par voie électrolytique	156		
Bronzes	156		

CHAPITRE III

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE HUMIDE. — MÉTHODES ÉLECTROLYTIQUES

Métaux par groupe	160	Or	165
<i>Premier groupe</i> : Etain, antimoine, or.	159	Electro-métallurgie	166
Etain	159	Affinage.	166
Métallurgie	159	Affinage de l'or contenant du platine.	
Electro-métallurgie	161	Lixiviation des minerais et électrolyse combinées	166
Traitement des minerais.	161	Procédé Siemens et Halske.	167
Procédé Wortmann et Spitzer	162	Principe du mode de travail.	167
Traitement des déchets de fer-blanc	162	Préparation préliminaire.	167
Procédé Beatson.	162	Lixiviation ou attaque de la poudre aurifère par la lessive de cyanure de potassium	167
— Minet.	162	Electrolyse	168
— Brice et Fenwich	162	Prix de revient	168
— Siemens et Halske.	162	Procédé Eltonhead.	169
Recherches de Borchers	163	— Andréoli.	169
Antimoine.	163	— Keith	169
Electro-métallurgie	163	— Pélaton et Cleried.	170
Traitement des minerais.	163	— Cowper-Coles	170
Recherches de Borchers.	164	— Langhammer	170
Procédé Sanderson	164		
— Kopp.			
— Siemens et Halske.	165		

Lixiviation au chlore ou aux composés chlorés	170	Traitement des minerais ou mattes.	192
Procédé Gaze	170	Procédés divers	192
— Minet	170	Procédé Keith	192
3 ^o Traitement électrolytique direct des minerais	171	— André.	193
Electrolyse des minerais avec le concours du mercure	171	— Gobley	193
Procédé Barker	171	— Blas et Miest	193
— Bonnet	171	— Deligny.	193
— Body	171	— Marchese	193
— Molloy	172	— Siemens et Halske.	193
— Birmingham.	172	— Hartmann et Swen-sea.	193
Procédés divers : Edwards.	172	Électrolyse directe.	193
— Dunckwardt, Ludwig, Haycraft.	173	Procédé Marchese	193
Electrolyse des minerais sans le concours du mercure.	173	Méthodes par dissolution des minerais et électrolyse séparées.	194
Procédé Cassel	173	Procédé Siemens et Halske.	194
— Arbey	174	— du D ^r Hœpfner.	195
— Stolp.	174	— Body	195
— Hannay.	174	PLOMB	195
Deuxième groupe : Cuivre, plomb, argent, bismuth, cadmium, mercure.	174	Affinage	196
Cuivre	175	Procédé chimique	196
Electro-métallurgie	176	— électrolytique.	196
Affinage.	176	Méthode de Keith	196
Distance des électrodes	178	Procédé Tommasi	197
Composition de l'électrolyte.	178	ARGENT.	199
Chauffage des bains.	178	Affinage.	200
Densité du courant	179	Électrolyse de l'alliage en dissolvant l'argent à l'anode	200
Energie dépensée	179	Procédé B. Mœbius.	201
Les corps étrangers.	179	— House et Simon	201
Traitement des boues	180	— Borchers	201
Dosage de l'or.	181	— Dietzel	202
Dosage de l'argent et du cuivre.	181	MERCURE.	202
Prix de revient de l'affinage d'une tonne de cuivre	182	Electro-métallurgie	203
Procédés divers	182	CADMIUM.	203
Affinerie d'Oker	183	Préparation et affinage.	203
— de K. et H. Borchers à Goslar (Allemagne)	183	BISMUTH	204
Procédé Thofehrn	185	Troisième groupe : Nickel, cobalt, zinc.	204
— Stalman	186	Nickel, cobalt.	204
— Smith et Randolf.	187	Affinage.	204
— Gerrish Farmer.	187	Extraction.	204
— Elmore	187	Procédé André.	205
— Cowper-Coles	188	— Farmer	205
		— Hœpfner.	205
		— de la Oxford Cowper Company	207
		Zinc.	207
		Affinage.	208
		Procédé Borchers	208
		— Hermann	208

Procédé Watt	208	Procédé Squirre et Currie	211
— Kiliani	208	— Siemens et Halske	211
Recherches de Mylius et		— Currie	211
Fromm	209	— C. Høpfner	211
Autres recherches	210	— Lange et Kossmann	211
Traitement des minerais.		— Pertsh	211
Méthode par électrolyse		— Cassel et Kjellin	211
directe des minerais de		Nouveau procédé Siemens et	
zinc	210	Halske	211
Procédé Luckow	210	Recherches de Cowper-Coles	211
— Blas et Miest	210	— de Nahnsen	212
Procédé par dissolution chi-		— de Borchers	212
mique et électrolyse com-		— de Høpfner	212
binées		Traitement des minerais de	
Procédé Létrange	210	Broken Hill et du Colorado	213

DEUXIÈME PARTIE

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE SÈCHE

CHAPITRE PREMIER

CALCUL DES CONDUCTEURS

Introduction	215	Calcul du diamètre des conduc-	
Travaux calorifiques du courant.	217	teurs	219
Calcul de la résistance des con-		Fils de cuivre sous moulure	220
ducteurs	218	Fils non isolés	221

CHAPITRE II

CHAUFFAGE ÉLECTRIQUE

Appareil Carpentier	223	Appareil Schindler (1892)	226
— Duret de Kennedy	223	Chauffoir Crompton et Dowing	226
Chaufferette électrique Dewey		Chauffage électrique des wa-	
(1891)	224	gons	226
Appareils Edwards, L. Nichols	224	Recherches de M. Charpy	227
Poêles Inée	224	— de M. L. Colin	228
Appareils Schindler (1891)	225	Principe des appareils de	
Poêle Dievs	225	chauffage	228
Appareils de Guillot et de J. Ull-		Construction des appareils de	
mann	225	chauffage	230
Appareils Mitchell	225	Calcul des dimensions des ap-	
Chaufferettes Dewey (1893)	225	pareils	231
Chauffoir Cook	226	Coût de l'énergie électrique	232
Fer à repasser Jenkins	226	Bouilloires	233

Appareils de chauffage pour appartements	233	construction des résistances et des rhéostats	234
Petits appareils	234	Appareils de M. M. Parvillée.	234
Application du procédé à la			

CHAPITRE III

L'ARC VOLTAÏQUE ET LES CHARBONS ÉLECTRIQUES

L'arc voltaïque	238	Éclat de la lumière.	245
Recherches de Preece et de Joubert.	238	L'arc voltaïque en vase clos	246
Recherches de MM. Louis Duncan, A. J. Rowland et R. J. Dodd	240	Recherches de M. Marks.	246
Recherches de Violle.	242	Charbons électriques	248
Intensité lumineuse de l'arc voltaïque.	244	Charbons pour l'éclairage électrique.	240
Usure des charbons électriques dans l'arc voltaïque	244	Charbons pour four électrique.	250
Dureté, conductibilité	245	Application des charbons à l'électrolyse	250
		Fours Girard et Street.	251

CHAPITRE IV

TRAVAIL ÉLECTRIQUE DES MÉTAUX

Chauffage par le passage du courant électrique dans le corps même de la pièce à travailler.	254	Four Faure et Cowles.	264
Forge à l'étampe Angell et Burton	254	Chauffage par rayonnement d'un fil porté au rouge par le passage d'un courant	264
Procédé Elihu Thomson	255	Procédé Ries.	265
Appareil à transformateur.	257	Chauffage par l'arc voltaïque jaillissant entre deux charbons distincts du métal à travailler.	265
Constantes du courant.	258	Soudeuse ou four électrique Coffin	265
Applications diverses.	259	Chalumeau électrique Zerener.	267
Soudure des projectiles	259		
— des rails de tramways.	259	Chauffage par l'arc voltaïque jaillissant entre une électrode de charbon et la pièce à travailler.	268
Cintrage des tuyaux.	262	Procédé Bernardos.	268
Recuit des plaques de blindage harveyées	262	— Slavianoff.	268
		— de soudure des fils de cuivre	269
Chauffage par le passage du courant à la surface de la pièce	263		
Procédé électro-hydrothermique Lagrange Hohoe et Julien.	263		
Creuset Bernardos.	264		

CHAPITRE V

LES FOURS ÉLECTRIQUES

Hist rique.	270	Fours Rouleaux (1888) . . .	288
Fours appliqués à la fusion des métaux; à la fusion et à la réduction des minerais ou oxydes	272	— Crompton (1888) . . .	288
Fours Depretz (1849) . . .	272	— Thomas Parker (1889) . . .	288
— Johnson (1853) . . .	273	— de Laval	289
— Pichou (1853) . . .	273	— Borchers	290
— Siemens (1879) . . .	274	— électriques pour la préparation des carbures alcalino-terreux (1880)	290
Fusion des métaux.	274	Fours électriques pour la réduction des oxydes métalliques par le charbon	291
Four Louis Clerc (1880) . .	276	Fours appliqués à l'électro-métallurgie basée sur les réactions électrolytiques.	293
Fusion de la chaux.	276	Fours Violle	242
Fours Cowles (1885)	277	— Girard et Street	251
Réduction des oxydes; formation des alliages.	277	— Moissan	295
Fours Héroult (1886)	332	— électrique en chaux vive	294
— Cathode Héroult (1888)	332	Four en carbonate de chaux pour creusets	298
Fours appliqués à l'électro-métallurgie par voie sèche	280	Four électrique à tube	300
Applications diverses	280	— électrique continu	301
Fours mixtes Minet	280	— à plusieurs arcs	301
Premier type (1887)	281	Température développée dans le four électrique.	301
Deuxième type (1891)	281	Four Ducretet	302
Troisième type (1899)	282	— Heibling	302
Fours Menges (1886)	286		
— Kleiner-Fiertz (1886)	287		
— Rogerson, Statler et Stevenson (1886)	287		
— Readmann (1886)	288		

CHAPITRE VI

ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE SÈCHE, MÉTHODES ÉLECTROLYTIQUES
ET ÉLECTRO-THERMIQUES

<i>Premier groupe</i> : Or, molybdène.		Méthode par précipitation	304
Antimoine.	303	— par réduction ou par grillage et réduction	304
Or.	303	Raffinage	305
Affinage	303	Métallurgie	305
Métallurgie	303	<i>Deuxième groupe</i> : Cuivre, plomb, argent, bismuth, cadmium, mercure.	305
Molybdène.	304	Cuivre.	305
Extraction	304	Extraction	305
Métallurgie	304	Métallurgie	305
Électro-thermie	304		
Application	304		
Antimoine.	304		
Extraction	304		
Métallurgie	304		

Raffinage du cuivre noir.	305	Application	324
Plomb.	305	Manganèse	324
Métallurgie	305	Métallurgie	
Méthode par réaction ou grillage et réaction	306	Préparation par réduction du Spiegel et du ferro-manganèse.	324
Méthode par réduction ou par grillage et réduction.	306	Electro-métallurgie	324
Méthode par précipitation	306	Procédés électro-thermiques	324
Raffinage	306	Procédés électrolytiques.	324
Métallurgie	306	— Borchers.	324
Electro-métallurgie	306	— Voltmer.	325
Bismuth.	308	— Société Fr. Krupp.	325
Extraction.	308	Application	325
Métallurgie	308	Aluminium	325
Méthode par réduction.	308	Méthodes chimiques	326
— par précipitation	309	Historique.	326
Raffinage	309	Procédé, Henri Sainte-Claire Deville	327
Métallurgie	309	Procédé Rose	327
Argent	309	— Beketoff.	327
Extraction.	309	— Castner.	328
Métallurgie	309	— Netto	328
Emplombage.	309	Procédés divers	328
Amalgamation.	310	— Frismuth.	328
Dissolution dans le cuivre	310	— Wobster	329
		— White et Thomson	329
<i>Troisième groupe : Fer, nickel, cobalt, chrome, manganèse, zinc, aluminium, glucinium, uranium.</i>	310	— Reillon Montagne et Bougerel.	329
Fer.	310	— Baldwin, de Chicago	329
Fers du commerce.	310	— Feldmann de Linden	329
Métallurgie	311	— Faurie.	329
Préparation préliminaire des matières premières	311	— Stephen et Sanderson.	329
Fabrication du fer malléable	312	— de la Great Western Aluminium company Smithing and Refining Co.	331
Electro-métallurgie	312	Méthodes électriques	330
Electro-métallurgie	313	Procédés électro-thermiques.	330
Procédé Stassano	313	Procédés Mouckton	331
Chrome	315	— Cowles.	331
Métallurgie	315	— Héroult.	333
Electro-métallurgie	315	Recherches de Moissan.	332
Procédé Heibling	314	Procédés divers	333
Caractères et raison d'être du procédé Heibling	316	— Borchers.	333
Procès-verbaux des opérations de Puteaux.	318	— Willson	333
Discussion critique des essais de Puteaux.	319	— Brin	334
Procédé Borchers	322	— Bessemer	335
— Moissan	323	— Farmer	336
— de la Société F. Krupp d'Essen.	323	— Gérard-Lécuyer.	337
— Goldschmidt.	323	— Pearson et Pratt.	337
Procédés divers.	323		

Procédé Stefanite	338	Procédés Bull	363
Procédés électrolytiques.	338	— Daniel	364
Historique.	338	— Diehl.	365
Procédés Gaudin	339	— Douglas-Dixon	365
— Kagenbusch	340	— Falk et Schaag	367
— Berthault.	340	— Felt	367
— Faure	340	— Hampes, Kleiner	367
— Lontin	340	— Montgelas	367
— Grätzel	340	— Nahnsen	367
— Boguski-Zdziarski	341	— Omlot, Bottiger et Seidler.	368
— Farmer	341	— Roger	368
— Grousilliers	341	— Wohle.	368
— Grabau.	341	— Lossier.	368
— Henderson	343	— Bucherer.	369
— Lossier	343	Procédé de l'aluminium Ak- tien-Gesellschaft.	369
— Rogers	343	Procédés Peniakoff.	369
— Winkler	344	— Gooch	369
— Feldmann	344	L'aluminium dans l'industrie	371
Procédés électrolytiques ap- pliqués actuellement	344	Production de l'aluminium.	371
Procédé Minet.	344	Aluminium pur et alliages.	373
Considérations générales.	344	Aluminium pur	373
Choix de l'électrolyte, ses propriétés physiques et chimiques; sa régénéra- tion.	346	Alliages lourds	375
Régénération du bain	348	Alliages légers	375
— par le fluorure d'aluminium.	348	Cuivre-aluminium	375
— par l'alumine.	348	Nickel-aluminium	377
Nature et dimensions du vase qui renferme l'élec- trolyte; nature et dimen- sions des électrodes.	349	Nickel-cuivre-aluminium.	377
Sources des impuretés de l'aluminium.	350	Nickel-étain-aluminium	377
Premier type du four	350	Nickel-fer-aluminium	377
Deuxième type	351	Cobalt-aluminium.	377
Troisième type	352	Manganèse-aluminium	378
Constantes électrolytiques.	353	Manganèse - cuivre - zinc- aluminium	378
Formules de régime.	353	Titane-aluminium	378
Quantité de métal produit en fonction de la quantité d'électricité mise en jeu	355	Tungstène-aluminium	378
Quantité de métal produit en fonction de l'énergie électrique dépensée	355	Partinium.	378
Procédés Héroult et Hall.	357	Zinc-aluminium	379
Procédé Héroult.	357	Cadmium-aluminium.	379
Four Kiliani.	357	Bismuth-aluminium	379
Etude de M. Héroult.	358	Antimoine-aluminium	379
Procédé Hall	362	Silicium-aluminium	379
Procédés divers	362	Argent-aluminium.	379
Procédés Berg.	362	Étain-aluminium	379
— Burghart, Twining.	363	Chrome-aluminium	379
		Mercure-aluminium	380
		Ferro-aluminium	380
		Ferro-silico-aluminium	380
		Recherches diverses.	380
		Aluminium appliqué à la chimie et à la métallurgie	380
		Préparation du phosphore.	380
		L'aluminium dans la chimie photographique	381
		L'aluminium dans l'affinage	

de la fonte, de l'acier et de divers autres métaux	381	Métal pur	407
L'aluminium employé comme réducteur dans la préparation des métaux et des alliages	383	Uranium	407
Aluminium-nickel	383	Préparation au four électrique. Affinage de la fonte d'uranium à la forge	407 408
Aluminium-manganèse	387	Préparation de l'uranium métallique par électrolyse	408
Aluminium-chrome	383	Vanadium	408
Aluminothermie	583	Préparation de la fonte de vanadium	408
Recherches de Hans Goldschmidt	384	Propriété de la fonte de vanadium	409
Préparation des métaux purs	386	Alliages de vanadium	409
Chrome	386	Aluminium-vanadium	409
Manganèse	387	Argent-vanadium	409
Titane	387	Zirconium	410
Préparation du corindon artificiel	387	<i>Quatrième groupe : Métaux alcalino-terreux ; magnésium, calcium, baryum, strontium</i>	410
Obtention de hautes températures et leur application à la soudure autogène	387	Magnésium	410
Application de l'aluminium au commerce et à l'industrie	388	Electro-métallurgie	410
Nickel et cobalt	392	Procédés Bunsen	411
Zinc	392	— Mathiessen	411
Métallurgie	392	— Fischer	411
Electro-métallurgie	393	— Grœtzl	412
Procédé Borchers	393	— Knœfler et Ledderboge	413
Glucinium	393	Constantes électrolytiques	413
Recherches de M. Lebeau	393	Autres métaux alcalino-terreux	414
Historique	394	Calcium	414
Analyse et traitement de l'émeraude. Extraction et purification de la glucine	394	Strontium et baryum	414
Propriétés de la glucine ; action des réducteurs	398	<i>Cinquième groupe : Métaux alcalins ; sodium, potassium, lithium</i>	415
Carbure de glucinium	399	Sodium	415
Borocarbure de glucinium	400	Historique	415
Siliciure de glucinium	400	Procédé où le sodium est recueilli à l'état métallique	416
Composés halogénés du glucinium	400	Procédés Grabau	416
Préparation électrolytique du glucinium	404	— Minet	417
Alliages du glucinium	405	— Becker	417
Préparation des alliages de glucinium par électrolyse	406	Procédé Borchers	420
Préparation des alliages de glucinium au four Perrot	406	Procédés divers	421
Tungstène	406	Procédés où le sodium est recueilli à l'état d'alliages	421
Fonte de tungstène	407	Procédé Vautin	421
		— Hulin	422
		Constantes électrolytiques	422
		Potassium	424
		Lithium	424
		Procédé Hiller	425
		— Guntz	426

CHAPITRE VII

ÉLECTRO-THERMIE

Fusion et volatilisation de quel-	
ques corps réfractaires	427
Métaux	427
Cuivre	428
Argent	428
Platine	428
Aluminium	428
Etain	428
Or	428
Manganèse	429
Fer	429
Uranium	429
Métalloïdes, sels et composés	
organiques	429
Oxydes	430
Chaux	430
Magnésie	431
Zircone	431
Silice	431
Corindon et rubis artificiel	431
Procédé Gin et Leleux	431
Sur les différentes variétés de	
carbone	432
Recherches de M. Moissan	432
Carbone amorphe	433
Noir de fumée du com-	
merce	433
Carbone amorphe obtenu	
par la combustion in-	
complète de l'acétylène	434
Carbone amorphe proven-	
nant de l'explosion de	
l'acétylène	434
Action de l'acide sulfuri-	
que sur l'amidon	434
Action du perchlorure de	
fer sur l'anthracène	435
Action de la chaleur sur	
le tétraiodure de car-	
bone	435
Décomposition du tétra-	
iodure de carbone par	
la lumière	435
Action de la pile de Smith-	
son sur le protoiodure	
de carbone	435
Décomposition du tétraio-	
dure de carbone par la	
limaille de zinc	436
Action de quelques mé-	
taux sur le tétraiodure	
de carbone	436
Carbone obtenu par ré-	
duction de l'acide car-	
bonique par le bore	436
Graphite	436
Graphite naturel	437
Graphites de Ceylan	437
— de Borowdada	
(Cumberland).	437
— de Ticonderoga	
.	437
De Greenville, d'Omenask	
(Groënland), de Mugrau	
(Bohème), de Scharz-	
bach (Bohème), de South	
(Autriche), de Karsok	
(Groënland) de la terre	
bleue du Cap	438
Graphite provenant d'une	
pegmatite de l'Amérique	
.	438
Etudes de quelques mé-	
téorites	438
Fer d'Ovifack	439
Graphites artificiels	439
Graphites obtenus par	
simple élévation de	
température	439
Graphite provenant de la	
solubilité du carbone	
dans différents mé-	
taux	439
Déplacement du carbone	
par le bore et le sili-	
cium dans la fonte en	
fusion	441
Graphites du fer	441
Présence de l'hydrogène	
dans les différents gra-	
phites	442
Graphites foisonnants	442
— de la fonte de fer	
.	442
— du platine	442
— de différents mé-	
taux	442
Diamant	443
Généralité	443
Reproduction du diamant	
avant les recherches de	
M. Moissan	443
Recherches de M. Moissan	443

Sur quelques propriétés nouvelles du diamant	444	Etude de la vapeur de carbone	447
Analyse des cendres du diamant	445	Expériences sous pression	447
Terre bleue du Cap	445	Détails des expériences	448
Sables diamantifères du Brésil	445	Expériences faites dans la limaille de fer	450
Météorite de Cañon-Diablo	445	Expériences faites dans le plomb fondu	451
Fer de Novy-Urej, Krasnóslobodsk, g uvernement de Penza	445	Expériences faites en gre-naillant le métal fondu	451
Solubilité du carbone dans quelques corps simples à pression ordinaire	446	Expériences faites dans des blocs métalliques	451
Action d'une haute température sur le diamant et sur différentes variétés de carbone	446	Gain de feu	452
Diamant	446	Solubilité du carbone dans le bismuth	452
Charbon de sucre	446	Refroidissement brusque de l'argent	452
Charbon de bois	446	Combustion des diamants de synthèse	452
Charbon de cornue	446	Combustion des diamants noirs de synthèse	452
Noir de fumée	447	Combustion des diamants transparents	452

CHAPITRE VIII

ÉLECTRO-THERMIE (suite).

Combinaisons des métaux avec les métalloïdes	454	Usines de la société des carbures métalliques	470
Famille du carbone, carbures métalliques	454	Usine de Notre-Dame de Briançon	470
Historique	454	Usine de Radja	471
Recherches de Moissan	455	Usine à carbure de calcium de Méran (Tyrol-Autrichien)	474
Carbures de Lithium	457	Installation hydraulique	475
Carbures alcalino-terreux	458	Fabrication de la chaux	476
Carbure de calcium	458	Broyage et mélange des matières premières	477
Carbure de strontium	460	Fours électriques	477
Carbure de baryum	454	Carbure de calcium	478
Carbures d'ytrium et de thorium	461	Analyse du carbure	479
Carbures de cerium et de lanthane	462	Prix de revient du carbure de calcium	480
Carbure de manganèse	464	Fours électriques appliqués à la fabrication du carbure de calcium	482
Carbure d'uranium	464	Four Bullier	482
Carbure d'aluminium	465	Four de la Willson Aluminium Company	482
Carbure de glucinium	465	Four King	483
Carbure de molybdène	465	Four Gearing	483
Carbure de néodyme et de proséodyme	466	Four Vincent	484
Carbure de samarium (appendice)	555		
Industrie du carbure de calcium	470		
MINET. — Electro-métallurgie.			38

Four King et Wyatt.	484	Propriétés.	496
Four Regnoli	484	Borures de nickel et de cobalt.	496
Four Pictet	485	Borure de carbone.	496
Four Bertolus	485	Préparation	497
Four Ducasse.	485	Propriétés.	497
Siliciures métalliques.	487	Préparation de composés métal-	
Siliciure de fer.	487	liques avec les métalloïdes de	
Préparation.	487	la famille du carbone	498
Propriétés.	488	Famille de l'azote.	498
Travaux récents.	488	Azotures métalliques	498
Siliciure de cuivre.	490	Combinaison directe de l'azote	
Note de M. Vigouroux	490	de l'air avec le magnésium,	
Siliciure de chrome	491	le fer, le cuivre, l'aluminium.	498
Action du silicium sur l'argent.	492	Note de M. A. Rossel.	498
Siliciure de carbone (carbo-		Azoture de lithium.	499
rundum)	492	Note de M. Guntz	499
Recherches de M. Moissan.	492	Préparation de quelques composés	
Préparation.	492	métalliques avec les	
Propriété	493	métalloïdes de la famille de	
Recherches de G. E. Ache-		l'azote.	500
son	493	Famille de l'oxygène.	501
Installation de la carbo-		Sulfures métalliques	501
rundum Company.	494	Séléniures métalliques.	502
Borures métalliques.	495	Séléniures de nickel.	502
Borure de fer	495	Aluminate monocalcique cristal-	
Préparation	495	lisé, note de M. Dufau	504

APPENDICE

PARTIE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE

La dissociation électrolytique		mie organique (étude de M.	
des solutions par Svante Ar-		Charles Marie).	522
rhénus (traduit de l'allemand		Électrolytes.	523
par Désiré Korda)	507	Acides et leurs sels	523
Introduction historique.	507	Acides monobasiques	523
Débuts de la théorie de la dis-		Acides bibasiques	527
sociation électrolytique	508	Synthèses.	530
Objection principale des chimi-		Acides aromatiques	531
stes contre l'hypothèse de		Non électrolytes.	531
la dissociation électrolyti-		Alcools	532
que	509	Acétones et corps cétoni-	
La théorie de van t' Hoff pour		ques.	533
les solutions.	510	Composés nitrés.	534
Propriétés additives	513	Phénomènes d'oxydation.	538
Les conditions d'équilibre dans		Considérations générales.	538
les solutions électrolytiques.	517	Sur les nouvelles théories de	
Diffusion.	521	l'accumulateur électrique au	
Courant de concentration	521	plomb (étude de L. Jumau).	541
L'électrolyse appliquée à la chi-		Théorie de Darrieus.	543

TABLE DES MATIÈRES

	595
Théorie d'Elbs.	544
— de Lichenow.	545
— de Leblanc.	546
— de Nernst.	546
— de Dolesalek.	547
Conclusion.	548
Analyses électrolytiques (étude de Dmitry Balochrowsky) . .	549
Dosage du cadmium.	549
— du bismuth.	552
L'électro-thermie et la chimie	
par voie sèche.	555
Sélieniures de cadmium, note de M. Fonzes-Diacon.	556
Combinaison directe de l'azote avec les métaux du groupe des terres rares. Note de M. Camille Matignon.	558
Combinaison directe de l'hydro- gène avec les mêmes métaux. Note de M. Matignon.	560

PARTIE INDUSTRIELLE

L'électro-chimie en 1900. . . .	562	Italie	572
Historique.	562	Suède et Norwège	575
L'industrie électro-chimique française et étrangère en 1900.	563	Russie.	572
Les usines électro-chimiques et électro-métallurgiques en 1900.	566	Suisse.	573
France	566	Belgique.	573
Allemagne.	569	Luxembourg.	573
Angleterre.	570	Mexique.	573
Autriche.	571	Etats-Unis.	574
Espagne.	571	Danemark.	574
		République Argentine	574

BIBLIOGRAPHIE

Organes scientifiques.	575	France	575
Ouvrages et dictionnaires . .	575	Allemagne.	577