

TRAITÉ
DE
CHIMIE INDUSTRIELLE

I

Tous droits réservés.

Coulommiers, — Imp. PAUL BRODARD. — 1049-99.

R. WAGNER, F. FISCHER & L. GAUTIER

TRAITÉ

DE

CHIMIE INDUSTRIELLE

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

QUATRIÈME ÉDITION FRANÇAISE ENTIÈREMENT REFONDUE

PUBLIÉE D'APRÈS LA QUINZIÈME ÉDITION ALLEMANDE

TOME PREMIER

COMBUSTIBLES ET CHAUFFAGE
MATIÈRES ÉCLAIRANTES ET ÉCLAIRAGE
MÉTALLURGIE CHIMIQUE
PRODUITS CHIMIQUES INORGANIQUES

Avec 604 gravures dans le texte.

PARIS

MANSOURT & C^o, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1901

PRÉFACE

DE LA QUATRIÈME ÉDITION FRANÇAISE

Les nombreux perfectionnements, dont la chimie technologique a été l'objet depuis la publication de la troisième édition française de cet ouvrage, ont apporté dans certaines branches de l'industrie chimique de profondes modifications.

C'est ainsi, par exemple, que l'électrochimie, déjà mise à contribution par la métallurgie pour l'extraction et le raffinage des métaux, a étendu le cercle de ses applications jusque dans le domaine de l'industrie du chlore et des alcalis. De grandes quantités de chlorure de chaux, de liquides décolorants et d'alcalis caustiques et carbonatés sont, en effet, actuellement fabriquées par électrolyse des chlorures de sodium et de potassium dans différentes usines, tant en France qu'à l'étranger; les chlorates alcalins sont également préparés depuis plusieurs années par la voie électrochimique.

En outre, des industries, dont il n'avait pas encore été question, sont venues prendre place dans le champ déjà vaste de la technologie chimique. Parmi ces industries, il convient de citer tout particulièrement celle du carbure de calcium et de l'acétylène, qui constitue une des plus belles applications de l'électricité employée comme source de chaleur énergétique. Le carbure de calcium, ainsi

que le carbure de silicium (carborundum) et d'autres composés analogues ne sont pas d'ailleurs les seuls corps que le four électrique permette de préparer; on peut aussi, à la faveur de la haute température qui y règne et en présence de carbone, réduire sans difficulté les oxydes des métaux les plus réfractaires et obtenir ces derniers à l'état pur et fondus; toutefois, la préparation au four électrique de ces métaux, qui, comme le chrome et le manganèse, jouent un rôle important dans la sidérurgie, n'est point pratiquée industriellement et il est probable qu'elle ne le sera jamais, surtout maintenant que l'on possède, dans le procédé imaginé tout récemment par H. Goldschmidt, un moyen permettant d'obtenir rapidement et à peu de frais, par la combustion de l'aluminium, de grandes quantités à la fois des métaux en question.

Les progrès réalisés dans la chimie technologique pendant ces dernières années, à l'aurore du xx^e siècle, n'ont pas seulement porté sur les industries qui ont été perfectionnées par l'électricité ou en sont nées; on peut dire aussi que toutes les autres se sont également ressenties à des degrés divers de l'heureuse influence du travail incessant des savants et des industriels. Citons, par exemple, dans la grande industrie chimique, la fabrication de l'acide sulfurique, qui est sur le point de subir une véritable révolution, par suite de la suppression des chambres de plomb et de leur remplacement par les procédés basés sur l'action catalytique du platine ou d'autres substances; en Allemagne, une importante fabrique de soude a même déjà supprimé ses chambres de plomb et prépare maintenant son acide sulfurique par la nouvelle méthode. Mentionnons aussi le tout récent procédé de saccharification et d'alcoolisation des matières amylacées au moyen des mucédinées, procédé qui permet de réaliser industriellement la fermentation à l'abri des germes étrangers et par suite d'obtenir des produits aussi riches que possible en alcool éthylique.

Dans cette quatrième édition française du *Traité de Chimie industrielle*, rédigée d'après la quinzième édition allemande, ces différents perfectionnements et bien d'autres sont exposés avec tous les

développements qu'ils comportent. Afin de rendre encore plus facile l'intelligence du texte, de nombreuses figures nouvelles y ont été introduites et, comme dans les éditions précédentes, nous avons intercalé, en les plaçant entre crochets, toutes les additions qui nous ont paru nécessaires. L'ouvrage a, en un mot, subi un remaniement si complet et si profond qu'on peut le considérer comme un livre nouveau, absolument au niveau des progrès de la science et répondant de la manière la plus complète aux besoins de l'industrie chimique actuelle.

Nous espérons qu'à ce titre la nouvelle édition française du *Traité de Chimie industrielle* recevra de la part du public un accueil non moins favorable que celui qui a été fait aux éditions précédentes.

D^r L. GAUTIER.

Melle (Deux-Sèvres), Mars 1901.

TRAITÉ

DE

CHIMIE INDUSTRIELLE

CHAPITRE PREMIER

COMBUSTIBLES ET APPAREILS DE CHAUFFAGE

A. — COMBUSTIBLES

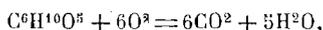
GÉNÉRALITÉS

Sous le nom de combustibles, on désigne les corps qui sont employés dans l'industrie et l'économie domestique pour produire de la chaleur. Le *bois*, la *tourbe*, le *lignite*, la *houille*, l'*anthracite*, les *charbons de bois* et de *tourbe*, le charbon de houille ou *coke*, le *pétrole* et certains *gaz* (hydrogène, oxyde de carbone, hydrocarbures) sont des combustibles. Le bois, la tourbe et les charbons fossiles (lignite, houille, anthracite) offrent relativement à leur origine de grandes analogies, car ils sont formés de cellulose, $C^6H^{10}O^5$, ou bien ils se sont produits aux dépens de celle-ci, et dans ce dernier cas il est resté, par suite du dédoublement de l'eau, de l'acide carbonique et du méthane, des résidus plus riches en carbone, comme le montre le tableau suivant (dont les nombres se rapportent aux substances sans eau, ni cendre, et sont arrondis).

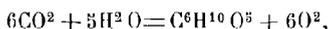
	CARBONE P. 100	HYDROGÈNE P. 100	OXYGÈNE (+ Azote) P. 100	PUISSANCE CALORIFIQUE CALORIES ¹
Bois.....	45	6	45	4100
Tourbe.....	55	5	40	4500
Lignite.....	66	5	29	5700
Houille.....	86	4	10	8000
Anthracite.....	94	3	5	8200

1. Une *calorie* est la quantité de chaleur nécessaire pour porter la température de 1 kg. d'eau de 0 à 1°.

En Allemagne, les forêts occupent une superficie de 14 millions d'hectares. En moyenne, il croît chaque année par hectare dans la Forêt-Noire 3 400 kg. de bois de pin, dans les Vosges 3 650 kg. de bois de hêtre; l'accroissement annuel s'élève donc, d'après cela, à environ 50 millions de tonnes, dont à peu près 40 millions sont brûlés tôt ou tard. La chaleur mise en liberté par cette combustion a été fournie par le soleil. Lorsque, par exemple, de la cellulose brûle :



il se dégage par kilogramme de cellulose 4 200 calories, tandis que pour la formation de 1 kg. de cellulose :



4 200 calories doivent être fournies par les rayons solaires. Par conséquent, 1 m² de surface de forêt soustrait en moyenne annuellement aux rayons solaires environ 1 400 calories; l'accroissement des arbres étant limité à 140 jours environ, il en résulte que 10 calories, en moyenne, sont empruntées chaque jour à la chaleur du soleil. Ces 10 calories par m² (= 100 000 calories par hectare) correspondent à la différence de température moyenne diurne entre la forêt et l'espace inculte, ainsi qu'à la somme d'énergie solaire utilisée par la forêt, laquelle ne représente que 4 à 5 p. 100 environ de l'énergie solaire dont nous disposons sous nos latitudes (par m² 30 000 calories environ par an). Si l'arbre pouvait absorber toute l'énergie solaire, la forêt deviendrait sombre et froide.

Mais nous employons non seulement la chaleur fournie actuellement par le soleil, mais encore la *chaleur solaire accumulée* depuis des milliers d'années dans les restes de plantes (lignite, houille), provision de force, c'est-à-dire de chaleur, qui sans aucun doute diminue chaque jour et s'épuise peu à peu ¹. Cela devrait être un sérieux avertissement de ne pas gaspiller les combustibles comme on le fait généralement, du moins de faire en sorte de bien les utiliser, tant que nous ne connaissons pas d'autres moyens pour produire d'une autre manière en quantité suffisante du travail, c'est-à-dire de la chaleur. L'emploi de la force de l'eau pour la production de l'électricité n'est qu'une faible tentative dans cette direction.

L'importance, et, on peut le dire, l'absolue nécessité des combustibles pour l'industrie tout entière et même, sous nos latitudes, pour la vie de l'homme, nous autorise à nous étendre ici plus longuement que cela n'a lieu généralement sur la technologie de ces substances.

THERMOMÉTRIE

Historique. — Le premier thermomètre aurait été construit par GALILÉE, en 1586, ce qui toutefois est contesté, de sorte que, en général, on attribue le premier thermomètre à C. DREBEL (1638). Cet instrument se composait d'une boule munie d'un tube dont l'orifice plongeait dans un vase contenant une solution étendue de nitrate de cuivre. BECHER (1680) et d'autres ont perfectionné ce thermomètre à air en tenant compte de la pression de l'atmosphère extérieure, etc. Le premier ther-

1. L'Allemagne seule consomme, de cette provision de chaleur, environ 1 milliard de calories par minute.

momètre à alcool a été construit vers 1640 par MORIANI pour l'Académie de Florence. RÉAUMUR (1730) employait également l'alcool, NEWTON (1741) l'huile de lin et FARENHEIT, de Dantzic (1709), se servit le premier du mercure. Le premier thermomètre métallique fut construit par MORTIMER (1756). RENALDINI (1694) proposa le premier l'emploi de la glace et de l'eau bouillante pour la détermination des points fixes.

Comme en Angleterre et dans l'Amérique du Nord, on se sert encore maintenant presque exclusivement du thermomètre FARENHEIT et que, notamment dans les industries basées sur la fermentation, etc., on emploie aussi, outre les degrés Celsius (degrés centigrades), les degrés RÉAUMUR, il ne sera pas inutile de faire remarquer que la conversion de ces différents degrés peut être effectuée de la manière suivante :

$$F = 9/4 R + 32 = 9/5 C + 32$$

$$R = 4/9 (F - 32); C = 5/9 (F - 32) = 5/4 R$$

Dans cet ouvrage, toutes les températures sont indiquées en degrés centigrades.

Thermomètres les plus employés. — Dans les nombreux moyens proposés jusqu'à ce jour pour *mesurer la chaleur*, on cherche à résoudre le problème en mettant à profit les phénomènes suivants :

- 1° Dilatation des corps solides, liquides et aériformes.
- 2° Changement de l'état d'agrégation.
- 3° Dissociation; phénomènes optiques et acoustiques.
- 4° Phénomènes électriques.
- 5° Échauffement subi par un corps froid au contact du corps chauffé à la température que l'on veut mesurer (*détermination calorimétrique* de la température).

1. On a employé la *dilatation* des métaux, notamment pour mesurer des températures élevées. Mais tous ces thermomètres métalliques ou pyromètres ne méritent aucune confiance.

Les appareils les plus importants pour mesurer la chaleur sont les *thermomètres à mercure*. Pour les températures de 250 à 350°, il faut choisir ceux dont l'espace au-dessus du mercure est rempli d'azote ou d'acide carbonique. Si ces gaz sont sous pression, ces thermomètres peuvent être employés jusqu'à 400° et même jusqu'à 550° et ils constituent alors le dispositif le plus commode et le plus sûr pour mesurer de pareilles températures.

Mais il ne faut pas oublier que les thermomètres sont sujets à des *variations* qui se font sentir dans deux sens différents¹. En premier lieu, le point correspondant à la température de fusion de la glace et avec lui l'échelle tout entière s'élèvent peu à peu avec le temps, et en second lieu les indications éprouvent à la suite de toutes les expositions à de hautes températures une dépression momentanée. La grandeur de la dépression dépend essentiellement de la nature chimique du verre; des thermomètres en verre de potasse et de soude facilement fusible éprouvent des changements considérables, tandis que le verre de potasse ou de soude pur se comporte plus favorablement, comme l'ont montré R. WEBER et F. WIEBE (1885). Voici

1. [Voy. J. M. CRAFTS, Les mesures thermométriques, etc., in *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXXIX, p. 196 et 277.]

quelle est la composition de trois verres de **ABBE** et **SCHOTT**, d'Iéna, convenables pour la construction des thermomètres avec point zéro invariable (verre normal d'Iéna).

	I	II	III
Acide silicique.....	67,50	69,00	52,00
Soude.....	14,00	14,00	—
Oxyde de zinc.....	7,00	7,00	30,00
Chaux.....	7,00	7,00	—
Alumine.....	2,50	1,00	—
Acide borique.....	2,00	2,00	9,00
Potasse.....	—	—	9,00

Bien que ces thermomètres soient de beaucoup supérieurs à ceux connus jusqu'à présent, il est cependant convenable d'effectuer de temps en temps une comparaison du point zéro (glace fondante) et du point d'ébullition de l'eau. Pour cette dernière détermination il ne faut pas oublier de tenir compte de la pression barométrique, de laquelle dépend la température d'ébullition de l'eau :

Baromètre.	Température d'ébullition.
720 mm.	99°,49
730 —	98,88
740 —	99,26
750 —	99,63
760 —	100,00
770 —	100,36
780 —	100,73

Les *thermomètres à air* sont, il est vrai, très exacts, mais peu convenables pour la pratique.

2. On a souvent essayé de déterminer les hautes températures par la *fusion de métaux* et d'alliages. **ERHARDT** et **SCHERTEL** recommandent des sphères métalliques de 100 à 150 mg., offrant la composition suivante :

COMPOSITION P. 100.	POINT DE FUSION	COMPOSITION P. 100	POINT DE FUSION	COMPOSITION P. 100	POINT DE FUSION
Argent = Ag	954°	5 Au 5 Pt	1100°	65 Au 35 Pt	1285°
80 Ag 20 Au	975	0 10	1130	60 40	1320
60 20	995	85 15	1160	55 45	1350
40 60	1020	80 20	1190	50 50	1385
20 80	1045	75 25	1220	45 55	1420
Or = Au	1075	60 30	1255	Platine = Pt	1775

De nouvelles déterminations effectuées par **VIOLLE** (1877) donnent les points de fusion suivants, rapportés au thermomètre à air :

Iridium.....	1950°	Cuivre.....	1054°
Platine.....	1775	Or.....	1035
Palladium.....	1500	Argent.....	954

HOLLBORN et **WIEN** ont au contraire trouvé :

Argent.....	entre	954°	et	968°,	en moyenne	970°
Or.....	—	1045	—	1093	—	1069
Cuivre.....	—	1054	—	1099	—	1076
Nickel.....	—	1476	—	1517	—	1496
Palladium.....	—	1500	—	1645	—	1572
Platine.....	—	1737	—	1855	—	1806

H. SEGER a recommandé pour les hautes températures des tétraèdres faits avec des glaçures composées de feldspath, de marbre, de quartz et de kaolin de Zettlitz et qui dans certains cas peuvent être utilement employés.

3. Les mensurations thermiques basées sur la *dissociation* et les *phénomènes acoustiques* ne paraissent avoir aucun avenir; les *thermophones* de WIBORG sont très inexacts. Il est douteux que le *pyromètre optique* de MESURÉ et NOUËL (1890) ait quelque chance d'être adopté dans la pratique.

4. *Thermomètre électrique*. — Le meilleur appareil de ce genre est le pyromètre électrique de C. W. SIEMENS. F. FISCHER s'est assuré par de nombreuses expériences qu'il donne des résultats satisfaisants, mais il exige beaucoup de soin dans son maniement et est d'un prix élevé (plus de 600 francs). Le pyromètre de HARTMANN et BRAUN est analogue, tandis que LE CHATELIER emploie des courants thermoélectriques.

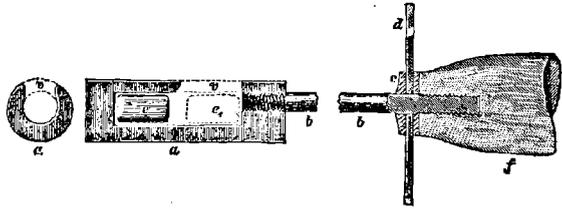


Fig. 1 Fig. 2
Détermination des températures par la méthode calorimétrique
dispositif pour le chauffage des cylindres.

5. *Déterminations calorimétriques*. — F. FISCHER recommande pour ces déterminations une forme récente de calorimètre. Afin de pouvoir employer aussi bien pour des canaux verticaux que pour des canaux horizontaux le dispositif qui sert pour le chauffage des cylindres perforés en platine, en nickel ou en fer doux, et introduire dans le calorimètre avec rapidité et sécurité les cylindres portés au rouge, on emploie un support en fer doux *a*, muni d'une ouverture *v* (fig. 1) et dont le manche, long de 50 cm. environ, est pourvu d'une poignée en bois *f* (fig. 2) fixée à vis, au moyen de laquelle est en même temps serrée contre l'anneau métallique *e*, le disque d'amiante *d*. Ce dernier préserve contre la chaleur trop ardente et facilite le maniement du dispositif. Les angles aigus du cylindre métallique *e* (fig. 1) sont un peu arrondis, afin de faciliter la projection dans le calorimètre.

Le calorimètre (fig. 3) se compose des deux vases A et B placés l'un dans l'autre. Le vase B est en tôle de laiton forte et intérieurement il est garni de carton d'amiante. Supérieurement, il est disposé de façon que le bord épais du vase A en cuivre laminé mince s'y adapte exactement; aux points de contact des deux vases on dispose convenablement un mince anneau d'amiante ou de caoutchouc et on bouche hermétiquement les joints avec du vernis de laque. Un anneau d'amiante *m* maintient la partie inférieure du vase A. Le fond perforé *n* empêche que le cylindre métallique projeté dans le vase, tombe au fond de ce dernier et occasionne ainsi des pertes de chaleur. L'enveloppe métallique *s*, munie de nombreuses ouvertures,

préserve la partie inférieure du thermomètre t , tandis que la partie supérieure de cet instrument est protégée par l'étui en laiton e , pourvu d'une fente. La partie du couvercle (fig. 4) qui porte le thermomètre est fixée au moyen de vis; l'autre partie, qui y est rattachée au moyen des charnières c , peut être maintenue au moyen du crochet h . L'ouverture a , par laquelle on projette le cylindre métallique, est munie d'un rebord infundibuliforme v , évidé vis-à-vis le thermomètre, et que l'on peut garnir de papier d'amiante, afin d'éviter le contact avec le corps chauffé. L'intervalle entre les deux vases A et B est rempli de duvet.

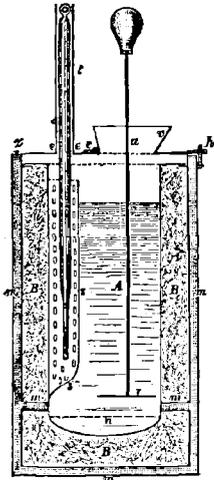


Fig. 3. — Calorimètre de Fischer.

Pour se servir de ce calorimètre, on introduit le cylindre e dans le support a (fig. 1), par l'ouverture v , et on expose ce dernier à la température qu'il s'agit de mesurer; ensuite, on saisit de la main gauche la poignée de l'agitateur r (fig. 3) et de la main droite la poignée f (fig. 2), puis, par une légère secousse, on amène le cylindre e (fig. 1) dans la position e_1 , et par une demi-rotation de la main droite, on le fait tomber dans le vase A (fig. 3) contenant de l'eau, que l'on brasse en soulevant et abaissant à plusieurs reprises l'agitateur, et, dès que le thermomètre ne monte plus, on lit la température. En se servant d'un cylindre en platine du poids de 20 gr., on emploie un calorimètre plus petit et une quantité d'eau telle que la valeur en eau totale corresponde à 120 gr. d'eau.

Si avant l'introduction du cylindre métallique dans le calorimètre le thermomètre marque t_1° et après t° ; si par conséquent l'augmentation de température est égale à $t - t_1$, la température cherchée = $T + t$. Pour la platine, on trouve les valeurs suivantes :

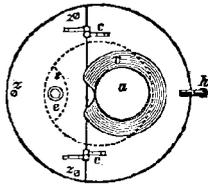


Fig. 4. — Couvercle du calorimètre de Fischer.

T	1 kg. d'eau et 1 kg. de platine	$t - t_1$	120 gr. d'eau et 20 gr. de platine
400	13,16		2,19
600	20,10		3,35
800	27,28		4,55
1000	34,70		5,78

Par conséquent, avec 20 gr. de platine et 120 gr. d'eau :

$t - t_1$	T	Pour chaque 1/10 ($t - t_1$)
2°	366°	17°
3	540	17
4	710	16
5	874	16
6	1034	17
7	1190	17

Le prix élevé du platine s'oppose malheureusement à son emploi général. C'est pour cela que F. FISCHER se sert aussi du *nickel pur*, qui se distingue du *fer* par son inaltérabilité et l'uniformité de sa chaleur spécifique.

T	1 kg d'eau et 1 kg. de nickel	$t - t_1$	250 gr. d'eau et 20 gr. de nickel
400	51		4,08
600	78		6,24
800	108		8,64
1000	140		11,20
1200	173		13,84

Par conséquent, avec 250 gr. d'eau et 20 gr. de nickel :

$t - t_1$	T	Pour chaque 1/10 $t - t_1$
4°	393°	9
5	486	9
6	580	8
7	663	8
8	747	8
9	830	8
10	910	8
11	985	8
12	1060	8
13	1140	8

Si, par exemple, en employant un cylindre de platine la température de l'eau $t_1 = 12^\circ$, et si après l'introduction du cylindre $t = 17^\circ,4$, si par conséquent $t - t_1 = 5^\circ,4$, on obtient :

$$\left. \begin{array}{l} \text{pour } 5^\circ,0 = 874^\circ \\ \text{» } 0,1 = 16 \\ \text{plus } t = 17 \end{array} \right\} 907^\circ$$

[On peut aussi se servir avec avantage du *pyromètre calorimétrique* de SALLERON-DEMICHEL. Cet appareil se compose d'un vase cylindrique C (fig. 5), en cuivre rouge, ouvert à sa partie supérieure et renfermé dans une enveloppe de laiton E; il repose sur celle-ci par l'intermédiaire d'un disque annulaire en bois *d*. Une épaisse couche d'air sépare le vase intérieur de l'enveloppe E, afin de diminuer autant que possible la perte de chaleur. Pour la même raison, l'orifice de C est fermé presque complètement par un couvercle en bois percé d'un trou *a*, par lequel on introduit dans le calorimètre un poids d'eau déterminé et une

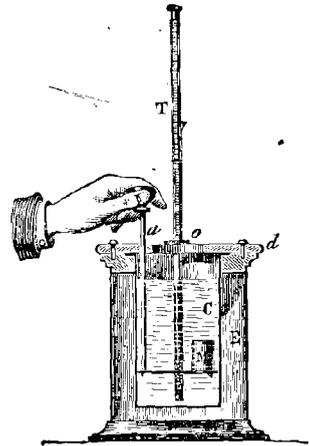


Fig. 5. — Pyromètre calorimétrique de Salleron-Démichel.

masse en *nickel* M, du poids de 100 gr., que l'on a chauffée dans l'enceinte dont on veut déterminer la température. Cette masse tombe sur un agitateur, mû au moyen de la tige *a*, et elle échauffe l'eau, dont la température est donnée par le thermomètre T.

Pour faire usage de cet appareil, on commence par verser dans le calorimètre un demi-litre d'eau et on note au moment de l'expérience la température initiale t indiquée par le thermomètre T. On prend alors le cylindre en nickel et, à l'aide d'un support en fer, on l'enfonce dans l'enceinte dont il s'agit de connaître la température; quand le métal s'est mis en équilibre avec le milieu ambiant, on le retire rapidement pour l'immerger dans l'eau du calorimètre. On mélange bien uniformé-

ment le liquide à l'aide de l'agitateur et l'on suit le mouvement du thermomètre. Lorsque la colonne mercurielle est devenue immobile, on note la température t' et l'on trouve dans la table suivante la température T, qui correspond à l'élévation observée, c'est-à-dire la différence $t' - t$.

$t' - t$	T	DIFFÉRENCES	$t' - t$	T	DIFFÉRENCES
1	50°		19	705°	29
2	100	50	20	734	29
3	143	43	21	762	28
4	179	36	22	790	28
5	210	31	23	817	27
6	240	30	24	844	27
7	275	35	25	870	26
8	320	45	26	896	26
9	370	50	27	921	25
10	413	43	28	946	25
11	450	37	29	970	24
12	485	35	30	994	24
13	519	34	31	1017	23
14	552	33	32	1040	23
15	585	32	33	1062	22
16	610	31	34	1084	22
17	646	30	35	1105	21
18	676	30			

Pour se servir de cette table, on calcule T, d'après la valeur $t' - t$ observée, en se servant au besoin des différences pour les fractions de $t' - t$; on ajoute ensuite au résultat la température finale t' de l'eau du calorimètre.

Pour les températures très élevées on remplace le cylindre de nickel par un cylindre de *platine*. La table suivante donne les température T, en supposant aussi l'emploi d'un poids de 100 gr. de métal.

$t' - t$	T	$t' - t$	T
1	162	11	1270
2	305	12	1360
3	442	13	1436
4	548	14	1529
5	682	15	1604
6	794	16	1685
7	900	17	1768
8	1000	18	1848
9	1092	19	1930
10	1184	20	2010]

DÉTERMINATION DE LA VALEUR DES COMBUSTIBLES

La valeur des combustibles dépend surtout de la quantité de chaleur qui devient libre pendant la combustion, c'est-à-dire de leur *puissance calorifique*¹. Au lieu de

1. Voy. SCHEURER-KESTNER, *Pouvoir calorifique des combustibles solides, liquides et gazeux*; Paris, 1896, MASSON et C^{ie}.

déterminer directement cette dernière, on se contente souvent de doser l'eau, la cendre, le soufre (auquel il faut surtout faire attention pour les fabriques de soude, les usines métallurgiques, etc.), l'azote (surtout pour la fabrication de l'ammoniaque), puis le carbone et l'hydrogène, afin de calculer la valeur de la puissance calorifique avec la composition élémentaire, d'après la formule de Dulong.

Détermination de la puissance calorifique par la formule de Dulong. —

De chaque charge (brouette, panier, etc.) de charbon apportée on jette une pelletée dans une boîte munie d'un couvercle; le charbon est ensuite cassé, mélangé, puis étendu carrément sur une surface plane et partagé en quatre parties par deux diagonales. On enlève deux parties placées vis-à-vis l'une de l'autre, on divise de nouveau et on mélange les deux autres, et on continue de cette manière jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un échantillon du poids de 2 kg. environ, que l'on introduit dans un flacon fermant bien. Lorsqu'il s'agit de recherches plus exactes, il faut aussi prendre de la même manière un échantillon moyen de la portion mise de côté et l'analyser séparément. Comme pendant cette prise d'échantillon il peut se perdre de l'eau par évaporation, il faut de temps en temps mettre de petits échantillons moyens de 50 gr. environ dans de petits flacons munis d'un bouchon en verre, afin de s'en servir pour la détermination de l'eau. On prend à peu près de la même manière des échantillons de tourbe.

Les échantillons apportés au laboratoire sont d'abord pulvérisés grossièrement, puis bien mélangés. On pulvérise ensuite aussi finement que possible 200 gr. environ, en ayant soin de ne jamais mettre de côté les particules difficiles à diviser.

Analyse. — Le dosage de l'eau ne doit pas être fait dans des capsules ouvertes, parce que beaucoup de combustibles chauffés au contact de l'air finissent par s'oxyder. Pour les essais industriels, on chauffe donc dans le bain d'air, pendant deux heures, à 103-110° environ, 5 gr. du combustible à examiner, entre deux verres de montre ou dans un creuset muni d'un couvercle; on laisse refroidir et l'on pèse. La perte de poids fait connaître la teneur en eau.

Pour déterminer la cendre, on incinère dans une capsule en platine 5 gr. environ du combustible pulvérisé. S'il s'agit d'une houille, on commence par chauffer l'échantillon, placé dans une capsule ouverte, pendant une ou deux heures à environ 130°, sur une petite flamme ou dans une étuve, puis on procède à l'incinération en élevant graduellement la température. Le coke et l'anthracite doivent être pulvérisés aussi finement que possible.

Pour la détermination du rendement en coke, on chauffe sur un bec de Bunsen 1,8 à 2 gr. de houille pulvérisée dans un creuset de platine muni d'un couvercle fermant bien, jusqu'à ce qu'il ne s'échappe plus de flamme au-dessous de ce dernier (distance entre le fond du creuset et l'orifice du brûleur, 3 cm.).

Pour doser l'azote d'après le procédé de KJELDAHL¹, on fait bouillir (pendant deux heures environ) 1 gr. de houille ou de coke en poudre aussi fine que possible avec 8 à 10 gr. de sulfate de potassium et 20 cm³. d'acide sulfurique, jusqu'à ce que le liquide soit devenu clair. (La tourbe n'a pas besoin d'être pulvérisée). Après refroidissement, on mélange avec un excès de lessive de soude, on distille l'ammoniaque et on la dose par la méthode volumétrique.

1. Voy. FRESSENIUS, *Analyse quantitative*, 6^e édit. française, trad. par L. GAUTIER, p. 1197 et suiv.

Pour le dosage du *carbone* et de l'*hydrogène*, F. FISCHER emploie le fourneau à combustion représenté par la figure 6. Les deux plaques de tôle latérales *b* et *p*,

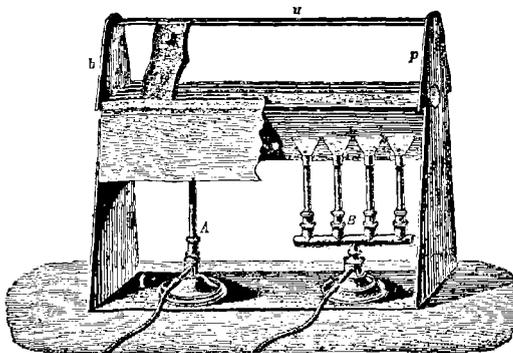


Fig. 6. — Fourneau à combustion.

fixées inférieurement à la plaque de fond, sont reliées supérieurement au moyen de deux tiges de fer *u*, contre lesquelles s'appuient par leur extrémité supérieure les briques, qui inférieurement reposent dans les gouttières en tôle placées de chaque côté. De cette façon, les flammes des brûleurs *A* et *B*, qui sont protégées contre le courant d'air par les plaques de tôle *a* qui se trouvent de chaque côté, sont forcées d'entourer complètement le tube à combustion

placé dans la gouttière *o*. Le tube à combustion (fig. 7), en verre difficilement fusible et ouvert aux deux bouts, contient, entre deux tampons d'amiante *aa* enveloppés dans une lame de platine très mince, une couche *n* de bioxyde de cuivre granulé et avec les charbons une couche moins longue de chromate de plomb granulé. Après l'introduction de la nacelle en platine *m* contenant l'échantillon à analyser, on réunit l'extrémité *u* du tube avec un gazomètre chargé d'oxygène, et l'autre extrémité *m* directement avec le tube à chlorure de calcium *c*.

Avant de commencer une série d'expériences, on pose le tube à combustion dans la



Fig. 7. — Tube à combustion.

gouttière *o* (fig. 6), on met en place les briques *s* en appuyant leur extrémité supérieure sur les tiges de fer *u* et l'on chauffe au rouge la couche d'oxyde de cuivre au moyen de la lampe à 3 ou 4 becs plats *B* (devant laquelle, dans le dessin, on a, pour plus de netteté, supprimé la plaque de tôle protectrice); pour l'autre moitié du tube un bec de Bunsen simple est suffisant. On fait passer à travers le tube, pendant 10 minutes environ, un courant d'air atmosphérique, qui a préalablement traversé deux flacons contenant l'un une lessive de potasse et l'autre de l'acide sulfurique concentré, et ensuite on laisse refroidir le tube dans ce courant d'air. Maintenant, on enlève le bouchon *u* et on introduit dans le tube la nacelle de platine contenant l'échantillon (environ 300 mg.) desséché à 105-110°, on remet immédiatement le bouchon, on adapte à l'extrémité le tube à chlorure de calcium *c* et l'on brûle dans un courant d'oxygène comme à l'ordinaire.

On dose le *soufre volatil* d'une manière analogue, seulement on emploie un échantillon plus grand (0,8 à 1 gr.) et un tube à combustion, qui en *n* contient, au lieu de bioxyde de cuivre, une petite couche d'amiante inattaquable aux acides, mélangée de mousse de platine, ou mieux encore des déchets de platine. Avec les

charbons facilement inflammables, il est bon de transformer l'échantillon en deux cylindres en le comprimant, puis de placer ces derniers aux deux extrémités de la nacelle en platine et de chauffer doucement d'abord le cylindre postérieur (à partir de l'entrée de l'oxygène) et ensuite l'antérieur, puis de brûler rapidement. On dirige l'acide sulfureux formé (et H²SO⁴) dans une solution de peroxyde d'hydrogène et on précipite par le chlorure de baryum ou l'on titre avec une solution décime de potasse caustique. On obtient le *soufre total* en ajoutant le soufre contenu dans la cendre; on n'a à s'en occuper que lorsqu'il s'agit de coke pour la fusion, etc., qui doit être en contact immédiat avec le produit à obtenir.

Si maintenant le combustible examiné contient *c* p. 100 de carbone, *h* p. 100 d'hydrogène, *s* p. 100 de soufre, *o* p. 100 d'oxygène et *w* p. 100 d'eau, 1 kg. de charbon exige pour sa combustion complète : (2 667 *c* + 8 *h* + *s* - *o*) : 100 kg. ou (2 667 *c* + 8 *h* + *s* - *o*) : (100. 1,43) m³ d'oxygène ou (2 667 *c* + 8 *h* + *s* - *o*) : (21. 1,43) m³ d'air atmosphérique. 1 kg. de houille de composition moyenne (p. 30) exige par conséquent 2 667. 0,8 + 8. 0,04 + 0,02 - 0,08 ou (2 667. 80 + 8. 4 + 2 - 8) : 100, c'est-à-dire 2 393 kg. ou 1 673 m³ d'oxygène, et par suite 8 m³ d'air atmosphérique.

[La *puissance calorifique* est calculée d'après l'analyse élémentaire, au moyen de la formule de Dulong :

$$P = 8\ 080\ C + 34\ 500\left(H - \frac{O}{8}\right),$$

dans laquelle 8 080 représentent la chaleur de combustion du carbone et 34 500 celle de l'hydrogène; ou en tenant compte du soufre :

$$P = 8\ 080\ C + 34\ 500\left(H - \frac{O}{8}\right) + 2\ 162\ S.$$

MALHER se basant sur les expériences de BERTHELOT et PETIT, propose d'adopter pour la chaleur de combustion du carbone le nombre 8 140 et il le fait entrer dans la formule simplifiée suivante :

$$P = 8\ 140\ C + [34\ 500\ H - 3\ 000\ (O + Az)]$$

Voici, par exemple, les résultats obtenus par CAMPREDON¹ en appliquant cette dernière formule à une houille demi-grasse de la Grand-Combe (abstraction faite de l'humidité et des cendres) :

Composition :	C = 0,91185 × 8 140 = 7 422
	H = 0,04462 × 34 500 = 1 539
	Total.. 8 961
A déduire :	O + Az = 0,04335 × 300 = 130
	Il reste donc. 8 831 calories.]

Mais la puissance calorifique *calculée* est généralement plus faible, quelquefois aussi plus élevée que la puissance calorifique réelle, qui ne peut être exactement déterminée que directement, c'est-à-dire à l'aide d'un calorimètre.

1. *Guide du chimiste métallurgiste*, Paris, 1898.

Détermination directe de la puissance calorifique. — Cette détermination a lieu par combustion de l'échantillon dans un courant d'oxygène. F. FISCHER emploie pour cela un récipient en argent (ou en nickel), qui est fixé au moyen de trois pieds *f* sur le fond du vase en cuivre B (fig. 8). Dans le prolongement tubulaire du couvercle *d* est fixé un tube *e*, qui s'élargit inférieurement en forme de coupe et qui porte en ce point le vase cylindrique *p*, en platine ou en nickel. La plaque annulaire *z* supporte le panier *s* en toile de platine (ou de nickel), qui reçoit l'échan-

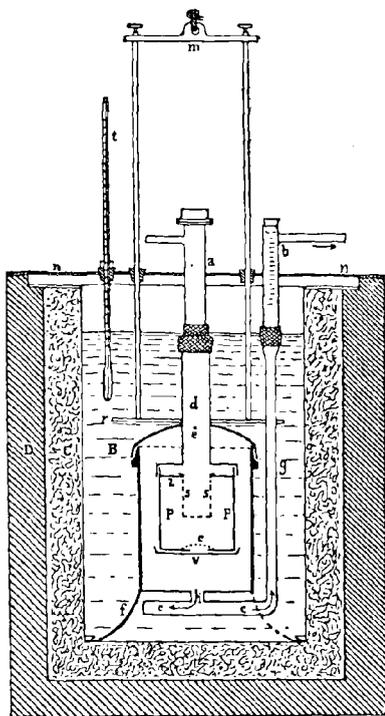


Fig. 8. — Calorimètre de F. Fischer pour la détermination directe du pouvoir calorifique des combustibles.

tillon. L'ouverture dont est muni le fond du réservoir *d* est recouverte d'une lame de platine perforée *c* et au-dessous d'elle se trouve une plaque *v* en forme de soucoupe. L'oxygène amené par le tube de verre *a* refoule par conséquent par en bas, contre la soucoupe *v*, les gaz résultant de la combustion dans le panier *s*, afin d'obtenir un mélange parfait et une combustion complète¹. Les gaz passent ensuite par le tube *i* dans le réservoir plat *e* (ou dans un tube recourbé en spirale) et se rendent de là par *g* et *b* aux appareils à absorption.

Le couvercle *n* se compose de deux moitiés; la partie fixe est munie d'ouvertures pour le passage des tiges de l'appareil agitateur *rm* et le thermomètre *t*; ce dernier porte une graduation en vingtièmes de degré, de sorte qu'à l'aide d'une bonne loupe on peut encore lire 1/100 de degré et même jusqu'à 1/4 000 de degré, si l'on emploie le thermomètre de BECKMANN.

L'intervalle C (fig. 8) est rempli de duvet sec peu tassé, les joints, entre le bord du vase en cuivre B et le vase en bois D, sont bouchés avec du vernis de copal ou du vernis à l'alcool, de façon qu'il ne puisse

jamais y pénétrer d'eau. Si lorsqu'on ne se sert pas de l'appareil on le place dans un endroit sec, la transmission de la chaleur est très faible; avec l'appareil de FISCHER, par exemple, pour une différence de température de 1° et par minute : 0°,0025. Cette valeur, ainsi que la valeur en eau de l'appareil sont déterminées

1. Il est à remarquer que le bois et la tourbe légère en particulier, lorsqu'ils sont divisés, sont après la dessiccation extrêmement hygroscopiques, ce qui rend très difficile la pesée exacte des échantillons. On évite cet inconvénient ainsi que l'oxydation de la substance en pesant avec une petite balance 1 gr. environ de l'échantillon séché à l'air et on forme par compression un cylindre de 6 à 8 mm. d'épaisseur, que l'on dessèche ensuite sur un verre de montre dans l'étuve chauffée à 105-110°. On favorise la dessiccation en faisant passer dans l'étuve vers la fin de l'opération un courant d'air sec. Afin que les échantillons humides ne soient pas désagrégés par le dégagement de la vapeur d'eau et que des particules ne soient pas projetées en différents sens, on élève lentement la température. (Voy. p. 13.)

d'après le procédé autrefois indiqué par l'auteur (1885) ou par pesée; ce dernier procédé a donné par exemple :

	Gr.	Chaleur spécifique.	Calories.
Vase à eau avec agitateur.....	916,5	0,095	= 87,1
Calorimètre en argent.....	278,4	0,056	= 15,6
Pièce en platine, thermomètre, etc..			<u>2,3</u>
			105,0

Avec de l'eau on a au contraire trouvé 112 cal.; l'entourage immédiat du vase absorbe évidemment un peu de chaleur, de sorte que à la valeur en eau déterminée par pesée il faut ajouter en nombre rond 5 calories.

Les échantillons¹ sont employés sous forme de cylindres de 6 à 10 mm. de hauteur et 12 à 13 mm. de diamètre. Dans ce but, le bois et la tourbe sont divisés par râpage et contusion, et le charbon pulvérisé comme il est indiqué p. 9.

Pour la confection des cylindres, on se sert d'une forme de presse analogue au mortier à diamant. Sur la plaque de fond *m*, on fixe l'anneau en acier *a*, au moyen de l'écrou hexagonal *n*. Après avoir mis l'échantillon dans l'appareil, on le comprime à l'aide du pilon *s*, que l'on refoule au moyen d'une presse (une bonne presse à copier sur plaque de fer est suffisante pour cela), puis on dévisse l'écrou *n*²; on place alors la partie *a* sur un support annulaire et pour en retirer l'échantillon on presse sur le pilon *s*. Les cylindres ainsi obtenus sont placés dans des flacons (avec bouchons de verre), dans lesquels ils sont pesés et deséchés à 105-110° au moment où l'on veut s'en servir.

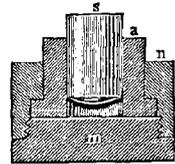


Fig. 9. — Détermination directe du pouvoir calorifique des combustibles: presse pour le moulage des échantillons.

L'allumage a lieu comme à l'ordinaire en projetant dans le calorimètre un petit fragment de bois incandescent (pour lequel il y a lieu de retrancher 12 calories-grammes), ou mieux en introduisant dans l'appareil 2 cm³ d'hydrogène en combustion (correspondant à 6 cal-gr.), en employant dans ce cas un petit tube à deux boules et comme brûleur un tube de platine (ou de nickel) simple, de 0,5 à 1 mm. seulement de diamètre. On peut aussi se servir d'un allumeur électrique, dans la spirale de platine duquel on a préalablement placé 0,002 gr. de cellulose (papier à filtrer exempt de cendre).

Lorsqu'il s'agit de recherches exactes, les produits de la combustion doivent être analysés. Dans ce but, les gaz se dégageant du calorimètre par le tube *b* (fig. 8) sont d'abord dirigés dans un flacon contenant une lessive de potasse, afin que l'on puisse observer leur vitesse et leur pression. Viennent ensuite un tube de 3 cm. de diamètre et de 20 à 25 cm. de longueur contenant de la chaux sodée, et un autre tube semblable renfermant du chlorure de calcium; ces tubes sont suivis d'un tube à combustion de 15 à 20 cm. de longueur, dans lequel se trouve une couche de bioxyde de cuivre longue de 4 cm. environ et placée entre deux morceaux de toile de platine ou de nickel; enfin, l'appareil destiné à l'analyse se termine par un tube à chlorure de calcium de 25 cm. de diamètre et un autre tube semblable rempli de chaux sodée. Seuls,

1. Environ 0,80 gr. de bois et de tourbe et 0,50 gr. de charbon.
2. La plaque *m* est fixée dans un étau, et *n* est saisi avec une clef.

les deux derniers tubes sont pesés avant et après la combustion, afin de déterminer la quantité des gaz dont la combustion a pu être incomplète.

Pour effectuer l'expérience, on prend à l'aide d'une pince dans le flacon pesé, où a eu lieu la dessiccation, un cylindre du combustible à essayer (dont on détermine le poids en pesant de nouveau le flacon), on l'introduit dans le panier *s*, en l'y plaçant de façon que la base concave se trouve en haut, on suspend *p* au prolongement cupuliforme de *d*, on fixe le couvercle ¹ sur le calorimètre comme le montre la figure 8, et on place tout le dispositif dans le vase B. On met en communication le tube *a* avec la conduite amenant l'oxygène et *b* avec les appareils à absorption, on verse dans B la quantité d'eau nécessaire, on met en place le couvercle *n*, puis le thermomètre *t* et on lit la température lorsque celle-ci ne varie plus. On fait maintenant arriver un faible courant d'oxygène, on introduit dans le calorimètre, par exemple, un petit fragment de charbon incandescent (1 à 2 mg.), on referme immédiatement le tube *a* et en même temps on augmente l'intensité du courant d'oxygène. Au bout de quelques secondes, le tube étant devenu lumineux, ce qui indique le commencement de la combustion, on fait arriver l'oxygène avec une vitesse telle qu'il en pénètre dans l'appareil 4 litres environ par minute. Lorsque le tube *a* devient moins lumineux, c'est-à-dire lorsque la combustion est moins vive, on modère le courant d'oxygène en le réduisant des deux tiers environ. Avec le bois, la tourbe et le lignite, la combustion ne dure qu'une minute environ, avec la houille 1 minute 1/2 à peu près. Après deux autres minutes, le thermomètre *t* a généralement atteint sa plus grande hauteur, et l'expérience est alors terminée. On démonte l'appareil et on détermine l'augmentation de poids des tubes à chlorure de calcium et à chaux sodée faisant suite au tube à oxyde de cuivre, afin de connaître la quantité de gaz non brûlés.

Avant l'inflammation, il se dégage quelquefois des gaz combustibles, qui sont pesés sous forme d'eau et d'acide carbonique. Pour 1 mg. d'eau, il faut ajouter dans le calcul 3,2 cal. (pour l'eau à l'état de vapeur, ou 3,8 pour l'eau liquide) et pour 1 mg. d'acide carbonique 1,55 cal. Mais cette correction n'est pas indispensable, et elle peut être complètement évitée.

Suivant la vitesse du courant, les gaz se dégagent avec une température plus élevée de 1 à 3° que l'eau contenue dans le vase B, par conséquent plus chauds de 5° environ que l'oxygène pénétrant dans l'appareil. Avec 7 à 8 litres d'oxygène, la perte de chaleur ainsi produite correspond à 12 cal. environ, elle est par suite égale à celle que donne le charbon d'allumage.

La majeure partie de l'eau formée est liquéfiée dans le calorimètre. Si la puissance calorifique est calculée par rapport à l'eau liquide comme produit de la combustion, il faut ajouter 6,1 cal. par chaque quantité de 10 mg. d'eau se dégageant sous forme de vapeur; mais si l'on rapporte la puissance calorifique à la vapeur d'eau à 20°, il faut retrancher 6,1 cal. par chaque quantité de 10 mg. d'eau liquéfiée. On peut déterminer la quantité d'eau liquéfiée, en desséchant extérieurement le calorimètre après la combustion et le pesant après avoir enlevé *a*, *b* et *g*. Maintenant, on ouvre le calorimètre, on le dessèche aussi intérieurement et on le pèse de nouveau.

1. En employant comme matière lubrifiante une petite quantité d'un mélange de caoutchouc fondu et de vaseline.

[On peut aussi se servir avec beaucoup d'avantage de l'appareil calorimétrique de A. MALHER¹. Cet appareil (fig. 10) se compose d'un obus B, d'un calorimètre D, d'une enveloppe isolatrice A et d'un agitateur S. L'obus, représenté isolément par la fig. 11, est en acier supérieur forgé, nickelé extérieurement et émaillé intérieurement; il a 8 mm. d'épaisseur de parois et 654 cm³ de capacité, et il est fermé au moyen d'un bouchon à vis, qui vient serrer une rondelle de plomb et qui porte un robinet à vis conique servant à l'introduction de l'oxygène nécessaire pour la combustion de la matière à essayer. Le bouchon est en outre traversé par une électrode en platine bien isolée, prolongée à l'intérieur par une tige de même métal E. Une autre tige de platine également portée par le bouchon contient la capsule plate où l'on place le combustible à essayer. On enflamme ce dernier en le mettant en contact avec une petite spirale d'acier F, qu'un courant électrique brûle au moment voulu et qui joue le rôle d'amorce. T est un thermomètre, K le mécanisme de l'agitateur, dont G est le support et L le levier; M est un manomètre, O un réservoir contenant de l'oxygène sous pression et P un générateur d'électricité.

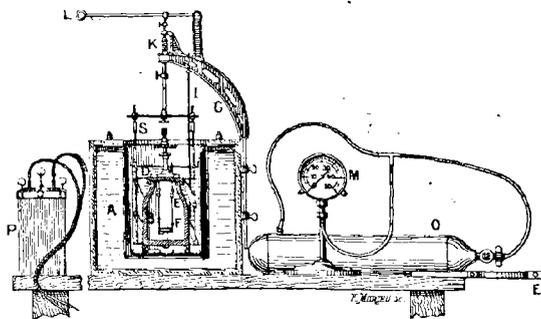


Fig. 10. — Appareil calorimétrique de A. Malher.

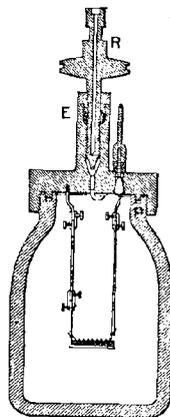


Fig. 11. — Obus calorimétrique de A. Malher.

Pour faire une expérience, on pèse dans la capsule 1 gr. de la substance à essayer, on ajoute la spirale d'acier F, d'un poids connu, qui sert d'amorce. Après avoir introduit le tout dans l'obus, dont on serre fortement le bouchon en le saisissant entre les mâchoires de l'étau E. On met le robinet de l'obus en communication avec le tube du réservoir à oxygène O et, ouvrant le robinet de ce dernier, on laisse entrer lentement l'oxygène dans l'obus jusqu'à ce que le manomètre marque 25 atmosphères. Après avoir fermé le robinet du réservoir à oxygène, on ferme aussi le robinet de l'obus et on détache le tube qui faisait communiquer ce dernier avec O.

L'obus ainsi préparé est placé dans le calorimètre A; on y dispose le thermomètre T et l'agitateur S, puis on y verse de l'eau préalablement mesurée. On agite ensuite quelques instants le liquide, de façon que l'ensemble du système se mette à peu près en équilibre de température et on commence l'observation. On note la température de minute en minute pendant cinq minutes environ, afin de fixer la loi que suit le thermomètre avant l'inflammation. On provoque alors celle-ci en approchant

1. Voy. SCHEUBER-KESTNER, *Pouvoir calorifique des combustibles*, p. 93, Paris, 1896, MASSON et C^{ie}.

de l'obus les électrodes du générateur d'électricité, une électrode étant appliquée sur une borne correspondant à la tige de platine E, et l'autre en un point quelconque du robinet; l'inflammation a lieu instantanément. On note la température une demi-minute après le commencement de la minute où a eu lieu la mise en feu, puis à la fin de la minute, et on continue les observations thermométriques de minute en minute, jusqu'au point à la suite duquel le thermomètre commence à baisser régulièrement. C'est le maximum, on continue l'observation encore pendant cinq minutes, de façon à fixer la loi que suit le thermomètre après le maximum. On a alors les éléments principaux du calcul, et en particulier de l'unique correction calorimétrique qu'il est convenable de faire dans les circonstances de l'opération. C'est la correction due à la perte de chaleur que le calorimètre a éprouvée pendant l'opération.

Cette correction est facile à effectuer d'après la règle suivante, vraie dans de très larges limites : 1° La loi de décroissance de température observée à la suite du maximum représente la perte de chaleur du calorimètre avant le maximum et pour une minute considérée à la condition que la température moyenne de cette minute ne diffère pas de plus de 1° de la température du maximum. 2° Si la température de la période considérée diffère de plus de 1°, mais de moins de 2°, de celle du maximum, le chiffre qui représente la loi de décroissance au moment du maximum diminué de 0,005 donne encore la correction cherchée.

Pendant toute la durée de l'observation, il faut avoir soin de faire fonctionner régulièrement l'agitateur. Lorsque l'observation est terminée, on ouvre d'abord le robinet de l'obus et ensuite ce dernier; on lave l'intérieur de l'obus avec un peu d'eau, de façon à réunir le liquide acide formé pendant l'explosion.

On dose l'acide azotique par la méthode acidimétrique, et l'on possède alors tous les éléments du calcul, le pouvoir calorifique C étant donné par la formule :

$$C = D (P + P') - (0,23 p + 1,6 p'),$$

dans laquelle D est la différence de température corrigée, P le poids de l'eau du calorimètre, P' l'équivalent en eau de l'obus et de ses accessoires ¹, p le poids de l'acide azotique (AzO³H) dosé, p' le poids de la spirale d'acier, 0,23 la chaleur de formation de 1 gr. d'acide azotique dilué et 1,6 la chaleur de combustion de 1 gr. de fer.

En procédant ainsi, on ne tient pas compte, dans le cas d'un essai de houille, de la petite quantité d'acide sulfurique provenant de l'oxydation du soufre et qui se trouve dosée comme acide azotique. L'erreur résultant de ce fait peut être négligée dans une expérience industrielle; mais on peut aussi tenir compte de la chaleur dégagée par la formation de l'acide sulfurique (SO⁴H²), laquelle est égale à 0,73 cal. pour 1 gr. de SO⁴H². Lorsqu'on essaie une substance qui, comme le coke par exemple, ne contient que peu d'hydrogène, la quantité d'eau formée est insuffisante pour

1. [Pour déterminer l'équivalent en eau P', on brûle dans l'obus un poids connu (1 gr. par exemple) d'un corps de composition bien fixe, tel que la naphthaline, avec 2 300 gr. d'eau dans le calorimètre; on brûle ensuite de nouveau 1 gr. de la même substance avec 2 100 gr. d'eau seulement dans le calorimètre. On a alors deux équations, entre lesquelles on élimine la chaleur de combustion de la naphthaline et l'on en déduit l'équivalent en eau. Il faut avoir soin de ne peser la naphthaline qu'après l'avoir légèrement fondue, afin de l'agglomérer et d'éviter ainsi des pertes de la substance.]

la dissolution des acides; il convient alors de mettre au fond de l'obus quelques grammes d'eau, dont on tient compte dans le calcul.

Voici, d'après L. CAMPREDON, quelques résultats comparatifs, qui permettront de se rendre compte de la relation qui existe entre les pouvoirs calorifiques déterminés : 1° par la formule de DULONG, 2° par la formule de MALHER (p. 11) et 3° expérimentalement par l'obus calorimétrique de MALHER :

DÉSIGNATION	POUVOIR CALORIFIQUE		
	FORMULE DULONG	FORMULE MALHER	OBUS MALHER
Anthracite de Pensylvanie.....	Calories. 8462	Calories. 8450	Calories. 8256
— de La Mure.....	8173	8172	8216
— de Kébao (Tonkin).....	8528	8531	8532
Houille anthraciteuse de Commentry.....	8333	8361	8456
— demi-grasse de Roche-la-Molière.....	8651	8689	8767
— grasse de Saint-Étienne (Treuil).....	8796	8829	8857
— à gaz de Montrambert.....	8407	8494	8598

Pour les déterminations très précises, on devra toujours recourir de préférence au procédé calorimétrique et notamment à celui de MALHER.]

BOIS ET CHARBON DE BOIS

Bois. — Le bois se compose de cellules et de vaisseaux qui sont formés de cellulose, $C^6H^{10}O^5$ (voy. Papier), et renferment la sève. Celle-ci contient, outre de l'eau et les éléments de la cendre (voy. Potasse), différentes matières organiques, qui sont la cause de la différence de composition des différents bois. La *teneur en eau* du bois fraîchement abattu s'élève à peu près aux chiffres suivants :

Charme.....	18,6	Pin.....	39,9
Bouleau.....	30,8	Hêtre.....	39,7
Chêne rouge.....	34,7	Aune.....	41,6
Chêne tige.....	35,4	Orme.....	44,5
Sapin.....	37,1	Sapin rouge.....	45,2

Le bois *séché à l'air* contient 12 à 20 p. 100 d'eau. L'eau diminue la valeur calorifique du bois, non seulement parce que celui-ci contient en moins une égale quantité de substances combustibles, mais encore parce qu'elle doit être vaporisée. Si, par exemple, le bois de chêne d'une puissance calorifique de 4 421 cal. (voy. plus loin) était brûlé avec 30 p. 100 d'eau, son pouvoir calorifique, rapporté à la vapeur d'eau à 20°, ne serait égal qu'à 2 914 cal. ; le bois séché à l'air ne donne qu'environ 3 600 cal. (voy. p. 12). Le bois à brûler est vendu au stère, c'est-à-dire au mètre cube, volume dans lequel sont compris les espaces vides laissés par les bûches ; avec le bois de haute futaie, on compte que les vides occupent le quart environ du volume total.

Les analyses suivantes peuvent donner une idée de la composition du bois :

ESPÈCE DES BOIS	COMPOSITION P. 100 À 115°					
	CARBONE	HYDROGÈNE	AZOTE	OXYGÈNE	CENDRE	
D'après Goldieb.	Chêne.....	50,22	5,99	0,09	43,42	0,28
	Frêne.....	49,77	6,26	0,07	43,37	0,53
	Charme.....	49,48	6,17	0,06	43,77	0,52
	Hêtre de 130 ans.....	49,03	6,06	0,11	44,36	0,44
	— de 60 ans.....	49,14	6,16	0,09	44,07	0,54
	Bouleau.....	48,88	6,06	0,10	44,67	0,29
	Sapin.....	50,36	5,92	0,05	43,39	0,28
	Sapin rouge.....	50,31	6,20	0,04	43,08	0,37
	Chêne (d'après Fischer)....	49,84	5,83	0,10	43,84	0,38

Une détermination directe du pouvoir calorifique de la dernière espèce de bois a donné 4 421 cal. ; avec la formule de Dulong on n'aurait obtenu que 3 827 cal.

Charbon de bois. — Si l'on chauffe le bois au-dessus de 150°, il se décompose, et il se dégage de l'eau, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, des hydrocarbures, puis de l'alcool méthylique, de l'acide acétique, etc., et le *charbon* qui reste devient plus riche en carbone à mesure que la température s'élève. Ainsi, VIOLETTE a obtenu les résultats suivants en chauffant du bois de bourdaine :

NUMÉROS	TEMPÉRATURE DE LA CARBONISATION	COMPOSITION CENTÉSIMALE DU PRODUIT DE LA CARBONISATION			
		CARBONE	HYDROGÈNE	OXYGÈNE	CENDRE
1	150°.....	47,51	6,12	46,29	0,18
2	200°.....	51,82	3,99	43,96	0,23
3	270°.....	70,45	4,64	24,19	0,85
4	350°.....	76,64	4,14	18,44	0,61
5	Point de fusion de l'antimoine..	81,64	1,96	15,24	1,16
6	— de l'argent.....	81,67	2,30	14,15	1,60
7	— du cuivre.....	83,29	1,70	13,79	1,22
8	— de l'or.....	88,14	1,41	9,26	1,20
9	— de l'acier.....	90,81	1,58	6,49	1,15
10	— du fer.....	94,57	0,74	3,84	1,66
11	— du platine.....	96,52	0,62	0,94	1,94

Les nos 1 et 2 sont encore très solides et non brûlés, parce que à ces températures la décomposition ne fait que commencer. Le n° 3 est du *charbon roux*, qui, produit à cette température, commence à devenir cassant et est très facilement inflammable (300°) ; le n° 4 et tous les suivants sont des *charbons noirs*. Les nos 6 à 10 sont très noirs, denses, solides et difficilement inflammables. Le n° 11 est si solide et si dur, qu'il se laisse difficilement briser et lorsqu'on le laisse tomber sur le pavé

il donne un son métallique. Il s'enflamme et brûle très difficilement, de sorte qu'il ne commence à brûler qu'au contact d'une flamme et s'éteint immédiatement lorsqu'on le retire du feu.

Lorsqu'on ne veut pas utiliser les produits de la distillation, la *carbonisation* a lieu en meules, autrement elle est effectuée dans des cornues¹.

Carbonisation en meules. — Sous le nom de *meule*, on désigne un tas de gros morceaux de bois recouvert de terre pure ou mélangée avec du poussier de charbon. Les morceaux de bois sont appuyés à peu près *verticalement* contre l'axe de la meule, ou bien ils sont disposés *horizontalement* suivant une direction perpendiculaire à l'axe. Dans le premier cas, la meule porte le nom de *meule verticale*, et dans le second celui de *meule horizontale*. L'axe de la meule s'appelle la *cheminée*.

Une *meule italienne* (fig. 12) a pour cheminée une cavité dans laquelle se trouvent trois ou quatre pieux *n, n*, qui sont maintenus écartés les uns des autres au moyen de barres transversales, et elle se compose de deux ou trois couches de bois.

La *meule slave* (fig. 13) se distingue de la précédente par sa cheminée, qui ne renferme qu'un seul pieu *a* et, en outre, par le canal *b* (le carneau d'allumage), qui sert pour mettre le feu à la meule.

Les *meules horizontales* ont extérieurement la forme des meules verticales; mais les bûches sont placées horizontalement et en une ou deux couches concentriques, qui rayonnent autour de la cheminée.

La face externe est disposée parallèlement au cœur de la meule, que l'on construit en forme de cône autour de la cheminée avec des bûches placées verticalement. La cheminée est disposée comme dans une meule italienne ou slave, et dans ce dernier cas elle est pourvue d'un carneau d'allumage. Une fois la meule construite, on la munit d'un revêtement de terre qui constitue sa *chemise* (*b, b*, fig. 12).

On doit distinguer dans la *carbonisation* trois phases principales : 1° la période d'exsudation; 2° la période de carbonisation et 3° la période de grand feu. Le feu, en se propageant dans la masse, donne naissance à de la vapeur d'eau mélangée

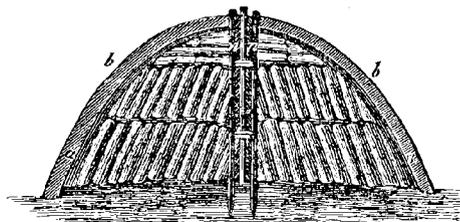


Fig. 12. — Meule italienne.

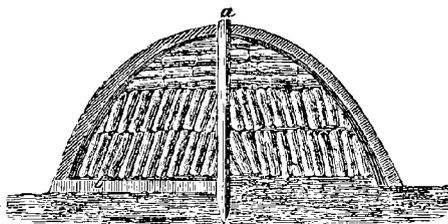


Fig. 13. — Meule slave.

1. GLAUBER, dans son ouvrage *Miraculum mundi*, 1658, parle de la formation de l'acide pyroligneux ou vinaigre de bois lors de la distillation sèche du bois. Mais les premiers grands fours à carboniser le bois ne furent mis en activité qu'en l'année 1819, à Hausach, dans le duché de Bade; quelques années plus tard ils furent abandonnés, parce que les conditions de prix de l'acide acétique résultant de l'impôt sur l'alcool et l'emploi par l'industrie des couleurs de goudron de l'alcool méthylique trouvé par TAYLOR en 1842 dans le vinaigre de bois, emploi qui est surtout important en Allemagne, n'ont permis que dans ces derniers temps l'utilisation plus avantageuse des produits de la distillation.

avec des produits de la distillation sèche du bois ; cette vapeur se condense en partie sur les portions froides de la meule et il se produit alors une exsudation désignée sous le nom de *suée*. Pendant la suée, la meule court risque d'être endommagée, car à cette période il peut se former dans son intérieur des mélanges détonants d'hydrocarbures et d'air atmosphérique qui, par leur explosion, peuvent faire sauter certaines parties de la chemise et même la masse du bois. Par suite de la combustion d'une partie du bois, ou du retrait qu'éprouve la masse du bois sous l'influence de la diminution de volume produite par la dessiccation et la carbonisation, il se produit dans la meule des cavités qui doivent être comblées avec soin. Lorsque les vapeurs qui sortent du pied de la meule offrent une couleur plus claire, cela indique le commencement de la période de carbonisation. A ce moment, l'afflux de l'air doit être diminué ; dans ce but, la chemise, devenue poreuse, est de nouveau battue dans toutes les parties de la meule. Au bout de quatre jours environ, la majeure partie du bois est carbonisée. Le feu doit maintenant être conduit de manière à ce que la combustion se propage du dôme et du centre de la meule vers la périphérie de celle-ci. Cette dernière phase du travail constitue le *grand feu*, et le rendement en charbon est d'autant plus grand qu'elle s'effectue plus lentement. Pour que la combustion ait lieu comme il vient d'être dit, on ouvre à la surface de la meule une série de trous (les trous d'aérage), et lorsque ceux-ci laissent échapper une fumée claire et bleue, cela indique que la carbonisation est terminée ; alors on doit fermer les trous d'aérage ; on laisse ensuite refroidir la masse pendant 24 heures, en la maintenant couverte et ainsi protégée contre l'accès de l'air ; le poussier et la chemise sont alors enlevés et l'on projette ensuite sur la meule du poussier sec, afin qu'il se glisse entre les charbons et qu'il éteigne le feu. Après que la meule éteinte a été abandonnée à elle-même pendant 12 à 24 heures, on procède au *tirage du charbon*.

[Afin d'empêcher les courants d'air, on peut, comme l'a indiqué FOUCAULT, entourer les meules, à une distance de quelques décimètres, d'une cloison en planches que l'on monte et démonte à volonté ; cette cloison, qui offre la même forme que la meule, est ouverte inférieurement et pourvue latéralement d'une porte que l'on ferme avec un rideau en toile. Grâce à cette disposition, qui est usitée dans un grand nombre de localités, on augmente le rendement en charbon d'environ 6 p. 100.]

Carbonisation en tas. — La carbonisation du bois en *tas* est surtout en usage dans le sud de l'Allemagne, en Russie et en Suède. L'aire de carbonisation a la forme d'un rectangle, dont les côtés antérieurs et postérieurs sont plus petits que les deux autres. L'aire est un peu inclinée d'arrière en avant et les deux côtés longs sont limités par une série de pieux en bois fort, qui forment deux séries parallèles. Un tas est représenté en perspective par la figure 14 et en coupe verticale par la figure 15 ; *a a* sont les pieux avec les bardeaux, *h* est le revêtement de terre et *b* un espace ménagé au pied de la meule pour l'allumage de celle-ci (le *foyer*). A mesure que la combustion se propage d'avant en arrière, le charbon produit en avant est retiré.

Carbonisation en fours. — Les fours peuvent être considérés comme des meules à revêtement fixe et immobile. Le bois est introduit soit par l'ouverture *a* (fig. 16), soit par la porte *b* ; le canal d'allumage s'étend de la porte jusqu'au milieu de la

sole. A l'exception d'une portion de la porte et de l'ouverture *a*, tous les orifices sont fermés et on ne les ouvre qu'au moment de l'extraction du charbon. Lorsque

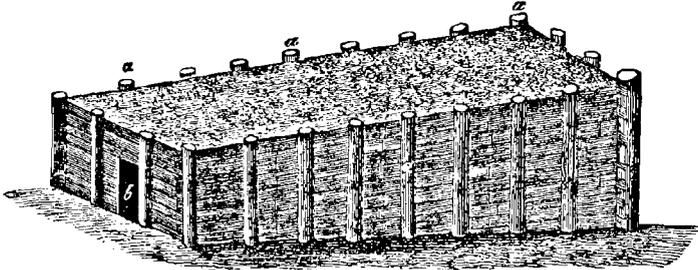


Fig. 14. — Carbonisation en tas.

le bois est suffisamment allumé, on bouche *a* et *b*. Les petites ouvertures qui se trouvent à la partie supérieure du four sont destinées à laisser sortir la fumée.

Dans le four représenté par la figure 17, les deux portes *a* et *b* servent pour l'introduction du bois; *b* sert aussi pour retirer le charbon; *c c* sont des ouvertures munies de registres; par le tuyau en fer *d*, on dirige les produits volatils dans un condensateur. Pendant la carbonisation, *a* et *b* sont fermés. Le goudron se rassemble en majeure partie sur la sole du four et il coule dans un réservoir. Au-dessous de la porte voûtée *b*, se trouve l'orifice externe du canal d'allumage.

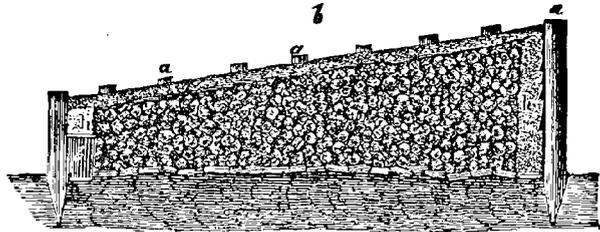


Fig. 15. — Carbonisation en tas.

Lorsque le but principal de la carbonisation du bois est l'*extraction du goudron*, on se sert avec avantage du procédé usité en Russie. D'après la description donnée par HESSEL (1861), on prend des troncs d'arbres résineux ou les souches des arbres morts, que l'on divise en bûches, avec lesquelles on construit la meule. L'aire de la meule (fig. 18) est en forme d'entonnoir et munie d'un trou en son milieu; toute sa surface est revêtue d'une couche d'argile et recouverte de bardeaux; le goudron coule sur cette surface, au centre de laquelle il se rassemble pour tomber ensuite par un tuyau dans un vase renfermé dans une cavité inférieure. Le bois résineux est disposé dans ces meules en 6 ou 8 couches verticales superposées, puis recouvert avec de la paille,

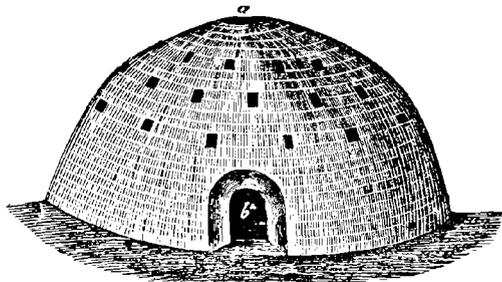


Fig. 16. — Four pour la carbonisation du bois.

du fourrage ou du fumier, et ensuite avec une couche de sable ou de terre. Lorsque la meule est construite, on allume le feu à sa base par 48 ou 60 ouvertures, et on bouche celles-ci avec du sable, dès que le feu s'est propagé de bas en haut dans la meule. L'opération dure de 3 à 4 semaines. Le rendement en charbon est extrêmement faible. On obtient ainsi avec 100 parties de bois résineux 17,6 parties de goudron et 23,3 parties de charbon.

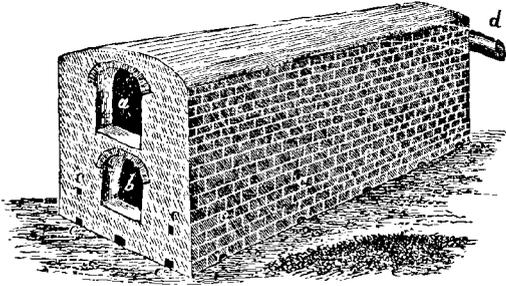


Fig. 17. — Four pour la carbonisation du bois.

[En Russie, où le bois ne coûte que la main-d'œuvre pour l'abattre, la production du goudron est une source de revenus importante; Kremenzuk fournit annuellement 25 à 30 000 barriques représentant une valeur de 2 millions et demi à 3 millions de

francs; Sztomur et Berdiczew en donnent à peu près autant.

Dans les landes de Bordeaux, on emploie sur une grande échelle pour la préparation du goudron la partie inférieure des sapins qui ont été ouverts pour récolter la résine. On se sert dans ce but de la méthode des meules. L'aire établie à une certaine hauteur au-dessus du sol est disposée exactement comme celle des meules

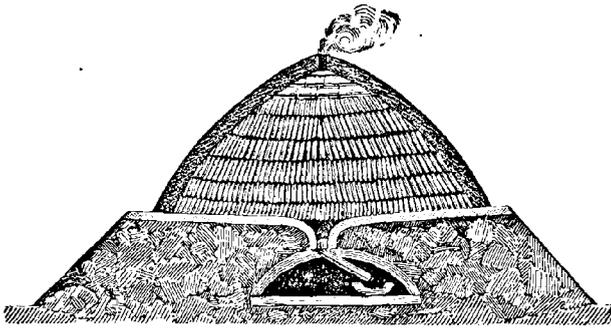


Fig. 18. — Meule russe pour la production du goudron.

russes, avec un tuyau muni d'un bouchon pour l'écoulement du goudron et un réservoir pour recevoir ce dernier. Le cœur de la meule est fait avec des bois placés verticalement et l'extérieur avec des pièces horizontales; le tout est recouvert d'une chemise en frasil.

Au bout de 60 à 70 heures, lorsque le goudron qui s'est rassemblé dans la concavité de la sole a acquis une teinte brune, on le fait écouler 3 ou 4 fois en 24 heures en débouchant le tuyau qui aboutit au réservoir. Lorsqu'il ne se produit plus de goudron, on active le feu pour hâter la carbonisation du bois. 7 500 kg. de bois fournissent 10 barriques de goudron de 150 kg. chacune, soit 20 p. 100 du bois, et 220 à 240 kg. de charbon de bonne qualité.]

Dans la Basse-Autriche (d'après THENIUS), le goudron de bois est aussi extrait d'une manière analogue par carbonisation en meules, et l'on se sert le plus ordinairement dans ce but du bois de pin noir, qui ne donne plus que peu de térébenthine. En Bohême, on emploie au contraire des bois riches en résine, notamment les souches, qui renferment beaucoup de ce dernier corps.

Depuis 1853, on emploie en Russie les chaudières à distillation en usage en Suède.

D'après HESSEL, une chaudière de ce genre A (fig. 19) est en tôle forte et d'une capacité d'environ 8 m³. On la charge par le trou d'homme *y*. On allume le feu en *a* et les gaz de la combustion en circulant dans les carneaux *b b...* entourent la chaudière et la chauffent. Pour porter rapidement le bois à distiller à la température de 100°, on introduit par le tube *e* dans la chaudière un courant de vapeur. Le goudron liquide qui se rassemble dans la chaudière coule par le tube *c* dans le récipient B, tandis que les vapeurs de goudron passent par *d* dans le réfrigérant B', où une partie se condense et revient en B par le tuyau *h*; le reste passe par *f* dans le serpentin C. Les *gaz combustibles*, qui, cependant, d'après l'analyse de F. FISCHER, n'ont qu'un faible pouvoir calorifique, sont ramenés sous la chaudière et brûlés. Indépendamment du goudron, on obtient aussi au commencement de la distillation de l'essence de térébenthine et du vinaigre de bois ou de l'esprit de bois. Lorsque

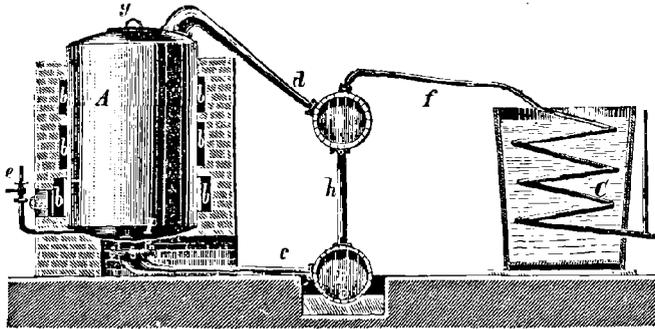


Fig. 19. — Appareil pour la distillation du bois.

la distillation est achevée, on refroidit rapidement le charbon, en injectant de la vapeur d'eau dans le cylindre, et on le retire par l'ouverture *a*. En Angleterre et en Allemagne, on emploie généralement des *cornues en fonte horizontales*. (Voy. Alcool méthylique et vinaigre de bois.)

[Les goudrons de bois fabriqués en Suède et en Norvège, en Russie, en Écosse et au Canada sont les plus estimés; celui que l'on prépare dans les landes de Bordeaux est de tout aussi bonne qualité, c'est pourquoi on a l'habitude, afin de le faire mieux accepter du consommateur, de l'emballer dans des tonneaux (appelés *gounes*) semblables à ceux que l'on emploie pour les produits du Nord et de même contenance. La marine emploie des quantités considérables de goudron de bois pour préserver de l'action de l'eau et rendre imperméable la coque des navires, des canots, etc., et pour enduire les voiles, les cordages et les mâts.]

FREY (1883) a fait des expériences sur les *changements de poids et de volume* des bois soumis à la *dessiccation* et à la *carbonisation* (voy. le tableau de la page 24).

Les expériences furent faites avec des cubes découpés dans des troncs de soixante-quinze à cent ans. Pour obtenir l'état *tout à fait sec*, on essaya d'abord de préparer le bois chimiquement sec; mais, comme cela ne réussit pas, on plaça les cubes au commencement de mai dans l'étuve de la fabrique de parquets de Sulgenbach, près Berne. Les résultats de cette dessiccation continuée pendant deux mois avec une température s'élevant graduellement, et qui monta dans les quatorze derniers jours

ESPÈCES DE BOIS	VERT	SÈCHÉ A L'AIR	DESSÈCHÉ		TOUT A FAIT SEC		CARBO- NISÉ		RÉTRACTION CENTÉSIMALE								
	POIDS SPÉCIFIQUE	POIDS SPÉCIFIQUE	POIDS SPÉCIFIQUE	PERTE DE POIDS POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	PERTE DE POIDS POUR 100	POIDS SPÉCIFIQUE	PERTE DE POIDS POUR 100	DESSÈCHÉ			TOUT A FAIT SEC			CARBONISÉ		
									AXIALE	RADIALE	TOTALE	AXIALE	RADIALE	TOTALE	AXIALE	RADIALE	TOTALE
Chêne	1,0745	0,9852	0,804	29,1	0,766	38,2	0,387	76,7	0,03,1	6,1	0,26,8	13,3	6	17	35,2		
Frêne	0,8785	0,8304	0,771	19,6	0,646	29,1	0,371	77,9	0,04,3	8,4	0,08,6	16,5	7	25	47,7		
Hêtre	1,0288	0,8160	0,747	33,5	0,700	41,7	0,319	82,3	0,04,3	8,4	0,07,5	14,4	6	22	43,1		
Sapin	0,8734	0,7828	0,678	27,6	0,662	37,7	0,351	80,1	0,03,4	6,7	0,26,9	13,5	9	26,5	50,8		
Orme	0,9166	0,7502	0,635	35,5	0,595	42,6	0,284	81,9	0,03,4	7,0	0,15,9	11,5	9	20	41,4		
If	0,9030	0,7106	0,696	24,6	0,642	35,3	0,262	76,2	0,01,1	2,1	0,54,3	8,9	10,5	8	19,6		
Érable	0,9210	0,7044	0,637	33,1	0,604	40,3	0,247	81,4	0,01,7	3,4	0,04,5	8,9	8,5	13	30,7		
Peuplier	0,8809	0,6398	0,515	46,1	0,463	54	0,179	86,3	0,43,8	7,8	0,36,1	12,1	7	15	32,8		
Mélèze	0,7633	0,6112	0,607	27,3	0,560	34,3	0,238	77,1	0,23,4	6,9	0,45,2	10,5	8,5	10,5	26,7		
Pin cultivé	0,8041	0,5878	0,529	37,3	0,510	43,8	0,214	81	0,02,3	4,6	0,45,7	11,4	10	11	28,7		
Tilleul	0,7690	0,5810	0,505	41,6	0,484	47,7	0,240	84,1	0,05,7	11,1	0,18,8	16,9	8	25,5	48,9		
Pin sauvage	0,5266	0,4931	0,487	13,1	0,457	23,1	0,193	3,3	0,03,1	6,1	0,35,7	11,3	9	10,5	27,1		

jusqu'à 100°, furent déterminés sur place par des mesures et des pesées. Pour la *carbonisation*, on se servit de l'appareil de la poudrerie de Worblafen. Les cubes furent carbonisés dans des cornues et mesurés et pesés sur place après carbonisation et refroidissement complet.

SENF (1885) a déterminé, à l'aide d'une cornue en fonte de 60 cm. de longueur et de 20 cm. de diamètre, le *rendement des différents bois à la distillation sèche*. Tous les bois employés étaient séchés à l'air. Pour connaître les rendements fournis par une distillation rapide, la cornue ne fut chauffée qu'après avoir été chargée et fermée, et pendant la distillation on entretint un petit feu, ou bien au contraire le bois fut introduit dans la cornue chauffée au rouge et celle-ci, ayant été fermée rapidement, fut chauffée vigoureusement avec 4 à 6 kg. de bois; l'opération conduite lentement dura six heures environ, tandis que la distillation rapide n'exigea à peu près que trois heures. La distillation terminée, la cornue resta fermée jusqu'à complet refroidissement. Immédiatement après son ouverture, le charbon resté comme résidu fut pesé et son augmentation de poids déterminée après un séjour dans l'air d'un appartement ordinaire. Le goudron et le vinaigre brut formant le distillatum furent isolés à l'aide d'un entonnoir à séparation. La quantité des gaz est représentée par la perte. Comme il était inutile de déterminer la quantité de l'esprit de bois formé, celle-ci, comme on le sait, correspondant généralement à celle de l'acide acétique, les résultats des expériences sont rangés d'après le rendement en acide acétique de la distillation lente. 100 kg. de bois séché à l'air ont donné, distillés lentement (*l*) ou rapidement (*r*), les nombres inscrits dans le tableau de la page suivante.

Les rendements en vinaigre brut, goudron et charbon ne diffèrent donc pas beaucoup avec les différents bois, mais il n'en est pas de même de la teneur centésimale

en acide du vinaigre brut et par suite de la quantité d'acide anhydre que l'on peut retirer. Les bois à feuilles larges donnent de plus grands rendements que les bois à feuilles aciculaires, le bois de tronc plus que le bois de branches, le bois plus que l'écorce, le bois sain plus que le bois malade. Lorsque la distillation est rapide; il se produit plus de gaz, ce qui diminue le rendement en distillatum et en charbon; en outre, le distillatum contient moins d'acide et le charbon est plus hygroscopique. (Voy. Alcool méthylique et vinaigre de bois.)

ESPÈCES DE BOIS	DISTILLATUM TOTAL		GOURRON		VINAIGRE BRUT		ACIDE ANHYDRE		CHARBON		Gaz non condensés
	Kg.	Kg.	Kg.	P. 100	Kg.	P. 100	Kg.	P. 100	Augmentation de poids		
									Total	Gaz non condensés	
Carpinus betulus L., tronc...	l	52,40	4,75	47,65	13,50	6,43	25,37	6,09	22,23		
	r	48,52	5,55	42,97	12,18	5,23	20,47	10,03	31,01		
Rhamnus frangula L., branches décortiquées.....	l	52,79	7,58	45,21	13,38	6,05	26,50	5,09	20,71		
	r	45,38	5,15	40,23	11,16	4,49	22,53	6,85	32,09		
Alnus glutinosa Gärtn., tronc décortiqué.....	l	50,53	6,39	44,14	13,08	5,77	31,56	6,29	17,91		
	r	47,70	7,00	40,70	10,14	4,13	21,11	9,52	31,13		
Betula alba L., tronc.....	l	51,05	5,46	45,59	12,36	5,63	29,24	1,29	19,71		
	r	42,98	3,24	39,74	11,16	4,43	21,46	7,37	35,56		
Sorbus aucuparia L., tronc....	l	51,54	7,43	44,11	12,60	5,50	27,84	4,62	20,62		
	r	46,40	6,41	39,99	10,41	4,16	20,20	5,72	33,40		
Fagus sylvatica L., tronc.....	l	51,65	5,85	45,80	11,37	5,21	26,69	4,61	21,66		
	r	44,35	4,90	39,45	9,78	3,86	21,90	8,45	33,75		
Fagus sylvatica L., branches..	l	49,89	4,81	45,08	11,40	5,14	26,19	5,95	23,92		
	r	43,14	2,90	40,24	10,89	4,38	21,30	8,99	35,56		
Populus tremula L., tronc....	l	47,44	6,90	40,54	12,57	5,10	25,47	"	27,09		
	r	46,36	6,91	39,45	11,04	4,36	21,33	"	32,31		
Quercus robur L., tronc.....	l	48,15	3,70	44,45	9,18	4,08	34,68	4,67	17,17		
	r	45,24	3,20	42,04	8,19	3,44	27,73	6,36	27,03		
Pinus larix L., tronc.....	l	51,61	9,30	42,31	6,36	2,69	26,74	8,08	21,65		
	r	43,77	5,58	38,19	5,40	2,06	24,06	8,72	32,17		
Pinus abies L., tronc.....	l	46,92	5,93	40,99	5,61	2,30	34,30	4,82	18,78		
	r	46,35	6,20	40,15	4,44	1,78	24,24	9,63	29,41		
Pinus abies L., branches.....	l	46,34	8,13	38,21	5,82	2,22	25,55	9,33	28,11		
	r	43,85	5,44	38,41	4,20	1,61	23,35	9,93	32,80		
Pinus abies L., écorce.....	l	40,53	6,99	33,54	3,31	1,12	30,24	"	29,23		
	r	37,80	5,36	32,44	2,64	0,86	31,59	"	30,61		

TOURBE

Origine de la tourbe. — La tourbe est le produit de la décomposition de plantes d'espèces très différentes; dans beaucoup de cas, ce produit est mélangé avec des matières minérales (sable, argile, chaux, pyrite et oxyde de fer, etc.). Les dépôts de tourbe se sont surtout formés dans les lieux où règne une température modérée

et dans lesquels se trouve de l'eau stagnante qui, pendant la majeure partie de l'année, empêche l'air d'arriver au contact de la tourbe.

[En Europe, les principales tourbières se trouvent en Écosse, en Irlande, en Hollande, dans la Westphalie, le Hanovre, le Schleswig-Holstein, la Poméranie, le Brandebourg, la Bavière, la Prusse et la Silésie, dans la Basse-Autriche, la Suisse et la Russie. La France renferme également des gisements de tourbe, dont les plus importants sont situés dans les départements de la Somme, de l'Oise, du Pas-de-Calais, de la Loire-Inférieure et de l'Isère.]

Différentes variétés de tourbes. — On distingue la *tourbe de mousses*, la *tourbe de bruyères*, la *tourbe de roseaux*, la *tourbe d'herbe*, la *tourbe de bois*. Suivant le degré de sa décomposition et la profondeur des couches d'où elle provient, on désigne la tourbe sous les noms de *tourbe amorphe*, de *tourbe piciforme*, lorsque, dans les couches inférieures, la décomposition des plantes a détruit complètement leur structure, de façon que la surface de section de la tourbe soit brillante; on lui donne le nom de *tourbe fibreuse*, de *tourbe des marais* ou de *tourbe de mousse*, lorsque la structure des restes végétaux est encore nettement reconnaissable; la masse est alors formée d'un tissu lâche, feutré, de couleur plus claire et dont le poids spécifique est plus faible que celui de la tourbe piciforme; cette espèce de tourbe se rencontre surtout dans les couches supérieures du dépôt.

Pour donner à la tourbe une plus grande compacité, on lui fait quelquefois subir une compression dans des machines construites exprès et elle est alors appelée *tourbe pressée*.

Composition de la tourbe. — La *teneur en eau* de la tourbe fraîche est très élevée, celle de la tourbe séchée à l'air est généralement de 13 à 20 p. 100; la *teneur en cendre* varie de 2 à 20 p. 100; la tourbe avec une teneur plus élevée en cendre ne couvre plus les frais de son extraction. Les analyses suivantes montrent la composition de la tourbe :

ANALYSES DE TOURBE SÈCHE	CARBONE	HYDROGÈNE	OXYGÈNE	AZOTE	CENDRE	OBSERVATEURS
Tourbe compacte de Brême.	57,84	5,85	32,76	0,95	2,60	} Brenninger.
— <i>id.</i>	57,03	5,56	34,15	1,67	1,57	
— de Grünwald.....	49,88	6,56	42,42	1,16	3,72	
— du Harz.....	50,86	5,80	42,70	0,77	0,57	} Websky.
— <i>id.</i>	62,54	6,81	29,24	1,41	1,09	
— de Linum.....	59,47	6,52	31,51	2,51	18,53	
— de Hündsmühl.....	59,70	5,70	33,04	1,66	2,92	} R. Wagner. Pertersen. Fischer.
— pressée, de Bavière.	55,60	5,87	32,70	0,85	4,98	
— de Bade.....	50,30	5,60	32,56	2,62	9,21	
— pressée, de Gifhorn.	56,02	5,57	34,60	1,11	2,70	

Le dernier échantillon a donné une *puissance calorifique* de 5430 calories (rapportée à l'eau liquide), tandis qu'avec la formule de Dulong on n'avait obtenu que 4953 calories.

Usages de la tourbe. — La tourbe, telle qu'on l'extrait ordinairement, est un

combustible de peu de valeur, parce que, relativement à son pouvoir calorifique, elle occupe un très grand espace. Toutefois, cet inconvénient est beaucoup amoindri par la compression, mais alors le prix de la tourbe est augmenté de telle sorte que celle-ci ne peut guère être employée que dans les régions où elle est extraite. Le *charbon de tourbe*, préparé par carbonisation en vase clos, n'a également été l'objet que d'applications assez restreintes, parce qu'il est trop mou ¹. [La tourbe peut être également *gazéifiée* au gazogène, soit seule, soit mélangée avec des combustibles inférieurs; l'appareil construit dans ce but par LENCACHEZ (*gazogène distillateur*) permet de recueillir en même temps les produits ammoniacaux, qui sont ensuite traités pour *ammoniaque*.] La distillation sèche de la tourbe, en vue de l'extraction de la *paraffine* et de l'*huile solaire*, n'est plus guère avantageuse, à cause de la diminution de prix de ces matières.

[La tourbe qui forme la couche la plus superficielle des tourbières s'émiette en général facilement et jouit de propriétés absorbantes considérables qui la font employer, après pulvérisation, pour désinfecter les fosses d'aisance ou comme litière dans les écuries et les étables; on s'en est également servi pendant quelque temps pour les pansements antiseptiques et on est parvenu, d'après les indications de Redon, à confectionner avec cette même tourbe, pour ce dernier usage, une ouate souple, élastique et douée d'un grand pouvoir absorbant; enfin, on prépare maintenant, sous le nom de *béraudine*, une matière textile avec laquelle on fait des matelas, des étoffes, des tapis et des couvertures, qui sont très appréciés à cause de leur faculté d'absorption.] La tourbe fibreuse est aussi quelquefois employée pour fabriquer du carton.

CHARBONS MINÉRAUX

LIGNITE

Lignite. — Le *lignite* est, comme la tourbe, du bois altéré par pourriture humide, mais avec cette différence que la décomposition est poussée beaucoup plus loin pour la lignite que pour la tourbe.

[Les gisements de lignite les plus importants se trouvent en Allemagne (Bavière, Alsace, Hesse, Brunswick, Posen, etc.), en Autriche-Hongrie (Styrie, Carinthie, Croatie, Moravie, Galicie, etc.), en Suisse et aux États-Unis; l'Irlande et la France renferment également des dépôts de lignite, mais d'une importance beaucoup moindre; les couches que l'on trouve en France, entre Aix et Toulon et aux environs de Soissons, méritent toutefois d'être mentionnées.]

Si l'on tient seulement compte des propriétés, il est difficile d'établir une limite entre le lignite et la houille; il n'y a que les caractères géologiques et paléontologiques du gisement qui puissent servir de guide pour la détermination d'une espèce de charbon fossile. Sous ce rapport, on peut dire, d'une manière générale, que tout charbon fossile qui est plus récent que la craie et qui se rencontre dans les forma-

¹. [La carbonisation peut être effectuée dans des fours KNAB, chauffés au moyen d'un gazogène et munis de récupérateurs; on refroidit les gaz et les vapeurs dégagés dans des condenseurs semblables à ceux des usines à gaz, de façon à recueillir le goudron et les eaux ammoniacales.]

tions supérieures à celle-ci peut être nommé lignite, et que tout charbon qui se trouve dans des terrains plus anciens que la craie doit être désigné sous le nom de houille.

Comme la richesse en azote des houilles est beaucoup plus grande que celle des lignites, ces derniers donnent, lorsqu'on les chauffe dans un tube, des vapeurs à réaction acide, à cause de la présence de l'acide acétique qui est l'élément prédominant, tandis que la houille, traitée de la même manière, fournit des vapeurs dans lesquelles prédominent l'ammoniaque et les bases ammoniacales (aniline, lépidine, etc.) et qui ont, pour cette raison, une réaction ammoniacale; la houille chauffée avec une lessive de potasse laisse le liquide incolore, le lignite le colore généralement en brun, parce qu'il donne naissance à de l'humate de potassium (et peut-être aussi à du phlobaphène). En outre, lorsqu'on fait agir des alcalis caustiques en fusion sur le lignite, il se forme de la pyrocatechine. Mais tous les essais de ce genre ne donnent pas de résultats satisfaisants; nous ne savons encore rien sur la constitution des charbons fossiles.

D'après les différences que l'on observe dans le degré de décomposition, on distingue plusieurs variétés de lignite : 1^o le *lignite fibreux* brun clair (bois fossile ou bitumineux), qui a l'aspect du bois et dans lequel il est souvent aisé de reconnaître d'une manière évidente des fragments de troncs, de branches et de racines; 2^o le *lignite commun*, qui forme des masses noires, à cassure conchoïdale et offrant à peine intérieurement ou pas du tout la structure du bois; lorsque la cassure est brillante, il porte le nom de *jayet* ou *jais* ¹; 3^o le *lignite terreux* est une masse terreuse brune composée de restes de plantes complètement décomposées; il est souvent employé comme matière colorante sous le nom d'*ombre* de Cologne.

Les analyses consignées dans le tableau suivant peuvent être données comme exemple de la composition des lignites.

LIGNITE DE	CARBONE	HYDROGÈNE	OXYGÈNE	AZOTE	SOUFRE	EAU	CENDRE	OBSERVATEURS
Uslar.....	30,04	2,10	14,80	0,76	1,12	50,12	1,06	F. Fischer.
Hangelsberg, près Berlin....	31,71	2,09	10,05	0,62	0,60	49,89	4,04	
Webau.....	61,38	6,03	13,41	0,50	0,37	—	8,31	
Bauersberg, lignite clair....	60,44	5,30	22,01	traces	0,86	10,74	0,65	
Antostolln (Bavière).....	34,80	3,00	20,70	2,40	3,80	22,40	12,90	Klinger et Reichardt.
Roth —	39,10	1,75	8,25	0,90	6,50	23,50	19,00	
Bauersberg —	34,10	2,74	15,41	traces	1,91	15,44	30,44	
Balkenstein — , lignite commun.....	75,10	4,30	18,80	—	—	2,70	1,10	
Hillenber (Bavière), lignite commun....	74,00	3,35	17,75	—	1,10	1,80	2,00	
Antostolln (Bavière), lignite commun.....	72,45	3,80	13,73	—	1,50	3,00	5,55	

1. Le beau lignite noir foncé se rencontre près de Whitby et dans le Cleveland en Angleterre, ainsi qu'en France dans les départements de l'Aude et des Hautes-Alpes.

La composition des lignites, et par suite aussi leur puissance calorifique, est, d'après ces analyses, extrêmement variable.

HOUILLE ET ANTHRACITE

Principaux gisements houillers. — La houille s'est produite aux dépens de lycopodiacées, d'équisétacées, de fougères et d'autres cryptogames. Elle se rencontre principalement dans la formation géologique désignée sous le nom de terrain houiller. Les gisements de houille les plus importants sont : *Empire d'Allemagne* : le bassin de la Saar, qui s'étend de Forbach jusqu'à Kreuznach; le bassin d'Aix-la-Chapelle et de Westphalie ou de la Rhur près Essen, Bochum et Ibbenbüren; le petit bassin du district de Mersebourg (Wettin et Löbejün); le bassin de Silésie, qui s'étend vers la Galicie et Cracovie; en Saxe, les dépôts de houille près de Zwickau et de Dresde, ainsi que les petits bancs de Flöha et de Würschnitz; dans la province bavaroise d'Oberfranken, le district carbonifère de Stockheim. — En *Autriche-Hongrie*, les bassins houillers les plus importants sont ceux de Brandau, de Pilsen et de Schlan (Bohème méridionale), de Fünfkirchen et de Steindorf (Hongrie), de Drenkowa et de Reschitza (Banat et Frontières militaires). — La *France* a des bassins houillers très importants. Les principaux sont : le bassin de Valenciennes, qui s'étend entre Quiévrain et Douai (Fresne-Midi, Vicoigne, Anzin, Douchy, Aniche, Azincourt); le bassin du Pas-de-Calais, qui comprend l'Escarpelle, Courrières, Lens, Bully-Gruai, Nœux, etc.; le bassin de la Loire (St-Étienne et Rive de Gier); le bassin de Blanzay et du Creuzot (Saône-et-Loire); les bassins de l'Aveyron (Aubin et Decazeville); le bassin d'Alais (Gard), etc. — La *Belgique* est richement pourvue de houille; les districts houillers occupent environ $1/30$ de la surface totale du pays; les bassins les plus importants sont ceux de Liège, de Charleroi, de Namur et de Mons. — Dans la *Grande-Bretagne*, les principaux gisements se trouvent en Ecosse, dans le Northumberland (Newcastle), le Lancashire, le Pays de Galles et le Cumberland. — La production de l'Espagne, de l'Italie, de la Russie et de la Suède est peu importante. — *Amérique* : Parmi les gisements américains, ceux des États-Unis sont surtout importants; on distingue le bassin des Apalaches qui s'étend du nord de la Pensylvanie dans la direction Sud-Ouest, jusqu'au milieu de l'Alabama, le bassin de l'Illinois qui forme une ellipse, dont les axes s'étendent d'Iowa jusqu'au Kentucky et de Saint-Louis jusque dans le voisinage d'Indianapolis, et le système carbonifère de l'Ouest qui commence au delà du Mississipi et couvre l'Ouest de l'Iowa, une partie du Nebraska, traverse le territoire Indien et s'étend jusqu'au milieu du Texas.

Composition des houilles. — Les analyses suivantes (p. 30) peuvent donner une idée de la composition des houilles.

On voit d'après ces analyses que la valeur des houilles est extrêmement variable et que par suite elle doit être fréquemment déterminée (voy. p. 12).

Anthracite. — L'anthracite est une variété de houille dans laquelle la transformation des principes organiques est arrivée à peu près à sa phase extrême. Elle se rencontre dans les terrains de transition en France, dans l'Anjou, le Maine, le Forez, la Savoie et le Dauphiné, en Allemagne, en Angleterre, dans l'Amérique du

ORIGINE DES HOUILLES		CARBONE	HYDROGENE	AZOTE	OXYGENE	SOUFRE	CENDRE	EAU	OBSERVATEURS
Charbons de la Rhur	Sälzer et Neuack, I.....	79,63	4,08	1,22	4,43	0,88	6,76	3,00	F. Fischer.
	Hansa.....	80,18	5,29	0,61	8,10	0,52	4,22	1,08	
	Germania.....	80,91	3,11	0,91	7,14	0,51	7,42	—	
	Unser Fritz I.....	76,36	4,39	1,69	8,15	1,42	8,05	—	
	— II.....	83,15	4,84	1,32	8,74	0,42	1,53	—	—
Charbon de la Saar, Duttweiler.	83,63	5,19	0,60	9,06	—	1,52	—		
Deister.....	67,41	4,37	1,36	8,28	2,34	16,24	—	Fischer.	
Silsie.	Königshütte, tout-venant..	60,27	3,27	0,68	10,72	1,22	20,83	4,23	Schwackæfer.
	— gaillette.....	73,36	4,32	1,10	10,22	0,41	5,44	5,56	
	Paulusgrube —.....	75,39	4,27	0,97	11,77	0,52	3,12	4,48	
Ba- vière.	Morgenroth —.....	69,28	3,83	1,05	13,18	0,60	3,93	8,73	Schafhæutel.
	Waldenburg —.....	75,28	4,27	0,93	8,98	0,90	8,39	2,15	
	Eschelbach.....	82,04	4,34	2,32	11,30	1,60	8,32	—	
	Miesbach.....	73,06	4,90	1,76	20,32	5,36	1,08	—	Schafhæutel.
	—.....	72,77	6,38	1,41	20,92	4,44	1,12	—	
Ronchamp.....	73,10	3,75	1,00	4,87	—	16,19	1,09	Scheurer-Kestner.	
—.....	89,09	5,09	1,30	3,49	1,03	—	—		
Blanzy, Montceau.....	66,60	4,43	—	13,72	—	10,28	4,97	Scheurer-Kestner.	
Blanzy, anthracitique.....	67,04	3,61	—	6,39	—	20,91	2,01		
Creusot.....	89,38	3,46	—	3,74	—	3,63	1,79		

Nord et en Chine. L'antracite est un charbon noir foncé qui, par suite de sa faible teneur en hydrogène, brûle avec une flamme courte, très peu éclairante, et ne se ramollit pas au feu.

Les analyses suivantes peuvent être données comme exemples de la composition des anthracites :

ORIGINE DES ANTHRACITES		CARBONE	HYDROGENE	AZOTE	OXYGENE	SOUFRE	CENDRE	EAU	OBSERVATEURS
Piesberg	Tout-venant.....	75,41	1,51	0,42	1,82	4,14	16,70	—	F. Fischer.
	près Gaillette, molle.....	86,92	1,83	—	1,66	2,08	3,73	3,87	
Osna- brück	— dure.....	84,95	1,90	—	0,59	3,72	5,40	3,44	Kämper.
	Tout-venant.....	71,65	1,56	—	0,93	6,09	16,32	3,45	
Pays de Galles	Ponticæ.....	91,16	3,11	0,91	2,74	0,86	1,12	—	Lecornu.
	Timber Fløtz.....	93,00	3,08	0,54	1,67	0,68	1,03	—	
France	Jones et C ^o	91,44	3,46	0,21	2,58	0,79	1,52	—	Jacquelain.
	Sablé (Sarthe).....	87,22	2,49	2,31	1,08	—	6,90	—	
	Isère (Vizille).....	94,09	1,83	2,85	—	—	1,90	—	
	—.....	94,00	1,44	0,58	—	—	4,00	—	

Les analyses suivantes se rapportent à des charbons westphaliens dits *Esskohlen*, comparés avec le *Nixon's Steam Navigation coal*, qui est employé dans les

marines allemande et anglaise comme charbon normal pour les déterminations relatives aux rendements des vaisseaux et des machines :

	CENDRE	SOUFRE	SANS EAU NI CENDRE			
			C	H	O + Az	Rendement en coke exempt de cendr.
Nixon's Steam Navigation coal.....	2,78	0,10	92,71	4,26	3,03	90,3
Mine Ringeltaube, près Annen, couche II.	1,56	0,18	91,14	4,87	3,99	85,0
Mine Ringeltaube, couche III.....	1,54	0,24	90,57	4,46	4,97	88,2
Mine Bickefeld.....	3,94	1,45	91,99	4,27	3,74	86,4

Cannel-coal, boghead, etc. — Sous le nom de *cannel-coal*, on désigne un charbon qui, allumé à une flamme, brûle comme une bougie; à cause de sa grande teneur en hydrogène, il fournit un rendement élevé en gaz. Il a généralement une structure dense, homogène et une cassure conchoïdale. La *stellarite* projette des étincelles en brûlant. Le *charbon de boghead (boghead-coal)* est une variété de cannel-coal, qui se rencontre surtout à Torbane-Hill, près Bathgate (Edimbourg) et qui est employée principalement comme charbon à gaz. Voici les analyses de quelques-uns de ces charbons :

	CARBONE	HYDROGÈNE	OXYGÈNE	AZOTE	SOUFRE	CENDRE
Charbon de boghead écossais.	61,04	9,22	4,40	0,77	3,25	24,23
Cannel-coal.....	68,13	6,49	2,99	2,27	2,47	12,13
Torbanite.....	66,00	8,58	5,83	0,55	0,70	21,18
Stellarite.....	80,96	10,15	0,68	5,58	—	8,21

Comme on pouvait s'y attendre, d'après les grandes différences que les charbons minéraux présentent dans leurs propriétés et leur composition, ces combustibles se comportent très différemment sous l'influence de l'air. Quelques-uns s'échauffent rapidement et ont de la tendance à s'enflammer spontanément, d'autres perdent dans une proportion plus ou moins grande de leur puissance calorifique, tandis qu'il en est d'autres qui ne se modifient que très peu au contact de l'air et n'offrent aucune tendance à l'*inflammation spontanée*. Tout charbon qui doit être mis en dépôt, ou embarqué, devrait par suite être préalablement analysé, afin de savoir s'il dégage facilement des gaz ou s'il absorbe de l'oxygène.

Classification des houilles. — D'après le rendement en coke (p. 9), HULT (1873) distingue les espèces suivantes de houilles :

	Rendement en coke.
1. Houilles maigres riches en gaz.....	52,6 — 55,5 p. 100
2. Houilles demi-grasses (jeunes) riches en gaz.....	55,5 — 60,0 —
3. Charbons à gaz gras.....	60,0 — 66,6 —
4. Houilles grasses.....	66,6 — 84,6 —
5. Houilles demi-grasses (anciennes) pauvres en gaz..	84,6 — 90,0 —
6. Charbon anthracitique maigre.....	plus de 90,0 —

En se basant sur la longueur de la flamme lors de la combustion, sur la composition élémentaire et sur la quantité et l'aspect du résidu ou coke obtenu par chauffage à l'abri du contact de l'air, on peut, d'après GRUNER (1874), diviser les houilles en six types ou classes, l'anthracite comprise :

NOMS DES TYPES OU CLASSES	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE			RENDE- MENT EN COKE	ASPECT DU COKE
	C	H	O + Az		
1. Houilles sèches à longue flamme.....	75 à 80	5,5 à 4,5	19,5 à 15	50 à 60	Pulvérulent ou tout au plus fritté.
2. Houilles grasses à longue flamme ou charbons à gaz.	80 à 85	5,8 à 5	14,2 à 10	60 à 68	Fondu, mais très fendillé.
3. Houilles grasses proprement dites ou charbons de forge.....	84 à 89	5 à 5,5	11 à 5,5	68 à 74	Fondu, moyennement compact.
4. Houilles grasses à courte flamme ou charbons à coke.....	88 à 91	5,5 à 4,5	6,5 à 5,5	74 à 82	Fondu, très compact, peu fendillé.
5. Houilles maigres ou anthraciteuses, à courte flamme.....	90 à 93	4,5 à 4	5,5 à 3,5	82 à 90	Fritté ou pulvérulent.
6. Anthracite.....	93 à 95	2 à 4	3	plus de 90	Pulvérulent.

Cette classification, qui correspond aussi à l'âge géologique des houilles, a été presque généralement adoptée.

Statistique. — Dans les pays houillers les plus importants, la production de la houille et du lignite s'est élevée en millions de tonnes (de 1 000 kg.) aux chiffres suivants :

	HOUILLE						LIGNITE			
	1850	1860	1870	1880	1890	1895	1860	1880	1890	1895
Allemagne.....	5	14	26	47	70	80	5	12	19	25
Autriche.....	1	2	4	6	9	10	2	9	15	18
Belgique.....	6	10	14	17	20	19	—	—	—	—
France.....	4	8	13	19	25	28	—	—	—	1/2
Russie.....	—	—	1	3	6	8	—	—	—	—
Grande-Bretagne.....	46	86	112	149	184	192	—	—	—	—
États-Unis de l'Amérique..	6	15	36	—	140	172	—	—	—	1

En présence de l'énorme augmentation de la production de la houille, la question de l'épuisement des provisions de ce combustible encore renfermées dans le sein de

la terre peut bien être posée. Les évaluations faites à ce sujet sont groupées dans le tableau suivant :

	PROVISIONS DE HOUILLE EN MILLIONS DE TONNES		ÉPUISEMENT PROBABLE EN ANNÉES
	jusqu'à 1000 m. de profondeur.	au delà de 1000 m. de profondeur.	
Bassin de la Rhur.....	18 121	11 888	900
Bassin de la Saar.....	12 134	6 575	800
Aix-la-Chapelle.....	1 071	116	800
Haute-Silésie.....	43 847	—	700
Basse-Silésie.....	909	26	250
Saxe.....	400	—	100
Autriche.....	17 000		500
France.....	24 000		500
Belgique.....	15 000		700
Grande-Bretagne.....	145 000		200 à 600
Amérique du Nord.....	680 000		650

Bien que, d'après ces chiffres, il existe encore d'énormes provisions de houille, il ne faut pas cependant oublier que les provisions des États civilisés actuels seront épuisées en 200 à 800 ans. Il n'est pas besoin de démontrer qu'il est impossible même de maintenir la civilisation actuelle et à plus forte raison de l'augmenter, si on ne crée pas un succédané de cette provision d'énergie ¹. Dans tous les cas, nous avons de nombreux motifs pour être plus économes de nos charbons qu'actuellement cela n'a lieu le plus souvent.

GRAPHITE OU PLOMBAGINE ²

[Le *graphite* ou *plombagine* se rencontre dans les gneiss, les micaschistes, les granites et les calcaires saccharoïdes des terrains primitifs. Des gisements de graphite existent en Allemagne et en Autriche, à Passau, à Schwarzbach et à Mugrau, par exemple. La Russie possède en Sibérie d'importantes mines de graphite, qui se trouvent à Jéniséï et dans les monts Batougal et Ourals. L'île de Ceylan fournit aussi d'excellent graphite. On en trouve également des gisements dans l'Amérique du Nord, dans le Natal et à la Nouvelle Zélande. En France, on n'exploite qu'un seul gisement de plombagine situé à Chardonnet (Hautes-Alpes) et d'ailleurs d'une très faible importance.

Propriétés, composition et usages du graphite. — Le graphite cristallise en tables hexagonales, il est gris noirâtre, il a un éclat métallique, il est doux et

1. Une meilleure utilisation des forces hydrauliques, le flux et le reflux ou le vent sont loin d'être suffisants pour cela, mais on pourrait songer à utiliser la chaleur solaire dans les pays tropicaux. (Voy. *Zeitschr. für angewandte Chemie*, 1897, p. 481.)

2. Nous plaçons ici, à la suite des charbons fossiles, le graphite ou plombagine, autre variété naturelle de carbone, qui, bien que n'étant pas employée comme combustible, offre cependant de l'intérêt au point de vue de ses applications industrielles.

onctueux au toucher, il tache les doigts et laisse sur le papier des traces d'un gris de plomb; sa densité varie de 2,11 à 2,33. Il contient toujours une quantité plus ou moins grande de matières étrangères, comme le montrent les analyses suivantes :

	GRAPHITE DE				
	Passau.	Mugrau.	Coylan.	Schwarzbach.	L'Oural.
Densité.....	2,3032	2,1197	2,3501	2,1759	2,1759
Éléments volatils.....	7,30	4,10	0,10	1,05	0,71
Carbone.....	81,28	91,05	74,4	88,05	94,03
Cendres.....	11,62	4,85	15,30	10,90	5,25

Pour purifier le graphite, on broie d'abord grossièrement la matière brute et l'on en sépare les impuretés telles que la gangue, etc.; on la réduit ensuite en une poudre fine que l'on soumet à la lévigation; le graphite plus léger se sépare ainsi des produits minéraux étrangers qu'il peut encore contenir. Si l'on veut obtenir du graphite parfaitement pur, on mélange la poudre ainsi obtenue d'abord avec 1/16 ou 1/20 de son poids de chlorate de potassium et ensuite avec le double de son poids d'acide sulfurique d'une densité de 1,8; on chauffe dans un vase en fer à une température modérée, jusqu'à ce que les vapeurs de gaz chloreux cessent de se dégager, on laisse refroidir, on jette la masse dans l'eau, on la lave par décantation, puis on la dessèche et on la porte au rouge; elle se boursoufle beaucoup et se réduit en une poudre extrêmement fine. Il suffit alors de traiter le résidu par l'eau: la poudre légère de graphite flotte à la surface, tandis que les impuretés tombent au fond.

Le graphite est surtout employé pour la fabrication des crayons de mine de plomb, d'après le procédé imaginé par CONTRÉ. Mélangé avec de l'argile, il sert pour fabriquer des creusets; dans ce but, le mélange bien homogène et uniformément humide de graphite en poudre et d'argile est façonné en blocs; on abandonne ces blocs pendant quelque temps pour augmenter leur plasticité, puis on leur donne la forme de creusets, soit sur un tour à potier, soit à l'aide d'une machine spéciale; les creusets sont ensuite desséchés et cuits dans un four à porcelaine. La plombagine, réduite en poudre fine délayée avec de l'eau, est appliquée sur le fer, la tôle ou la fonte des poêles et des fourneaux, afin de les préserver de la rouille et leur donner une couleur agréable à l'œil. Mélangé avec un corps gras, le graphite est employé pour la lubrification des pièces frottantes. Il sert aussi dans la galvanoplastie pour rendre les moules bons conducteurs de l'électricité, dans les fonderies pour revêtir les moules, dans la fabrication des chapeaux de feutre pour leur communiquer un ton et un toucher d'une douceur particulière, pour le lissage de la poudre et du plomb de chasse, etc.]

COMBUSTIBLES AGGLOMÉRÉS

On désigne sous ce nom des matières combustibles primitivement pulvérulentes (menus de houille ou de lignite, sciure de bois), auxquelles on a donné une forme convenable, généralement celle de briquettes, quelquefois de cylindres, en les soumettant ensuite à une pression énergique, ordinairement après les avoir mélangées avec des substances agglutinantes.

Briquettes de lignite. — Comme les mines de lignite ne fournissent généra-

lement que 15 à 25 p. 100 de charbon en morceaux, le menu étant un combustible de moindre valeur ne pouvait être utilisé que dans le voisinage de la mine; aussi devait-il être en majeure partie abandonné dans la mine ou jeté dans les halles; c'est pour cela qu'il y a déjà longtemps, surtout dans la province de Saxe, on mélangeait une partie de ce même charbon avec de l'eau, quelquefois en ajoutant un peu d'argile, et qu'ensuite à l'aide de la main on la moulait en forme de briques (briques de lignite) ou, comme dans les provinces rhénanes, en forme de pots à fleurs. Le travail manuel fut peu à peu remplacé par le travail mécanique, le menu de lignite étant moulé dans des machines à briques et ensuite séché à l'air. Les briques ainsi obtenues, c'est-à-dire par compression du lignite humide, sont encore défectueuses. Celles qui sont préparées avec le charbon préalablement fortement desséché (briquettes) ont une valeur bien plus grande. Le lignite est d'abord desséché, jusqu'à ce qu'il ne contienne plus que 15 p. 100 d'eau, et ensuite comprimé. On emploie surtout pour la dessiccation des *fours à plateaux et à vapeur*, ainsi que des *fours à tubes*.

Le *four à tubes* de SCHULZ (fig. 20 et 21) consiste en un cylindre dans lequel

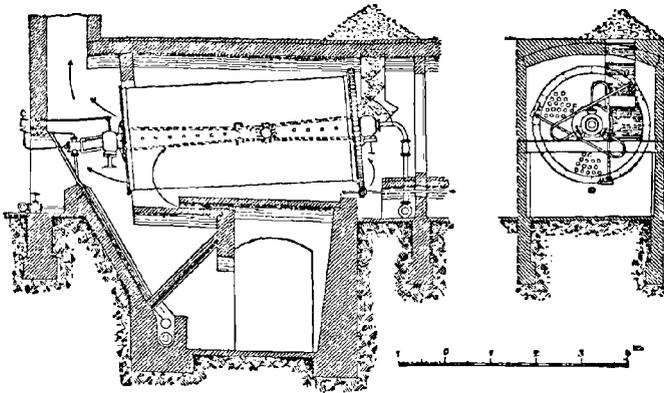


Fig. 20 et 21. — Four à tubes de Schulz pour la dessiccation du lignite menu.

sont adaptés un grand nombre de petits tubes et qui, par suite, ressemble complètement à une chaudière tubulaire. Il est établi dans une position inclinée et peut tourner autour de son axe. Les tourillons sur lesquels tourne le cylindre sont creux et se prolongent intérieurement jusqu'au milieu de ce dernier en se rétrécissant, pour se réunir l'un à l'autre en ce point; le tube ainsi formé est percé de nombreux trous. La vapeur nécessaire pour la dessiccation, vapeur d'échappement des machines, est introduite dans le tourillon supérieur, et, après s'être échappée par les trous des tourillons et avoir circulé autour des tubes, elle sort par le tourillon inférieur. Du côté de l'extrémité la plus élevée de l'appareil est disposée une trémie, de laquelle le charbon tombe dans les tubes; par suite de la rotation du cylindre et de sa position inclinée, le charbon traverse peu à peu ce dernier et vient tomber à l'extrémité la plus basse de l'appareil qui, en ce point, est muni de trois tubes pour l'évacuation au dehors de la vapeur d'eau dégagée par le charbon.

Pour préparer des briquettes de lignite, le charbon desséché jusqu'à un certain

degré est soumis à une forte pression variant de 1 000 à 1 500 atmosphères et de très courte durée, de façon à lui donner une compacité telle qu'il offre la dureté de la pierre. Les substances résineuses et organiques, telles que le succin, l'oxalite, la mellite, la rétinite, la pyropissite, etc., contenues dans le lignite, s'échauffent sous l'influence de cette haute pression, se ramollissent et forment une sorte de ciment qui relie entre elles les particules ligneuses et charbonneuses du lignite. La teneur en eau doit être réduite de 40-60 à 14-18 p. 100, teneur qui doit être conservée, afin que lors de la compression les particules résineuses ne s'échauffent pas trop fortement, parce qu'elles se décomposeraient et perdraient leur force agglutinante.

Briquettes de houille¹. — Les *briquettes de houille* ou *péras* se composent de menu de houille et d'une matière agglutinante de nature inorganique ou organique. La houille et la matière agglutinante sont mélangées ensemble et le mélange est moulé dans la forme usitée, au moyen de presses. Les principales matières agglutinantes de nature organique dont on se sert dans la fabrication des briquettes sont le goudron de houille, le brai gras et le brai sec, l'asphalte naturel, l'empois de farine de pommes de terre ou de céréales, la mélasse, etc., et parmi les substances inorganiques on emploie la terre glaise, le plâtre, l'alun avec de la chaux, le verre soluble, etc.

Charbon de Paris. — Le *charbon de Paris* se compose de charbon pulvérulent (poussière de charbon de bois ou de tourbe, charbon de brindilles de bruyères, etc., tan épuisé et carbonisé, résidus pulvérents des usines à gaz et des magasins de coke), auquel on donne de la cohérence en le mélangeant avec du goudron de houille et carbonisant le mélange obtenu. Le charbon est mélangé avec 8 à 12 p. 100 d'eau et transformé en une poudre grossière entre des cylindres lisses. 100 kg. de la poudre sont ensuite pétris à l'aide de meules coniques cannelées avec 33 à 40 litres de goudron de houille, et la masse obtenue est moulée sous forme de cylindres dans une machine construite spécialement pour cet usage. Les cylindres sont desséchés à l'air pendant trente-six à quarante-huit heures, puis carbonisés dans des fours à mouffles. Le charbon moulé a sur le charbon ordinaire l'avantage d'être peu cassant et par suite facilement transportable; il donne plus de chaleur, il brûle plus lentement et plus régulièrement; un morceau de ce charbon, une fois allumé, continue à brûler à l'air, ce qui, comme on le sait, n'a pas lieu pour le coke. — Au charbon de Paris se rattache le *charbon de bois comprimé* (pyrolithe), qui se compose de poussier de charbon de bois, d'un peu de salpêtre, et d'une matière collante (dextrine ou empois). Le salpêtre (salpêtre du Chili) augmente l'inflammabilité du charbon et lui permet de continuer à brûler avec plus de facilité. On emploie le charbon comprimé pour chauffer les wagons de chemin de fer, les petits poêles, ainsi que pour dessécher les appartements dans les maisons nouvellement construites; dans ce dernier cas, l'acide carbonique dégagé se combine avec la chaux du mortier.

COKE

On désigne sous le nom de *coke* le charbon obtenu par carbonisation de la houille. La préparation du coke a pour but : 1° d'augmenter la richesse en carbone de la

1. Voy. G. LUNGE, *Traité de la distillation du goudron de houille*, trad. par L. GAUTIER, p. 176.

houille, afin de produire avec le coke une température plus élevée qu'avec la houille; 2° d'éliminer les principes à odeur désagréable qui se dégagent pendant la combustion de la houille, notamment lorsque celle-ci doit être employée pour le chauffage des habitations; 3° d'enlever à la houille la propriété de devenir pâteuse sous l'influence de la chaleur, ce qui s'oppose à la pénétration de l'air insufflé, surtout lorsqu'on l'emploie dans les fours à cuve; 4° de faire disparaître une partie du soufre du fer sulfuré qui se rencontre fréquemment dans les houilles.

Fabrication du coke. — La fabrication du coke peut être pratiquée, comme la carbonisation du bois, en meules, en tas, en fours ou par distillation dans des cornues et, dans ce dernier cas, le but principal de la carbonisation est la préparation du gaz d'éclairage.

La carbonisation en meules offre beaucoup d'analogie avec la carbonisation du

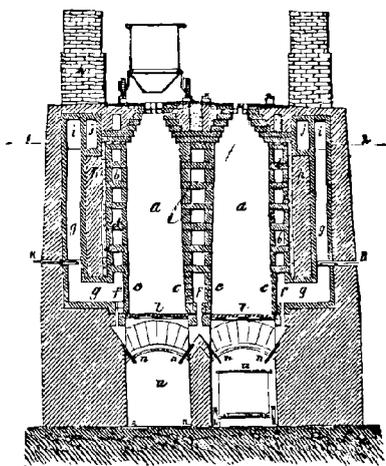


Fig. 22. — Four Appolt; section verticale.

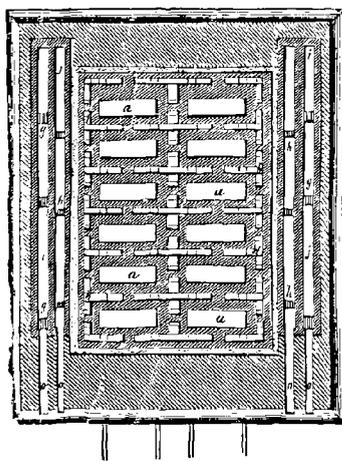


Fig. 23. — Four Appolt; plan.

bois d'après le même procédé; elle n'a plus actuellement, de même que la carbonisation en tas, qu'une faible importance.

Carbonisation en fours. — La carbonisation de la houille est maintenant effectuée presque exclusivement dans des fours véritables (*fours à coke*).

Le four à coke des frères APPOLT a la forme d'une cuve verticale, qui est chauffée extérieurement; le chauffage est effectué uniquement à l'aide des gaz et des vapeurs qui se dégagent pendant la carbonisation et que l'on enflamme. La figure 22 montre une coupe verticale de ce four et la figure 23 une coupe horizontale suivant la ligne 1-2. Afin que la chaleur pénètre plus facilement dans les cuves *a, a*, celles-ci sont à section rectangulaire (45 cm. et 1 m. 24 sur 4 m. de profondeur) et pour mieux utiliser la chaleur 12 cuves sont réunies dans un massif commun. Les cuves, dont les parois sont séparées par des espaces creux *b, b*, sont reliées entre elles et avec le reste de la maçonnerie au moyen de fortes briques; les espaces creux communiquent ensemble. Chaque cuve a deux ouvertures, l'une supérieure, par laquelle on introduit la houille, et l'autre inférieure, fermée à l'aide d'une porte à charnière, et par laquelle on fait sortir le coke. A la partie inférieure de la portion latérale des cuves

se trouvent des fentes étroites *e*, *e* ménagées entre les briques, par lesquelles s'échappent les gaz et les vapeurs qui, dans les espaces creux, sont brûlés avec le concours de l'air, dont la pénétration a lieu par *f*. La chaleur résultant de cette combustion produit la carbonisation de la houille contenue dans les cuves. Les gaz brûlés s'échappent par les canaux *g* et *h*. Le tirage est réglé au moyen des registres R, R. Les canaux *g* débouchent dans un conduit horizontal *i*, les canaux *h* dans un autre conduit *j*. Les deux conduits *i* et *j* se réunissent dans la cheminée *k*. La partie supérieure des cuves est rétrécie au moyen de briques (fig. 22), de manière à ce qu'il ne reste plus qu'une petite ouverture, qui est fermée au moyen d'un couvercle de fonte. Un chemin de fer, établi au-dessus des cuves, reçoit le wagon sur lequel on amène, chaque fois qu'il s'agit de charger le four, 1 200 kg. de houille. Au-dessous des cuves, on a laissé, dans la maçonnerie, deux canaux *u*, dans lesquels on pousse sur des rails les wagons qui doivent recevoir le coke.

Pour mettre le four en activité, on fait un feu de bois dans les cuves et l'on verse de la houille par-dessus. L'intérieur du four s'échauffe rapidement par la combustion des gaz qui se dégagent des cuves par les fentes *e*. Lorsque le four a acquis une température suffisante pour produire la décomposition de la houille et la combustion des produits volatils, on charge l'une des cuves avec la houille et l'on ferme hermétiquement son ouverture supérieure en plaçant le couvercle et lutant celui-ci. Deux heures plus tard, on répète la même opération dans une deuxième cuve, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'au bout de vingt-quatre heures les douze cuves aient été chargées successivement. Au bout de ce temps, la carbonisation de la houille est terminée dans la première cuve et l'on procède à l'extraction du coke. Cela fait, on charge de nouveau la cuve, etc. Deux heures plus tard, la deuxième cuve est vidée de la même manière et munie d'une nouvelle charge, et ainsi de suite.

Les fours horizontaux avec canaux verticaux de COPPÉE et de FRANÇOIS REXROTH sont généralement en usage dans le district de la Saar.

Fours à coke avec condensateurs pour le goudron et l'ammoniaque. — Les fours à coke munis d'appareils pour la condensation du goudron et de l'ammoniaque offrent une grande importance. Le plus ancien dispositif de ce genre est celui de KNAB, qui ne chauffait que la sole du four; dans le four imaginé plus tard (1863) par CARVÉS, les parois étaient aussi chauffées et, plus récemment (1883), l'introduction du gaz et de l'air a été perfectionnée par HÜSSENER. Dans les 50 fours construits à Gelsenkirchen d'après les indications de ce dernier, la cornue conique a 9 m. de longueur et, au milieu, 575 mm. de largeur et 1,8 m. de hauteur. Sa capacité utilisable est égale à 88 p. 100 de la capacité totale et elle peut contenir 5,5 tonnes de houille riche finement tamisée, chaque mètre cube devant recevoir 690 kg. de houille. La distillation continue sans interruption depuis le mois de novembre 1882. On traita d'abord des charbons à gaz finement tamisés de Geselkirchen; les charbons n'étant pas lavés n'étaient pas très purs, leur vente présentait des difficultés; ensuite, à cause de ce défaut, il se produisait beaucoup trop de menu, de sorte qu'on trouva plus avantageux, notamment aussi à cause des conditions de prix alors existantes, de remplacer le charbon à gaz presque complètement par des houilles grasses. La durée de la carbonisation, qui était d'abord de 72 heures, fut peu à peu réduite à 52-56 heures par une meilleure distribution du gaz. On obtenait les rendements suivants avec les houilles à gaz et les houilles grasses :

	Houilles à gaz.	Houilles grasses.
Coke en morceaux.....	61,70 p. 100	75,00 p. 100
Coke menu.....	3,50 —	0,80 —
Escarbilles.....	9,18 —	1,20 —
Goudron.....	2,72 —	2,77 —
Sulfate d'ammonium.....	0,924 —	1,10 —

Le goudron produit est très fluide; 100 kg. ont donné 58,83 kg. de distillatum, 39,51 kg. de brai et 1,65 kg. de perte. L'analyse du goudron a fourni en benzol bien purifié par l'acide sulfurique et la soude et plusieurs fois fractionné :

Benzol bouillant de 80 à 100°.....	0,59
— de 100 à 140°.....	0,49
ou de 80 à 140°.....	1,08
Naphte pour dissolution.....	0,39
Phénol pur.....	1,37
Anthracène pur.....	0,95

tandis que dans tous les goudrons de gaz on n'a trouvé jusqu'ici que 0,25 à 0,30 p. 100 d'anthracène tout au plus.

Fours à coke avec récupérateurs de chaleur. — G. HOFFMANN (1884) combine les fours à coke avec les récupérateurs de chaleur de SIEMENS. Ce dispositif a été d'abord établi à titre d'essai dans les usines de Gottesberg (Silésie), sans appareils condenseurs pour les gaz; il fut ensuite construit avec des appareils complets de condensation dans l'usine Pluto près de Wanne, puis dans les établissements de Gottesberg. La figure 24 montre la disposition générale des fours à coke et des appareils condenseurs de l'usine *Pluto*, et les figures 25 à 30 en représentent les détails.

Les fours à coke, avec canaux verticaux dans les parois latérales, ont 9 m. de longueur, 60 cm. de largeur intérieurement et 1,60 de hauteur; l'épaisseur de la maçonnerie qui les sépare est égale à 35 cm. Dans les fours à coke ordinaires, sans condenseurs pour le goudron et l'ammoniaque, il y a dans les chambres de carbonisation des orifices par lesquels les gaz produits par celle-ci passent d'abord dans les parois latérales et ensuite dans les canaux ménagés sous la sole, afin de brûler dans ces derniers avec l'air qui y est introduit et, par cette combustion, de chauffer suffisamment les chambres de carbonisation. Dans celui que nous allons décrire, il n'y a au contraire aucune communication directe entre la chambre de carbonisation et la paroi; bien plus, indépendamment des ouvertures pour le chargement et le déchargement, lesquelles demeurent fermées pendant la carbonisation, ce four n'a que deux ouvertures *a* dans sa voûte, par lesquelles les gaz dégagés de la houille peuvent sortir du four. A la partie supérieure de ce dernier, on trouve un canal horizontal *m*, dans lequel s'ouvrent les orifices supérieurs des canaux verticaux des parois latérales, de sorte que ces derniers communiquent entre eux par l'intermédiaire de *m*. Les canaux qui sont sous la sole sont, suivant la longueur du four, partagés en deux moitiés *s* et *S* au moyen d'une cloison. Chacune de ces moitiés communique avec deux récupérateurs, qui sont placés l'un à côté de l'autre et dont *g* et *G* servent pour le chauffage du gaz qui doit être brûlé, et *l* et *L* pour le chauffage de l'air nécessaire à la combustion de ce gaz. Les récupérateurs sont de longs canaux contenant des briques empilées de manière à laisser entre elles un libre passage et à obtenir ainsi une grande surface. Ces canaux s'étendent au-dessous du groupe tout entier et à leur

extrémité les deux réchauffeurs d'air *I* et *L* communiquent au moyen d'une valve de renversement, soit avec le tuyau qui amène l'air, soit avec la cheminée; en outre, les réchauffeurs de gaz *g* et *G* sont, au moyen d'une valve de renversement particulière, également mis en communication soit avec le tuyau qui amène le gaz, soit avec la cheminée. Lorsque les fours chargés de houille par *f* sont en activité, les gaz dégagés par celle-là s'échappent par l'ouverture *a*, montent dans le tuyau *r* et se rendent, la soupape *v* étant ouverte, dans le barillet *V*. De là, les gaz passent dans les appareils condensateurs, où ils sont refroidis dans les réfrigérants *K* et lavés dans les laveurs *W* (voy. les figures 28 à 30). Au moyen de la soufflerie, à l'aide de laquelle les gaz ont été aspirés dans les réfrigérants, ceux-là sont renvoyés de la condensation

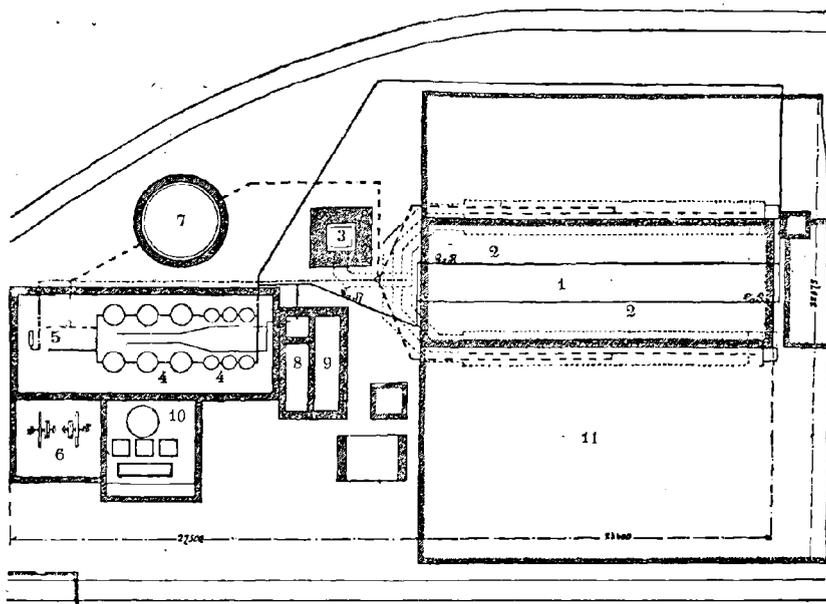


Fig. 24. -- Disposition générale d'une usine à coke avec fours à récupérateurs et à condensateurs : 1, four à coke; 2, barillet; 3, cheminée; 4, laveurs; 5, exhausteur; 6, machines; 7, gazomètre; 8, eau ammoniacale; 9, goudron; 10, traitement de l'eau ammoniacale; 11, magasins à coke.

vers les fours, et, suivant la position de la valve de renversement du tuyau à gaz, les gaz se rendent dans l'un ou l'autre des réchauffeurs ou récupérateurs *g* et *G*.

Si nous supposons, par exemple, que le gaz pénètre dans le récupérateur *g*, la valve de renversement des réchauffeurs d'air doit être placée de telle sorte que l'air soufflé entre dans le récupérateur *I*. Celui-ci et le récupérateur *g* débouchent par les ouvertures *o* et *d* placées l'une à côté de l'autre dans le canal *s*, qui se trouve au-dessous de la sole de chaque four. La combustion commence dans le canal *s* et se continue plus loin. Tout le courant des gaz en combustion et les produits, très chauds, de la combustion passent par les canaux verticaux *c* dans le canal horizontal *m* et de là, descendant par les canaux verticaux *e*, se rendent dans le canal *S*; de ce dernier, les gaz, qui maintenant peuvent être considérés comme entièrement brûlés, se dégagent par la cheminée, après avoir traversé les récupérateurs *L* et *G*, où ils abandon-

nent leur chaleur aux briques contenues dans ces derniers. Après un certain temps, une heure environ, on change la position des deux valves de façon à renverser la voie

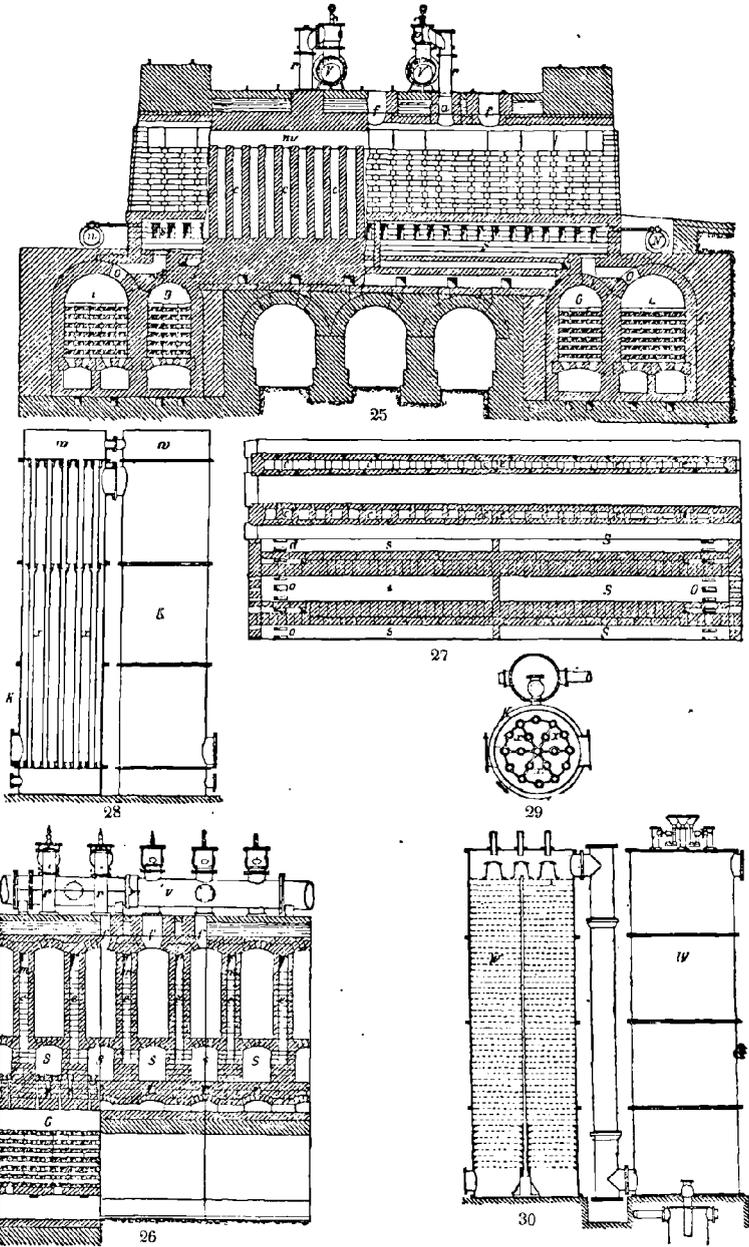


Fig. 25 à 30. — Four à coke avec récupérateurs et condensateurs.

sui vie par le gaz. Le gaz venant de la condensation pénètre dans la récupérateur G, et l'air dans le récupérateur L. La combustion a lieu dans le canal S. Le gaz, l'air

et les produits de la combustion se rendent par *e* en *m* et ensuite par *c* en *s* et par les récupérateurs *l* et *g* dans la cheminée.

Telle était la disposition primitive des fours à coke dans l'usine Pluto; dès le début, on renonça cependant à régénérer le gaz, de sorte qu'on ne réchauffait que l'air et cela pour les raisons suivantes : A cause de la juxtaposition des longs récupérateurs pour le gaz et l'air, il peut se produire des fissures dans les cloisons de séparation et par suite les gaz et l'air peuvent se mélanger dans les récupérateurs mêmes, ce qui peut entraîner la fusion de leurs matériaux et troubler la marche des appareils. En outre, chaque fois que l'on change la position des valves, tout le gaz contenu dans les récupérateurs est perdu et, vu la grandeur de ces derniers, cette perte n'est pas sans importance. De plus, le gaz chaud qui s'échappe lors du changement de position de la valve de renversement se mélange entre celle-ci et la cheminée avec le contenu chaud du réchauffeur d'air, et il peut se produire des explosions. Enfin, le volume de l'air nécessaire pour la combustion du gaz doit être environ six fois plus grand que celui du gaz; d'après cela, il semble donc plus simple et plus important de porter à une très haute température seulement la grande masse de l'air destiné à la combustion du gaz, que de chauffer aussi, indépendamment de ce dernier, la petite quantité de gaz et d'enlever à l'air la chaleur nécessaire pour cela. C'est pour cela que l'on emploie seulement pour l'air deux récupérateurs établis l'un à côté de l'autre. Du tuyau qui le ramène de la condensation, on conduit le gaz, suivant la position de la valve, soit dans le tuyau *n*, soit dans le tuyau *N*, qui se trouve de l'autre côté du four à coke. Dans chaque four une petite buse à gaz avec robinet permet d'établir une communication entre le tube à gaz et le canal de la sole. La valve dans le tube à gaz et celle qui se trouve à l'extrémité des réchauffeurs d'air sont placées convenablement pour cela. Par conséquent, lorsque le gaz pénètre d'un côté dans les canaux de la sole par la conduite qui l'amène et ses buses, l'air arrive aussi par les récupérateurs du même côté, dans les mêmes canaux et la combustion a lieu comme il a été dit plus haut et les produits de la combustion suivent la voie déjà décrite. Lorsqu'on change la position des valves, les mêmes phénomènes se produisent en sens inverse.

C'est pour cela qu'au lieu de deux récupérateurs de chaque côté on n'en emploie plus maintenant qu'un seul de chaque côté de la batterie, et ces deux récupérateurs ne servent que pour réchauffer l'air. Avec ce nouveau dispositif, on peut chauffer l'air avec une rapidité extraordinaire à une haute température et beaucoup plus rapidement et plus fortement qu'avec l'ancien. C'est ainsi que dans l'usine Pluto l'air est porté au-dessus de 1 000°, et l'emploi d'un air aussi chaud pour la combustion fait que des gaz froids revenant de la condensation, et dont la puissance calorifique a diminué par la perte du goudron, il n'est consommé qu'une certaine partie pour conserver, par leur combustion, la bonne marche de la carbonisation et maintenir les fours suffisamment chauds. L'expérience a montré que l'on ne doit pas employer tout le gaz présent pour le chauffage des fours, lorsque les points où s'effectue la combustion, etc., ne doivent pas être trop chauds, et que par conséquent on a beaucoup plus de gaz qu'il n'en faut pour la carbonisation; l'excès s'élève à environ 100 m³ par four et par jour. La température dans les canaux de la sole et les parois latérales est assez élevée pour que, avec une charge normale de 3 750 kg. de houille sèche, la carbonisation ait lieu en 48 heures; très fréquemment elle est terminée en

un peu moins de temps. Si la carbonisation s'effectue plus rapidement qu'on ne désire, il suffit d'abaisser un peu la température en introduisant moins de gaz. On est tout à fait maître de régler comme on le veut la marche de l'opération, puisque le gaz aussi bien que l'air sont soufflés dans l'appareil et que l'on peut en régler exactement les quantités. La qualité du coke est excellente. Le rendement en ce dernier est, par suite de l'exclusion complète de l'air, de 7 p. 100 plus élevé qu'avec les fours ordinaires.

Le réfrigérant K (fig. 28 et 29), qui sert pour refroidir le gaz, se compose de cylindres verticaux en tôle, avec tubes en fer *x*, fixés sur son couvercle et sur son fond. Du chapiteau *w*, de l'eau s'écoule dans les tubes et refroidit le gaz, qui circule entre les tubes réfrigérants en sens inverse de la direction de l'eau froide. Plusieurs réfrigérants sont mis en communication, de façon que l'eau froide qui circule de haut en bas, circule de bas en haut dans le second et ainsi de suite, tandis que le gaz suit une marche inverse. La température du gaz après sa sortie du four est égale à 600-700° dans le tuyau *r* (fig. 25) et à 200-400° dans le barrillet V suivant la distance entre ce dernier et le tube *r*; devant le réfrigérant, elle est encore de 75 à 120° et derrière ce dernier elle n'est plus guère qu'à 17-30°. Par le refroidissement, le gaz perd une grande partie du goudron et de l'eau ammoniacale (75 p. 100 environ de la totalité de l'eau ammoniacale fournie par la condensation). Dans les cylindres en fonte W (fig. 30) qui servent pour le lavage du gaz, se trouvent un grand nombre de cloisons horizontales en tôle perforée, établies à 10 cm. de distance l'une de l'autre. Sur la cloison supérieure coule continuellement de l'eau froide, de façon que celle-ci tombe comme une pluie de cloison en cloison et à l'encontre du gaz qui, dans son passage à travers l'eau, abandonne à celle-ci son ammoniacque. L'eau ammoniacale s'écoule par en bas et, si elle ne sent pas suffisamment l'ammoniacque, on la fait repasser, à l'aide d'une pompe, dans le laveur, jusqu'à ce qu'elle soit suffisamment riche pour la vente. Plusieurs laveurs communiquent entre eux de façon que le gaz en les traversant ne rencontre dans le dernier, avant sa sortie, que de l'eau pure, et que l'enrichissement de l'eau ammoniacale ait lieu dans les laveurs où le gaz pénètre en premier lieu. Les laveurs éliminent les 25 p. 100 de l'ammoniacque encore contenue dans le gaz sortant des réfrigérants et en même temps que l'eau ammoniacale ils séparent aussi beaucoup de goudron. En employant de l'eau suffisamment froide, la température du gaz est abaissée dans les laveurs jusqu'à 13°. La séparation du goudron et de l'eau ammoniacale se fait dans des citernes par suite de la différence des poids spécifiques. L'eau ammoniacale est enrichie dans les laveurs jusqu'à ce qu'elle marque 3 à 3°,5 B. environ, ce qui correspond à 1,78 p. 100 d'ammoniacque; mais comme il se perd environ 14 p. 100 d'eau ammoniacale à 3°, le rendement en ammoniacque, calculé en sulfate d'ammonium, ne présente que 1 p. 100 environ du poids du charbon sec.

Dans l'usine Pluto, l'eau ammoniacale n'est pas traitée pour sulfate d'ammonium, elle est vendue telle quelle d'après sa teneur en ammoniacque en degrés Baumé. Le rendement en goudron, rapporté au charbon sec, s'est élevé en moyenne dans le meilleur mois à 3,46 p. 100, et dans le mois le plus mauvais à 2,78 p. 100. Ces variations dans le rendement doivent être attribuées à ce que pendant longtemps on n'eut à sa disposition que des quantités insuffisantes d'eau pour la réfrigération; il faut par four et par jour 5 m³ d'eau. — La teneur centésimale du goudron en ses

principes les plus importants, rapportée au goudron anhydre, est représentée par les chiffres suivants :

Benzol.....	0,954 à 1,06
Naphtaline.....	4,27 à 5,27
Anthracène.....	0,575 à 0,64
Brai.....	50 environ.

Suivant la quantité du résidu insoluble, on peut encore, en continuant la distillation, expulser de ce brai une partie plus ou moins grande. Le résidu insoluble dans l'acide acétique concentré ou la benzine s'élève à 10-25 p. 100 du poids du goudron.

Comme on l'a déjà dit, il reste dans chaque four 100 m³ de gaz, qui offre la composition suivante :

Vapeurs de benzol.....	0,60
Éthylène (C ² H ⁴).....	1,61
Hydrogène sulfuré.....	0,42
Acide carbonique.....	1,39
Oxyde de carbone.....	6,41
Hydrogène.....	52,69
Méthane.....	35,67
Eau.....	1,21

Le profit que l'on retire en recueillant les produits secondaires, abstraction faite de la construction des fours à coke et des appareils condensateurs, ainsi que du soin avec lequel l'opération est conduite, dépend essentiellement de la composition de la houille, c'est-à-dire de sa richesse en gaz, en goudron et en ammoniacque. De bonnes houilles à coke conviennent donc en tous cas, surtout pour une carbonisation avec extraction simultanée des produits secondaires. En admettant que le prix du goudron soit de 6 fr. 90 les 100 kg., le goudron de 10 tonnes de houille sèche, avec un rendement de 3,5 p. 100, donnerait un bénéfice net de 24 fr. 05. Le rendement en ammoniacque des houilles de Westphalie est généralement égal à 1 p. 100 de la houille sèche, calculé en sulfate d'ammonium. Dans la Haute-Silésie, la houille est ordinairement encore plus riche en ammoniacque, et la teneur, calculée en sulfate d'ammonium, s'élève jusqu'à 1,37 p. 100 du poids du charbon sec. Dans la Basse-Silésie, elle est de 0,8 à 0,09 p. 100, par conséquent plus faible, et dans le district de Sarrebrück elle n'est même que 0,7 à 0,8 p. 100, toujours calculée en sulfate d'ammonium. Le prix de vente du sulfate d'ammonium étant égal, par exemple, à 33 fr. 75 les 100 kg., le bénéfice net produit par l'ammoniacque de 10 tonnes de charbon sec, avec un rendement de 1,37 en sulfate d'ammonium, s'élèvera, si l'on retranche 6 fr. 25 pour les frais de fabrication de 100 kg. de ce sel, à 37 fr. 65. On peut admettre qu'un four à coke muni de tous les appareils condensateurs pour recueillir les produits secondaires coûte 3 ou 4 fois plus cher qu'un four ordinaire.

L'extraction du benzol des gaz des fours à coke par lavage de ceux-là avec de l'huile de goudron constitue une innovation importante. D'après DONATH, on obtient, en carbonisant 100 kg. de houille, 28 m³ de gaz, qui cèdent par mètre cube à l'huile anthracénique 40 gr. d'huiles légères brutes. Si une fabrique de coke carbonise par jour 300 000 kg. de houille, elle fournit par jour 84 000 m³ de gaz. Pour faire mouvoir cette quantité de gaz, il faut une soufflerie qui puisse en aspirer par heure

3 500 m³ et les faire passer à travers une colonne liquide de l'huile absorbante de 3 m. de hauteur; la pression totale effective que le gaz a alors à surmonter ne correspond cependant qu'à une colonne d'eau de 170 cm.; le diamètre le plus convenable à donner aux conduites nécessaires pour cela est de 50 cm. Afin que le gaz n'arrive pas par saccades dans les colonnes à absorption, il faut intercaler entre la soufflerie et les colonnes un réservoir collecteur de gaz, et comme ce dernier s'échauffe sous l'influence de la compression et qu'à une température élevée il est moins bien absorbé par les huiles anthracéniques, il est nécessaire qu'il soit préalablement refroidi. Les colonnes elles-mêmes ont un diamètre de 2,10 m. environ, une hauteur de 3 m. et une disposition analogue à celles des fabriques de soude à l'ammoniaque. L'expérience a appris que les huiles absorbantes retiennent dans les cas les plus favorables 10 p. 100, dans les cas moins favorables 6,7 p. 100 des huiles légères brutes, d'où il suit que pour une production journalière de 84 000 m³ de gaz il faut employer 30 240 à 52 640 kg. d'huiles absorbantes, et que, par conséquent, pour récupérer entièrement les huiles légères absorbées (3 360 kg.), on a à distiller 33 640 à 56 000 kg. des huiles enrichies. Si l'on pousse la distillation jusqu'à l'expulsion complète des éléments bouillant jusqu'à 200°, on a besoin de 267 200 kg. de vapeur à 4 atmosphères de tension, et de 125 m³ environ d'eau de réfrigération, pour refroidir le distillat des huiles légères brutes, ainsi que l'huile restant comme résidu.

Comme on le sait, on ne parvient jamais en distillant la houille à transformer tout son azote en ammoniaque. Ainsi, W. FOSTER, en soumettant à la distillation une houille avec 1,73 p. 100 d'azote, a trouvé 14,51 p. 100 de l'azote total sous forme d'ammoniaque, 1,56 p. 100 sous forme de cyanogène, 35,26 dans le gaz et 48,66 p. 100 dans le coke. WINKLER (1884) a analysé la houille traitée et le coke obtenu dans la fabrique de Deuben. La houille chargée dans le four (50 hl. ou 4 061,5 kg.) avait la composition suivante :

Carbone.....	58,44	p. 100
Hydrogène.....	3,75	—
Oxygène.....	5,99	—
Azote.....	1,08	—
Soufre.....	1,92	—
Cendre.....	10,05	—
Eau.....	18,77	—

et elle donna :

15,0 hectolitres ou	719,5	kg. de bon coke.
33,0 —	1350,5	— d'escarbilles.
2,3 —	144,0	— de cendre de coke.
<hr/>		
50,3 hectolitres ou	2223,0	kg.

On forma, dans la proportion de ces poids, l'échantillon moyen de coke, qui était ainsi composé :

Carbone.....	72,88	p. 100
Hydrogène.....	0,48	—
Oxygène.....	2,31	—
Azote.....	0,56	—
Soufre.....	2,56	—
Cendre.....	18,36	—
Eau.....	2,85	—

Par conséquent, 100 parties de la houille précédente ont donné à la carbonisation :

53,2 PARTIES DE COKE				46,8 DE PRODUITS VOLATILS			
avec		correspondant à		avec		correspondant à	
Carbone....	39,91 parties.	68,3 p. 100		Carbone....	18,53 parties.	31,7 p. 100	
Hydrogène..	0,26 —	6,9 —		Hydrogène..	3,49 —	93,1 —	
Oxygène....	1,27 —	21,2 —		Oxygène....	4,72 —	78,8 —	
Azote.....	0,01 —	28,7 —		Azote.....	0,77 —	71,3 —	
Soufre.....	1,40 —	72,9 —		Soufre.....	0,52 —	27,1 —	
Cendre.....	10,05 —	100,0 —		Cendre.....	0,0 —	0,0 —	
Eau.....	0,0 —	0,0 —		Eau.....	18,77 —	100,0 —	
	53,20 parties.				48,80 parties.		

Il ne fut pas possible de déterminer dans cette expérience quelle quantité de l'azote passé dans les produits volatils s'y trouvait sous forme d'ammoniaque. Mais WINKLER admet que des 18 000 000 de tonnes de houille qui chaque année sont transformées en coke on pourrait extraire 58 600 tonnes d'ammoniaque.

Le coke extrait des fours ou des cornues est éteint avec de l'eau. Les trois couches principales de coke, qui se forment pendant la carbonisation de la houille, n'absorbent pas l'eau avec la même avidité. La couche supérieure, qui est plus poreuse et plus spongieuse, absorbe jusqu'à 120 p. 100 de son poids d'eau. La couche moyenne, qui forme la masse principale, n'en absorbe que 1 1/2 p. 100 et la couche inférieure jusqu'à 13 p. 100. En moyenne, on peut admettre que le coke auquel on n'ajoute que la quantité d'eau nécessaire pour son extinction augmente d'environ 6 p. 100 de son poids. Le coke vaporisé projeté dans l'eau, lorsqu'il est froid, absorbe un tiers de moins d'eau que celui qui est éteint avec de l'eau lorsqu'il est rouge.

Propriétés du coke. — Le coke convenablement préparé forme une masse homogène, dense et solide, qui est difficile à casser et à écraser et qui ne doit pas présenter de cavités trop grandes. Le coke de houille grasse offre une surface mamelonnée, semblable à celle d'un chou-fleur et un aspect fondu, qui cependant n'est pas le résultat d'une fusion, mais est produit par du carbone dans un état de division extrême, qui, à la haute température des fours, se sépare des hydrocarbures formés au commencement de la carbonisation. Il a une couleur gris noir ou gris de fer, et un éclat métallique mat. Du soufre combiné à la matière organique, il n'est éliminé qu'une partie pendant la carbonisation.

A cause de sa densité et de son manque de gaz combustibles, la combustibilité du coke est si faible qu'il a besoin, pour être allumé, d'une forte chaleur et qu'il ne peut continuer à brûler que dans un courant d'air énergique.

COMBUSTIBLES GAZEUX

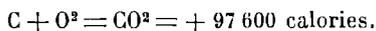
On se sert maintenant dans l'industrie, comme combustibles gazeux, de *gaz de générateurs* et du *gaz à l'eau*.

Gaz de générateurs. — Les *gaz de générateurs* sont des gaz combustibles qui ont été produits dans un foyer particulier, le *générateur* ou *gazogène*, par combustion incomplète de combustibles solides (avec tirage naturel ou soufflage forcé).

Dans les *générateurs à coke*, la gazéification de ce dernier doit être conduite de façon qu'il se forme une quantité aussi grande que possible d'oxyde de carbone :



parce que l'acide carbonique n'a plus aucun pouvoir calorifique :



Par conséquent, les 28 kg. ou 22,3 m³ d'oxyde de carbone résultant de la gazéification de 12 kg. de carbone ont un pouvoir calorifique de 68 200 calories seulement, tandis que celui du charbon primitif était égal à 97 600 calories. Les 29 400 calories qui se sont dégagées dans le gazogène, c'est-à-dire 30 p. 100 du pouvoir calorifique total du coke, sont également utilisées, si les gaz arrivent avec toute leur chaleur dans le four où ils doivent être brûlés, comme cela a lieu généralement pour les générateurs à coke des fabriques de gaz d'éclairage, qui sont établis tout près des fours contenant les cornues. Mais elles sont complètement perdues lorsqu'on laisse refroidir le gaz comme cela ne peut manquer d'avoir lieu, s'il doit être question d'un *emploi général* du gaz.

La plupart des dispositifs de chauffage au gaz employés dans l'industrie laissent, en effet, perdre une partie de cette chaleur, parce que ce n'est que dans certains cas, comme dans la fabrication du gaz d'éclairage, qu'il est possible de placer le gazogène immédiatement au-dessous ou à côté du four où le gaz est brûlé. Dans un grand nombre de cas, par exemple, dans les dispositifs de SIEMENS pour verrières, usines à fer, etc., on perd une partie de la chaleur, afin de simplifier la marche des opérations et de la rendre plus sûre (voy. p. 51).

Excepté dans les fabriques de gaz d'éclairage, on n'emploie pas généralement le coke pour la production du gaz de chauffage, mais la *houille*, le *lignite* ou l'*anthracite*. Dans les gazogènes, ces charbons sont d'abord débarrassés des gaz qu'ils donnent par distillation, puis ils sont gazéifiés par introduction d'oxygène atmosphérique, de sorte qu'on obtient un mélange de gaz d'éclairage et de gaz de générateur à coke. Dans le gazogène de LÜRMANN,

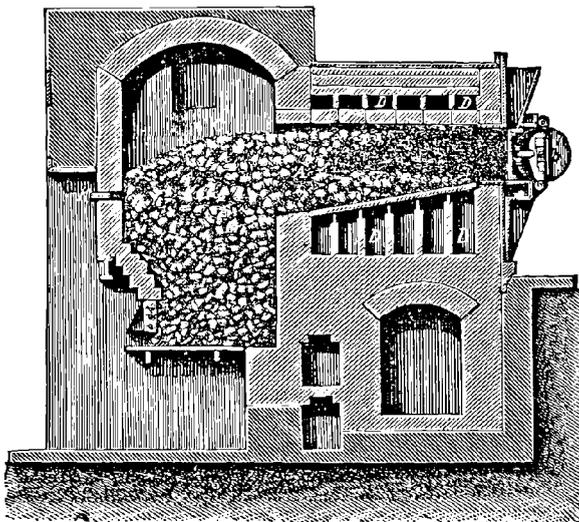


Fig. 31. — Gazogène de Lürmann.

ces deux phases de la décomposition de la houille ont lieu dans des capacités différentes. Le charbon est introduit sans interruption, à l'aide d'une machine, dans la cornue A (fig. 31) et poussé dans celle-ci. Les gaz encore chauds, résultant de la combustion dans le four adjacent, se dégagent par les canaux D et fournissent la

chaleur nécessaire, pour la distillation du charbon. Le coke formé est gazéifié dans la cuve B par l'oxygène atmosphérique qui y est introduit, et le mélange gazeux ainsi produit s'échappe par l'ouverture G.

Dans le dispositif de BOETIUS (fig. 32 et 33), deux générateurs A, établis au-des-

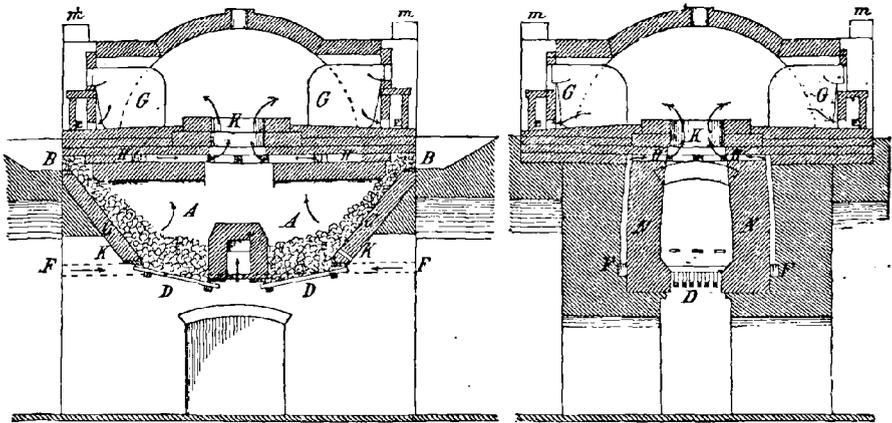


Fig. 32 et 33. — Four de Boëtius.

sous de la sole du four, sont formés par les plans inclinés C, les grilles obliques D et les murs N. La houille chargée par les ouvertures B descend sur les plans inclinés et arrive sur les grilles, après s'être transformée en coke ; ce dernier se gazéifie sur les grilles, de sorte que les gaz arrivent dans le canal K avec une température déjà élevée. L'air atmosphérique amené par les canaux latéraux F s'échauffe au contact des parois du générateur et dans les canaux horizontaux H et il vient ensuite se réunir au courant gazeux par un certain nombre d'ouvertures latérales. La flamme entoure le creuset G, tandis que la fumée se dégage par la petite cheminée m.

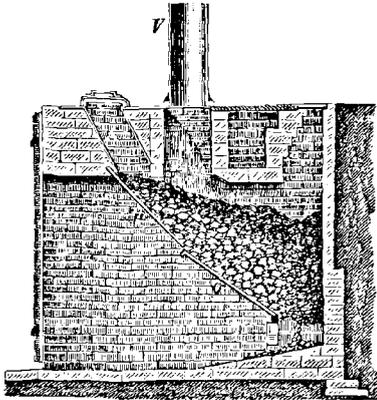


Fig. 34. — Gazogène de Siemens.

Le générateur de F. SIEMENS est très répandu. Le charbon introduit par A (fig. 34) descend peu à peu sur la grille *po* et le gaz combustible se dégage par le tuyau V.

Le gazogène pour bois ou charbon, dont les figures 35 et 36 représentent des sections verticales, donnerait, d'après E.-G. ODELS-TIERNA (1895), d'excellents résultats.

BLEZINGER (1892) recommande des générateurs à cuve rectangulaire avec double grille (fig. 37 et 38) ; les gaz se dégagent latéralement, de sorte que le charbon chargé dans la cuve distille lentement.

Suivant l'espèce du charbon employé et la manière dont l'opération est conduite, la composition des gaz de générateurs est différente. Une partie du gaz d'éclairage

est décomposée parce que le charbon, avant de perdre son gaz, est déjà en contact avec l'oxygène introduit et le gaz est partiellement brûlé. Les hydrocarbures lourds sont ainsi oxydés, mais surtout l'hydrogène. L'eau formée est ensuite de nouveau décomposée plus ou moins complètement par le coke incandescent. En outre, ici, le

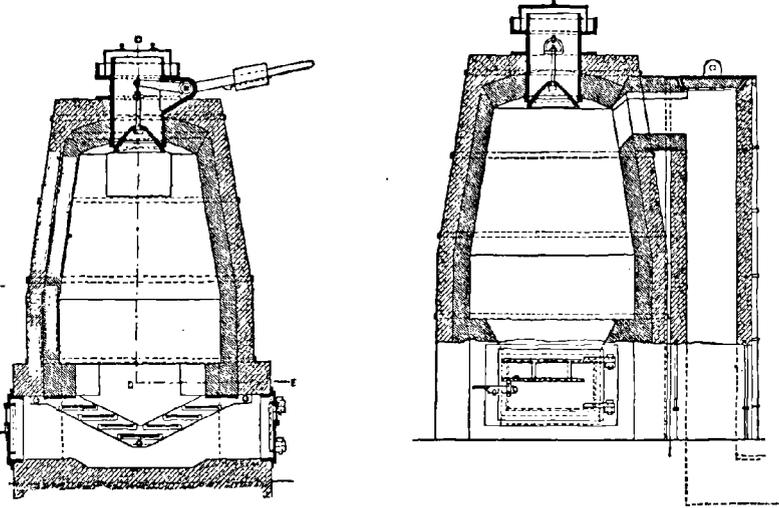


Fig. 35 et 36. — Gazogène d'Odelstjerna.

générateur est chargé chaud, ce qui a lieu le plus souvent; lorsqu'on n'injecte pas de vapeur d'eau au-dessous de la grille, il se produit encore d'autres décompositions (voy. Chap. II, *Gaz d'éclairage*), qui diminuent également la teneur en hydrocarbures lourds; cela explique pourquoi les gaz de générateurs sont généralement si peu riches en hydrocarbures lourds (environ 0,2 p. 100).

Mais ce ne sont pas là les seules décompositions possibles. Ainsi, la vapeur d'eau est décomposée par le carbone comme il a été dit. D'après NAUMANN et PISTON, le charbon de

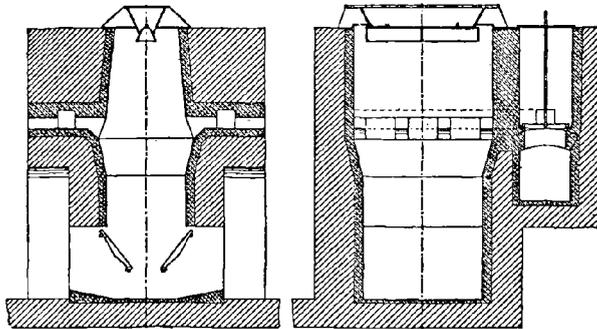


Fig. 37 et 38. — Gazogène de Blozinger.

bois n'est transformé partiellement en oxyde de carbone par l'acide carbonique sec qu'à 530-560°. L'acide carbonique sec n'est pas réduit par l'hydrogène en oxyde de carbone, même à la température de 900°. L'action de l'oxyde de carbone sur l'eau commence à 600° environ, avec formation d'acide carbonique et d'hydrogène. Si, au contraire, on chauffe des mélanges d'hydrogène et d'oxyde de carbone avec des quantités insuffisantes d'oxygène, il brûle, d'après les expériences de R. BUNSEN et d'autres, plus d'hydrogène que d'oxyde de carbone, de sorte que

l'oxygène a plus d'affinité pour l'hydrogène que pour l'oxyde de carbone. Les réactions qui se produisent dans le gazogène sont donc de nature très complexe et on ne les connaît qu'en partie, de sorte que pour le moment on doit se contenter de déterminer les produits finaux.

Les gaz provenant du canal collecteur de 8 générateurs de SIEMENS, à Essen, offraient, par exemple, d'après les expériences de F. FISCHER, la composition suivante :

	I	II	III	IV	V	Moyennes.
Acide carbonique....	6,99	5,50	5,89	3,96	4,04	5,3
Oxyde de carbone...	22,84	26,01	22,61	24,02	23,01	23,7
Méthane.....	2,99	2,46	1,39	1,63	0,52	1,9
Hydrogène.....	10,30	8,02	5,50	4,83	3,92	6,5
Azote.....	56,88	58,01	64,61	65,56	68,11	62,6

1 kg. de charbon a donné 4,52 m³ de gaz de générateur; 1 m³ de ce dernier avait un pouvoir calorifique de 1 058 calories, ce qui fait 4 760 calories pour les 4,52 m³, tandis que le pouvoir calorifique du charbon employé était égal à 7 950 calories

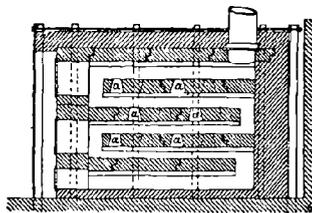


Fig. 39. — Gazogène de Perret.

(vapeur d'eau à 20°). Le gaz, refroidi à la température ordinaire, ne renfermait plus par suite que 60 p. 100 de la puissance calorifique du charbon, le reste de la chaleur ayant été employé pour l'échauffement du gaz. Et, en effet, la détermination de la température (avec le cylindre de platine, p. 5) du gaz extrait des générateurs dans la conduite principale donna 690°, tandis qu'à l'autre extrémité de la conduite, immédiatement devant le

four, on ne trouva (à l'aide de thermomètre à mercure) que 101°.

Par conséquent, on perd ici non seulement les grandes quantités de chaleur que les générateurs isolés laissent échapper par conduction et rayonnement, mais encore environ 850 calories par kilogramme de charbon, qui s'échappent de la conduite, tandis qu'il n'est apporté au four par la chaleur propre du gaz pour ainsi dire que 140 calories; soit en tout 4 900 calories. Dans les localités où le charbon n'est pas très cher, cette perte volontaire est largement compensée par la simplification des dispositifs et la sûreté plus grande dans la conduite des opérations.

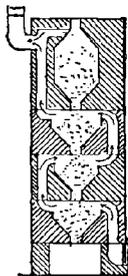


Fig. 40. — Gazogène de Dinz.

PERRET, de la même manière que dans les fours à pyrites que l'on connaît, fait tomber à l'encontre du courant d'air, sur des plaques disposées en chicanes, des combustibles pulvérulents. Ici (fig. 39), cependant, les plaques sont munies de trous *a* disposés, comme le montre la figure, de façon que le combustible pulvérulent forme des tas coniques, entre lesquels passe l'air. Le générateur de DINZ, pour combustibles pulvérulents (fig. 40), mérite d'attirer l'attention. Le dispositif de DURBS est analogue, tandis que BLEZINGER propose un gazogène rotatif.

La gazéification du carbone par l'acide carbonique ($C + CO_2 = 2CO = -38\,800$ calories) n'est qu'une réaction secondaire, pour faire repasser l'acide carbonique formé dans le générateur à l'état d'oxyde de carbone.

FR. SIEMENS veut utiliser de cette façon l'acide carbonique des gaz de la combus-

tion. Tandis que dans le dispositif de SIEMENS usité jusqu'ici on fait passer ces gaz par deux récupérateurs de chaleur, pendant que le gaz du générateur et l'air sont réchauffés dans les deux autres par la chaleur emmagasinée dans les briques dont ils sont remplis, dans le nouveau la moitié à peu près des gaz de la combustion se dégage par les récupérateurs pour l'air, l'autre moitié étant soufflée dans le générateur.

Un pareil dispositif est depuis quelque temps en activité dans les usines de la PATHER IRON AND STEEL COMPANY, à Wishaw. Les gaz produits dans le générateur B (fig. 41 à 44), muni de la trémie de chargement F, se dégagent par C; de là

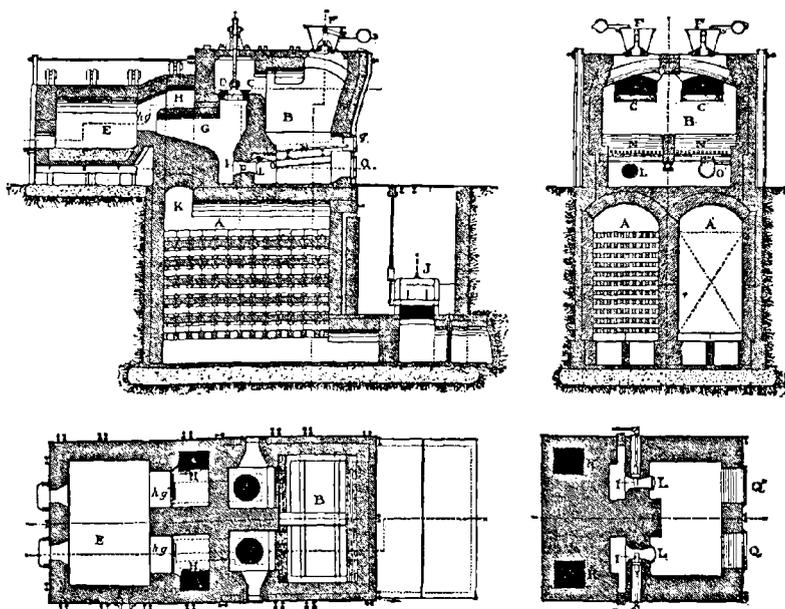


Fig. 41, 42, 43 et 44. — Nouveau gazogène de Siemens.

ils passent par la soupape D' dans l'espace G, et viennent se mélanger en h g' avec l'air réchauffé dans le récupérateur A' et arrivant par le canal K' et l'ouverture H'. La flamme pénètre dans le four de fusion E, les gaz de la combustion se dégagent en h g; une partie se rend au récupérateur A par H et le canal K; l'autre partie est soufflée de l'espace G, au moyen d'un injecteur à jet de vapeur I, en L, sous la grille N du générateur, dont la porte du cendrier Q est fermée. Au bout de quelque temps, on renverse la direction du courant gazeux.

Les appréciations fournies par HEAD et POUFF sur cette installation ne sont pas favorables. Des indications satisfaisantes sur d'autres installations de ce genre font défaut, de sorte qu'il est douteux que, comme le disent les prospectus, etc., cette régénération d'oxyde de carbone procure une énorme économie de combustible.

Les 38 800 calories nécessaires pour la gazéification de 12 kg. de carbone par l'acide carbonique doivent être apportées par la chaleur propre du gaz de la combustion. En employant des gaz de combustion qui se composent de 20 p. 100 d'acide

carbonique et 80 p. 100 d'azote, il faudrait, pour 12 kg. de carbone, 111,5 m³ de ces gaz (22,3 m³ d'acide carbonique et 89,2 m³ d'azote), et il se produirait 133,8 m³ de gaz de générateur (44,6 m³ d'oxyde de carbone et 89,2 m³ d'azote) formés de :

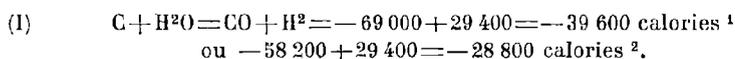
Oxyde de carbone.....	33,3 p. 100
Azote.....	66,7 —

1 m³ de ce gaz aurait une puissance calorifique de 1 018 cal. ; il n'est pas, par conséquent, meilleur qu'un gaz de générateur produit avec de la vapeur d'eau. En outre, si l'on admet que la chaleur spécifique du gaz de combustion précédent est égale à 0,36, il faudrait encore, pour que la réaction se fasse :

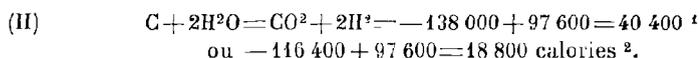
$$38\ 800 : (111,5 \times 0,36) = 970$$

que les gaz arrivent avec une température de 970° supérieure à celle que la réaction exige. La réaction exige 800 à 1 000°; les gaz devraient donc être introduits dans le générateur avec une température supérieure au point de fusion du platine, ce qui ne peut avoir lieu. Sans apport simultané d'oxygène libre, cette réaction est donc impossible. Il reste encore à démontrer si le procédé est avantageux. L'excès de chaleur du gaz de la combustion pourrait être beaucoup mieux utilisé d'une autre manière.

Dans la *gazéification du carbone par la vapeur d'eau*, les quantités de chaleur nécessaires pour qu'il se produise $\text{CO} + \text{H}^2$ ou $\text{CO}^2 + 2\text{H}^2$ sont à peu près exactement les mêmes. Il est évident que ces mélanges gazeux ont aussi presque le même pouvoir calorifique, rapporté à l'eau liquide. Le gaz, d'après l'équation :



a un pouvoir calorifique (pour 12 kg. de carbone = 44,6 m³ de gaz) de 137 200 calories, et le pouvoir calorifique de celui qui se produit d'après l'équation :



est égal à 138 000 calories. Le premier gaz se compose de 50 p. 100 d'oxyde de carbone et de 50 p. 100 d'hydrogène, le second de 33,3 p. 100 d'acide carbonique et de 66,7 p. 100 d'hydrogène. Mais en les brûlant on obtient :



par conséquent le second gaz donne deux fois plus d'eau que le premier, eau qui se dégage sous forme de vapeur avec les gaz de la combustion et donne lieu par suite à une *perte de chaleur* considérable.

D'après l'équation I, la décomposition de 18 kg. de vapeur d'eau à 20° exige 28 800 calories. Cette circonstance doit être prise en considération dans *tout générateur*, puisque l'air atmosphérique introduit contient toujours de la vapeur d'eau. Il y a déjà longtemps que l'on a remarqué qu'en mettant de l'eau dans le cendrier,

1. Eau liquide.

2. Vapeur d'eau à 20°.

notamment avec les *générateurs à coke*, on ménage les grilles et la maçonnerie des générateurs et que souvent aussi l'élimination de la scorie est rendue plus facile. C'est pour cela que très fréquemment on injecte de l'eau ou de la vapeur d'eau sous la grille des gazogènes. Si le générateur est immédiatement accolé au four que les gaz doivent chauffer, cette introduction d'eau entraîne indubitablement une *perte de chaleur*, qui est d'autant plus grande que la température avec laquelle se dégagent les gaz de la combustion est plus élevée; 18 kg. de vapeur décomposés dans le générateur lui enlèvent, d'après l'équation I, 39 600 calories, que toutefois l'hydrogène produit dégage de nouveau lors de la combustion; mais l'eau reformée entraîne, sous forme de vapeur à 1000°, 20 000 calories (en nombre rond), ou seulement 15 000 (en nombre rond), si l'on se sert de récupérateurs. La compensation de cette perte par les avantages mentionnés dépend des conditions locales; en général, cette compensation n'a pas lieu. Si au contraire la vapeur d'eau introduite est produite par la chaleur des gaz de la combustion, qui autrement serait perdue, cette perte de chaleur diminue de 11 à 12 000 calories; elle ne disparaîtrait tout à fait que si la vapeur d'eau, produite sans frais, était introduite dans le générateur avec une température égale à celle que possèdent les gaz de la combustion sortant de l'appareil.

— Ainsi, par exemple, d'après des expériences effectuées par F. FISCHER, les gaz d'un générateur de KLÖNNE sans (I) et avec injection de vapeur d'eau (II) offraient la composition suivante :

	I	II
Acide carbonique.....	2,0	6,9
Oxyde de carbone.....	29,4	26,0
Méthane.....	traces	0,4
Hydrogène.....	1,9	14,0
Azote.....	66,7	52,8

1 kg. de coke, avec 92,7 p. 100 de carbone, a donné : dans le premier cas, 5,47 m³ de gaz avec une puissance calorifique de 5 205 calories = 69 p. 100; dans le second cas, 5,15 m³ avec 6 150 calories = 82 p. 100. Mais la chaleur que le dernier gaz donne de plus en brûlant est absorbée dans le générateur par la décomposition de l'eau, de sorte que la température des gaz à leur entrée dans le four établi immédiatement au-dessus du générateur est d'autant moins élevée. Mais comme les gaz arrivaient dans la cheminée avec une température de 600°, la perte de chaleur par la vapeur d'eau s'élevait par kilogramme de coke à 150 calories environ de plus que dans le premier générateur.

L'emploi de la vapeur d'eau est plus favorable, lorsque le générateur se trouve *éloigné* du lieu où le gaz est employé, de sorte qu'une partie plus ou moins grande de la chaleur propre du gaz produit se perd dans le milieu ambiant. Si avant son emploi le gaz est refroidi à la température de l'air, son pouvoir calorifique plus élevé apparaît tout d'abord comme un gain immédiat, mais qui est d'autant plus faible que les gaz de la combustion se dégagent avec une température plus élevée et que le refroidissement des gaz du générateur est plus faible. L'*introduction de vapeur d'eau dans les générateurs* ne doit donc pas être généralement recommandée, parce que dans la plupart des cas elle entraîne une perte de chaleur. Comme on l'a déjà dit, la compensation de cette perte par d'autres avantages dépend des conditions locales.

Gaz mixte¹. — De nombreuses tentatives ont été faites en vue de généraliser l'emploi de ces *gaz de générateurs riches en hydrogène* pour le chauffage et les moteurs à gaz. Dowson est parvenu, il y a quelques années, à une solution pratique du problème. Son appareil, tel qu'il est actuellement construit par la fabrique de moteurs à gaz de Deutz, ressemble à peine à celui qui est décrit dans le brevet (1887). Il se compose d'une petite machine à vapeur, d'un gazogène *c* (fig. 45) avec barillet, d'un ou plusieurs laveurs (*scrubbers*) *a* et d'un gazomètre. La petite chaudière, avec une très faible capacité d'eau, a une boîte à feu verticale, qui est fermée avec un couvercle. Dans cette boîte est fixé au-dessus du feu un tube en fer spiraliforme, à travers lequel passe la vapeur allant de la chaudière à l'injecteur *b*. La vapeur d'eau

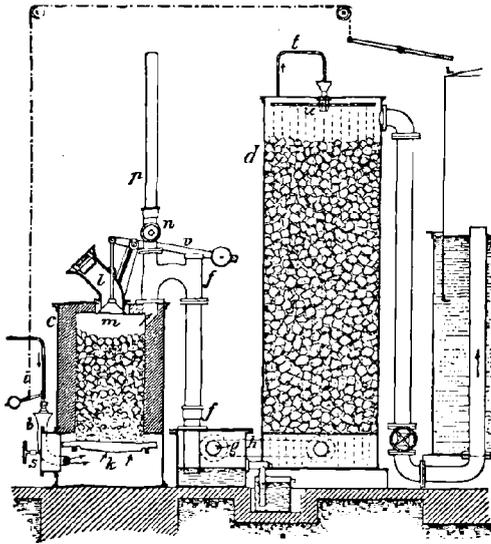


Fig. 45. — Appareil à gaz mixte de Dowson.

ainsi surchauffée dans ce tube refoule, par l'intermédiaire de *b*, de l'air dans le cendrier *k*, qui se trouve au-dessous de la grille du générateur et est hermétiquement fermé pendant le travail au moyen de la porte *s*. Au-dessus de la grille se trouve la cuve *m* du générateur; elle est garnie de briques réfractaires et remplie de combustible incandescent. Pendant le travail la trémie de chargement est fermée au moyen d'un cône qui, à l'aide d'un levier et d'un contrepoids, est hermétiquement appliqué contre le bord du tuyau terminant la trémie. L'espace *l* qui se trouve au-dessus du cône est rempli de combustible, après quoi la trémie est hermétiquement

fermée à l'aide d'un couvercle. Si, en soulevant le contrepoids *v*, on abaisse le cône, le combustible contenu dans la trémie tombe dans la cuve du générateur, qui est ensuite refermée par le cône. Grâce à ce mode de chargement, la sortie du gaz du générateur est rendue impossible.

La fumée dégagée lors de la mise en feu de l'appareil, ainsi que le gaz de moindre valeur produit au début du soufflage sont évacués au dehors par le tuyau *p*. Ce dernier est fermé à l'aide du robinet *n*, lorsque le gaz doit se rendre par le barillet dans le laveur et le gazomètre. Le gaz produit dans le générateur passe par le tube *f* dans le barillet *g*. Comme le tube *f* plonge dans l'eau qui se trouve dans le barillet, il est impossible que le gaz retourne du gazomètre dans le générateur, lorsque la production du gaz est interrompue dans ce dernier. Du barillet *g*, le gaz est amené

1. En présence de l'importance toujours croissante du gaz de générateurs pour les *moteurs à gaz*, il convient de donner à ce gaz une courte dénomination, qui le distingue du gaz des générateurs à coke des usines à gaz, employé avec sa température primitive, et du gaz à l'eau. Comme avec soufflage d'air chaud on obtient un mélange de même composition, la dénomination de *gaz mixte* est tout à fait convenable.

par le tuyau *h* dans le laveur *d*; celui-ci est un vase cylindrique en tôle rempli de coke qui, au moyen du tube *u*, est continuellement arrosé avec de l'eau amenée par le tuyau *t*. L'eau qui se rassemble dans la partie inférieure du laveur arrive par un tube particulier dans le barillet, duquel elle sort par un trop-plein. Le coke qui se trouve dans le laveur est employé, lorsqu'il ne peut plus servir à l'épuration, pour le chauffage de la petite chaudière ou à un autre usage. Lorsque le gazomètre est plein, le robinet *i* qui, au moyen d'une chaîne, est relié à la cloche du gazomètre, se ferme de lui-même. Le courant d'air soufflé, qui pénètre dans le cendrier *k* du générateur, est ainsi à peu près supprimé et la production du gaz diminuée, jusqu'à ce que l'abaissement de la cloche ouvre de nouveau le robinet *i*.

Des échantillons de gaz prélevés par F. FISCHER à deux jours différents dans deux appareils d'une fabrique de Hanovre ont donné en moyenne :

Acide carbonique.....	7,2	p. 100
Oxyde de carbone.....	26,8	—
Méthane.....	0,6	—
Hydrogène.....	18,4	—
Azote.....	47,0	—

1 kg. de l'antracite employée donne en chiffres ronds 4,8 m³ de gaz; 1 m³ de gaz a un pouvoir calorifique de 1 345 cal., soit pour les 4,8 m³ 6 456 cal. Les gaz quittaient le générateur avec une température de 495°, ils enlevaient par conséquent 600 cal., et le mélange de vapeur et d'air avait 95°. L'antracite ayant en nombre rond une puissance calorifique de 7 800 cal., la chaleur est utilisée de la manière suivante :

Gaz, puissance calorifique.....	6456 cal.	82,8 p. 100
Gaz, chaleur propre.....	600 —	7,7 —
Perte par conduction et rayonnement.....	744 —	9,5 —

On peut diminuer les 9,5 p. 100 de perte par conduction et rayonnement en entourant les parois en fer du générateur avec une enveloppe conduisant mal la chaleur et en ne mettant pas d'eau sur le couvercle, comme cela a lieu maintenant. Une partie de cette chaleur sera alors employée pour la décomposition d'autre vapeur d'eau ou acide carbonique, une autre partie, surtout celle qui maintenant passe dans l'eau, servira à augmenter la chaleur propre du gaz. Cette dernière pourrait, au moyen de dispositions simples, être utilisée pour réchauffer le mélange de vapeur et d'air.

Le *générateur à gaz mixte* de J.-W. TAYLOR consiste en une cuve cylindrique en tôle; il est muni d'un appareil de chargement à cloche A (fig. 46), d'un revêtement réfractaire M et d'un cendrier fermé par des portes D. Le vent, introduit dans ce dernier au moyen d'un injecteur à jet de vapeur I, pénètre dans le tube central K, qui sert de tourillons pour la plaque annulaire G, que l'on peut faire tourner à l'aide de la manivelle E. La zone de combustion commence à 10 cm. au-dessus du cône d'entrée du vent; dès qu'elle s'élève, ce que l'on peut reconnaître par les regards B, on la ramène avec la masse du combustible tout entière à la hauteur convenable, en tournant la plaque G, sans arrêter le vent. Cet appareil donne de bons résultats.

Dans l'*appareil à gaz mixte* de MATTER ET C^{ie}, de Rouen, le gazogène A (fig. 47)

consiste en un générateur cylindrique en tôle garni intérieurement de briques réfractaires K; entre la tôle et les briques se trouve en outre une couche isolante formée de sable. Le combustible, supporté par la grille C, est chargé par la trémie MN. Une

seconde grille inclinée, formée d'un petit nombre de grandes plaques D, empêche la chute du charbon dans le cendrier et divise le courant d'air arrivant sur le charbon incandescent. Par le robinet établi en W, un mince filet d'eau coule dans l'auge E; dans cette dernière, l'eau s'échauffe et tombe ensuite goutte à goutte dans le cendrier. On se sert avec avantage de l'eau déjà échauffée qui a servi à refroidir le cylindre du moteur à gaz. Une partie de l'eau se vaporise dans le cendrier et pénètre à l'état de vapeur dans la couche de combustible incandescent, tandis que l'excès de l'eau s'écoule en J; de cette façon, on est sûr que l'eau est toujours en quantité suffisante. En H pénètre un courant d'air envoyé sous la grille par une petite soufflerie, courant qui entraîne avec lui la vapeur d'eau. Le gaz se rend par S dans

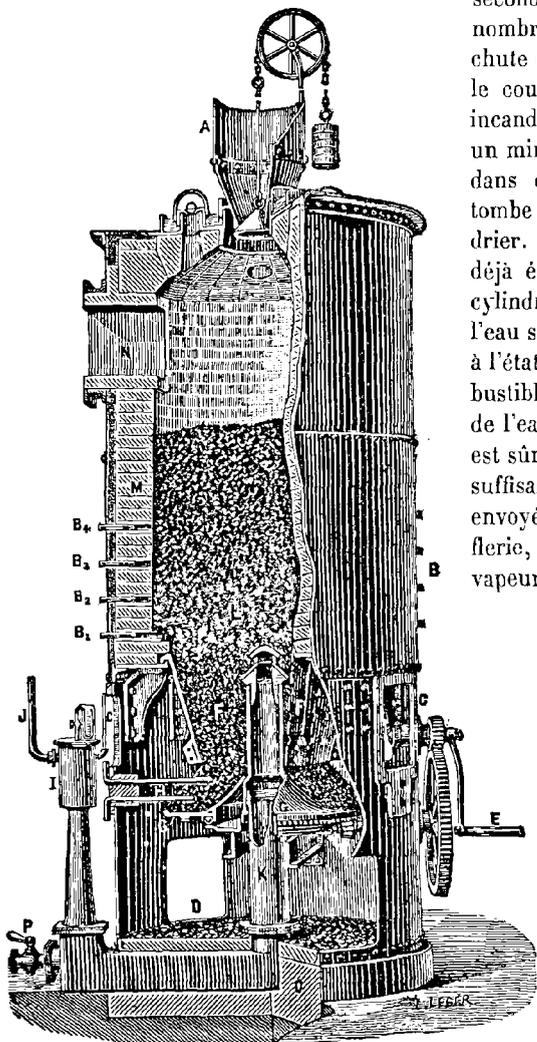


Fig. 46. — Appareil à gaz mixte de Taylor.

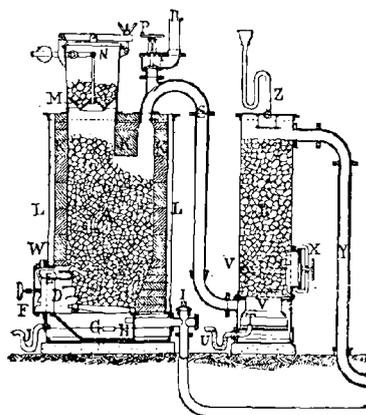


Fig. 47. — Appareil à gaz mixte de Matter.

le laveur B, en surmontant la faible résistance qu'il rencontre dans la fermeture hydraulique T, qui empêche le retour du gaz vers le générateur. Le gaz, en traversant la couche de coke qui repose sur la grille V, laisse les particules de poussière qu'il tenait en suspension et, en outre, il est refroidi par l'eau, que le siphon Z déverse sous forme de pluie; l'eau de réfrigération s'écoule par V et le gaz arrive par Y dans le gazomètre et à la machine. Tous les deux ou trois jours, on retire par le trou

d'homme X le coke contenu dans le laveur et on le brûle dans le générateur. Le gazomètre est maintenu toujours plein, ce qui permet de faire fonctionner le moteur à tout instant ; la soufflerie est ainsi mise en marche et le générateur porté en peu de temps à la température convenable. Exactement comme dans l'appareil à gaz mixte, l'arrêt de l'injecteur a lieu spontanément, lorsque la cloche du gazomètre a atteint son niveau le plus élevé ; une soupape qui se trouve sur la conduite d'air s'ouvre alors automatiquement, parce qu'elle est reliée à la cloche du gazomètre au moyen d'un fil métallique ; l'air se dégage alors à l'extérieur et la production du gaz cesse complètement ou partiellement. Le chargement du générateur a lieu toutes les cinq à six heures ; toutes les vingt-quatre heures, on retire la cendre par F et l'on pique le feu entre les barreaux D. Lors de l'arrêt du moteur, on ouvre la soupape d'air J jusqu'à une certaine hauteur et l'on soulève un peu le tiroir P. Il se produit ainsi pendant le repos un léger courant d'air à travers le générateur, de sorte que, si c'est nécessaire, on peut entretenir le feu avec une très faible dépense. L'appareil mérite d'être recommandé.

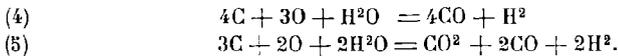
Dans la préparation du gaz mixte, la réaction $C + O^2 = CO^2$ ne devrait pas se produire. Lors de la décomposition de la vapeur d'eau par le charbon, il peut se passer les réactions suivantes :

	Chaleur dégagée dans le gazogène.	Pouvoir calorifique du gaz.
(1) $C + H^2O = CO + H^2$	28 800 calories.	126 400 calories.
(2) $C + 2H^2O = CO^2 + 2H^2$	18 800 —	116 400 —

Comme dans le gazogène, de la réaction :

(3) $C + O = CO$	29 400 calories,	68 200 calories,
------------------------	------------------	------------------

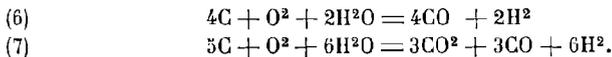
environ 10 000 calories sont utilisées, la réaction 1 exige trois fois la réaction 3, tandis que la réaction 2 ne l'exige que deux fois, par conséquent :



On a donc pour 48 ou 36 kg. de carbone :

	Quantités en m ³ .		Composition p. 100.	
	(4)	(5)	(4)	(5)
CO ²	—	22,3	—	11,4
CO.....	89,2	44,6	37,6	22,8
H.....	22,3	44,6	9,4	22,8
Az.....	125,8	83,9	53,0	43,0
	237,3	195,4	100,0	100,0

Si dans le gazogène on pouvait utiliser presque toute la chaleur (en chauffant l'air et la vapeur), on pourrait obtenir pour deux fois la réaction 3, deux fois la réaction 1 et trois fois la réaction 2 :



On a donc pour 48 ou 60 kg. de carbone :

COMBUSTIBLES

	Quantité en m ³ .		Composition p. 100.	
	(6)	(7)	(6)	(7)
CO ²	—	66,9	—	20,3
CO.....	89,2	44,6	41,1	13,6
H.....	44,6	138,8	20,4	40,7
Az.....	83,5	83,5	38,5	25,4
	<u>217,3</u>	<u>328,8</u>	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

On obtient donc des gaz avec un pouvoir calorifique élevé; il faudrait par conséquent s'efforcer de chauffer aussi parfaitement que possible le mélange d'air et de vapeur employé. Il faut autant que possible éviter d'introduire un excès de vapeur, parce que cet excès abaisse la température. D'après l'équation 6, il faut pour 44,6 m³ d'oxygène ou 128 m³ d'air, 36 kg. de vapeur d'eau.

Comme l'élimination des matières goudronneuses contenues dans un gaz, c'est-à-dire sa purification, est une opération très ennuyeuse pour les petites installations, celles-ci préfèrent généralement l'antracite ou le coke. La séparation du goudron serait une opération relativement simple pour les grandes installations, de sorte que ces dernières pourraient, dans nombre de cas, employer de la houille, même du charbon à gaz. Le gaz contiendrait alors beaucoup plus de méthane et environ 0,5 p. 100 d'hydrocarbures lourds. D'autres matières brutes, comme le lignite et la tourbe, pourraient aussi attirer l'attention, d'autant plus que le coke de lignite réduit beaucoup plus facilement que l'antracite la vapeur d'eau et l'acide carbonique. Comme lorsqu'on soumet ces substances à la distillation elles donnent de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau et du goudron, il serait avantageux pour la grande industrie, dans certaines circonstances, de souffler de haut en bas après chaque chargement avec l'air réchauffé à environ 400° par le gaz formé ou de réunir deux générateurs, afin d'obtenir des gaz riches. Le gaz mixte est surtout employé pour actionner les *moteurs à gaz*.

Gaz à l'eau. — On sait depuis longtemps que la vapeur d'eau dirigée sur des charbons ardents donne naissance à de l'hydrogène mélangé d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. En se basant sur cette réaction, on a tenté à plusieurs reprises de chauffer du charbon de bois, du coke ou de l'antracite dans des cornues horizontales ou verticales et d'introduire ensuite dans celles-ci de la vapeur d'eau. On faisait en sorte que, outre l'hydrogène, il se produisit surtout de l'acide carbonique, que l'on éliminait au moyen d'un lait de chaux ou d'une lessive de soude. Ce gaz fut employé pour l'éclairage à Narbonne, par exemple. Mais partout ce procédé fut reconnu comme peu avantageux.

Pour rendre le procédé viable, on dut remplacer les cornues chauffées extérieurement par des *fours à cuve*, dans lesquels on introduisait *alternativement* de l'air et de la vapeur d'eau. Les dispositifs de LOWE¹, de STRONG, de DWIGHT et d'autres sont basés sur ce principe. Mais le procédé ne fut rendu applicable en Allemagne qu'à la suite des perfectionnements apportés dans les usines de SCHULZ, KNAUDT et C^{ie}, à Essen (1887).

Dans le dispositif actuellement en usage à Essen et à Witkowitz, la vapeur, dont l'entrée peut être réglée par le tiroir V (fig. 48 à 50), pénètre par D dans le géné-

1. Le procédé est employé dans un grand nombre de villes de l'Amérique du Nord. (Voy. Gaz d'éclairage.)

Witkowitz, la partie supérieure du tiroir refroidi avec de l'eau est placée pendant le soufflage de façon que la conduite d'air communique avec le générateur, le registre d est ouvert, de même que la soupape du gaz de générateur G ; le canal g conduisant le gaz au laveur et le tiroir V sont fermés. Pendant la préparation du gaz, G et d sont fermés; la partie supérieure du tiroir refroidi au moyen d'eau ferme la conduite d'air et rétablit la communication du générateur avec le laveur; V est ouvert. La communication entre le gazomètre et le générateur n'est alors

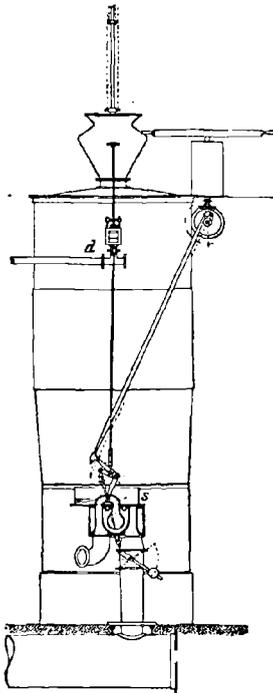


Fig. 50. — Générateur de l'appareil précédent.

interrompue que par la fermeture hydraulique W , dont la hauteur est égale à 100 mm. Les leviers que porte la tige w_1 , actionnée par l'arbre régulateur w_2 , font mouvoir la partie supérieure du tiroir S et ouvrent et ferment d et le tiroir V . Un levier fixé sur w_2 ouvre et ferme la soupape G ; la roue H sert à faire tourner w_2 . Ces différentes pièces sont disposées de telle sorte qu'en faisant tourner H d'un côté, la partie supérieure de S ferme la conduite d'air et ouvre celle du gaz. En même temps, d et G sont fermés, et le tiroir de V est ouvert. En tournant de l'autre côté, la partie supérieure de S ferme la conduite du gaz et ouvre la conduite d'air, en même temps d et G sont ouverts et le tiroir de V est fermé. L'ouvrier a par conséquent à tourner la roue H d'un côté ou de l'autre pour que l'appareil produise du gaz ou que l'air s'y introduise; une négligence de son fait ne peut occasionner aucun accident. La trémie E est disposée de façon que, lorsque e_1 est ouvert, e_2 reste fermé; si e_1 est fermé, e_2 peut être ouvert. Chaque fois que l'on vide la trémie, il ne s'échappe du générateur que la quantité de gaz qui peut être contenue dans la trémie. A Witkowitz, il y a en activité deux générateurs de chacun 10 m³ de capacité. On introduit alternativement de la vapeur pendant cinq minutes (on fait du gaz) et de l'air pendant dix minutes. Le gaz obtenu pendant l'injection de l'air (gaz de Siemens) est brûlé

sous quatre chaudières à vapeur, le gaz à l'eau est surtout employé pour l'éclairage et pour actionner des machines à gaz.

FR. FISCHER a observé plusieurs fois à Essen la marche d'un dispositif composé d'un pareil générateur avec laveur. A chaque fois, on faisait pendant 4 minutes du gaz à l'eau et pendant 11 minutes du gaz de générateur. Le 21 juillet 1887, on prépara de 9 heures 10 minutes à midi, puis de 2 heures 21 minutes à 6 heures 11 minutes, 3 690 m³ de gaz à l'eau¹ et on employa pour cela 3 256 kg. de coke. Ce dernier offrait la composition suivante :

1. Ces mensurations ont été effectuées sur le gazomètre même; elles ne sont pas par suite tout à fait exactes.

Carbone.....	84,8
Hydrogène.....	0,5
Azote, oxygène.....	2,1
Cendre.....	10,6
Eau.....	2,0

Les gaz de générateur étaient composés comme il suit (moyenne de 2 analyses) :

	Après 1	6	10 minutes.
Acide carbonique.....	7,04	4,03	1,60
Oxyde de carbone.....	23,68	28,44	32,21
Méthane.....	0,44	0,39	0,18
Hydrogène.....	2,95	2,20	2,11
Azote.....	65,89	64,94	63,90

Les déterminations de l'acide carbonique, effectuées au générateur même, ont donné 1,5 à 7,2 p. 100. Les gaz contiendraient moins d'acide carbonique, si on n'avait pas aussi fortement soufflé. 1 m³ de ces gaz a, par conséquent, en moyenne, un pouvoir calorifique de 950 calories et il contient 0,718 kg. de carbone. La température des gaz s'élevait jusqu'à 505°. — Après 1,2 1/2 et 4 minutes de marche pour gaz à l'eau, ce dernier offrait la composition suivante (moyennes de trois séries d'expériences) :

	Après 1	2,5	4 minutes.
Acide carbonique.....	1,8	3,0	5,6
Oxyde de carbone.....	45,2	44,6	40,9
Méthane.....	1,1	0,4	0,2
Hydrogène.....	44,8	48,9	51,4
Azote.....	7,1	3,1	1,9

Des échantillons de gaz du gazomètre (I, II) et de l'épurateur (III) contenaient :

	I	II	III	Moyenne.	Pouvoir calorifique Calories.
Acide carbonique.....	2,71	3,88	3,41	3,3	0
Oxyde de carbone.....	43,95	44,05	43,01	44,0	1345
Méthane.....	0,21	0,41	0,36	0,4	34
Hydrogène.....	48,97	47,80	48,92	48,6	1274
Azote.....	4,06	3,86	4,30	3,7	0
					<hr/> 2654

1 kg. de coke a fourni 1,13 m³ de gaz à l'eau, correspondant à 2970 calories. Ce volume de gaz contenait $1,13 \times 0,477 \times 0,5395 = 0,291$ kg. de carbone. Les 0,577 autres kg. de carbone avaient fourni 3,13 m³ de gaz de générateur. Des 7000 calories du coke, il se trouve par conséquent :

Dans le gaz à l'eau.....	2 970 cal. = 42 p. 100 ¹
— le gaz de générateur.....	2 970 " = 42 —

1. Il n'est pas tenu compte ici de la chaleur de la vapeur d'eau introduite dans le générateur. Les 1,133 m³ de gaz à l'eau exigent 0,450 m³ de vapeur d'eau, correspondant à 290 calories, de sorte que 550 calories en nombre rond constituent la perte de chaleur du générateur et du gaz de Siemens.

La quantité d'eau employée pour la réfrigération s'élevait par heure aux chiffres suivants :

	Litres.	Température.
Buse.....	4 500	70°,5
Tiroir.....	420	82
Scrubber.....	2 700	71

L'eau de réfrigération absorbe donc par heure 380 000 calories (en nombre rond), ou par kilogramme de coke gazéifié 800 calories environ. Comme cette chaleur est en partie enlevée au coke incandescent, il est avantageux dans certaines circonstances de supprimer le réfrigérant annulaire, et alors la scorie est retirée à l'état liquide, mais la maçonnerie de la cuve peut être endommagée, ce qui toutefois n'a presque jamais lieu maintenant. En outre, il est à remarquer que, vers la fin de la confection du gaz à l'eau, il passe de la vapeur en excès, qui, dans tous les cas, occasionne une perte de chaleur. On devrait donc recommander de diminuer l'introduction de la vapeur suivant la diminution de la température. Si le gaz de générateur est dirigé dans un collecteur de poussières et ensuite conduit à une grande distance, comme à Hørde, la *chaleur propre du gaz* se perd, tandis qu'à Witkowitz et à Essen une partie de la chaleur propre est amenée aux chaudières à vapeur. Dans les localités où le prix des combustibles n'est pas très élevé, le premier procédé doit être recommandé, puisqu'il est plus simple et que l'opération peut être conduite avec plus de sécurité.

Le gaz à l'eau est employé avantageusement pour l'éclairage à l'aide des peignes en magnésie de FAHNEJELM (voy. Chap. II) ¹. 180 litres de gaz à l'eau donnent, comme F. FISCHER s'en est assuré lui-même, avec un peigne neuf, 22 à 24 bougies, et après 60 heures encore 16 bougies environ; 100 bougies-heure exigent 0,8 à 1 m³ de gaz; un peigne coûte 19 centimes environ. Comme maintenant, à Essen, 1 m³ de gaz à l'eau coûte environ 1 centime 25, 100 bougies-heure ne reviennent qu'à 1 centime 87 — 2 centimes 50, par conséquent à un prix beaucoup moindre que les autres modes d'éclairage. Des expériences plus récentes ont donné pour 100 bougies-heure 4 centimes 1/2 (1893). Le gaz à l'eau pur est très avantageux pour l'éclairage par incandescence (voy. Chap. II). En tenant compte des intérêts des frais d'établissement des conduites avec leurs embranchements, le gaz à l'eau reviendrait naturellement à un prix plus élevé, mais, dans un très grand nombre de cas, à un prix *beaucoup moindre* que le gaz d'éclairage, et même que le *pétrole*.

Le gaz à l'eau est employé à Essen pour le soudage des tubes ondulés; PINTSCH s'en sert pour souder des récipients à gaz, des bouées, des chaudières à cellulose, etc., ainsi que pour la fusion du bronze, etc.; à Witkowitz, on l'emploie pour actionner les machines à gaz, usage pour lequel le gaz mixte doit être préféré.

Le prix de revient de 1 m³ de gaz à l'eau pour l'*éclairage*, le *chauffage*, etc., s'élève, d'après BLAS (1890), avec une fabrication journalière de 20 heures, aux chiffres suivants :

1. Pour reconnaître facilement les fuites qui peuvent se produire dans les conduites, 10 gr. de mercaptan suffisent pour rendre très odorants 20 000 m³ de gaz à l'eau. On a aussi proposé l'acroléine et la thioacétone.

Grandeur des appareils. Production par heure. m ³	1 000	500	150
Frais d'établissement..... francs.	125 750	66 500	33 625
	Centimes.	Centimes.	Centimes.
Amortissement et intérêts 9 p. 100 par m ³	0,190	0,200	0,331
Combustible 1 kg par m ³ et 10 fr. la tonne	1,000	1,000	1,000
Épuration du gaz au moyen du mélange Lux.....	0,0375	0,0375	0,0375
Eau pour le refroidissement et la chaudière à vapeur.	0,100	0,100	0,100
Main-d'œuvre.....	0,150	0,250	0,500
Prix de 1 m ³ pour le chauffage, etc.....	1,475	1,587	1,968
Il faut ajouter pour l'éclairage : par peigne 12 cent. 1/2, pour 80 heures = 0,156 cent. par heure et 5 heures d'éclairage par m ³ = 0,781 cent. pour 1 m ³	0,781	0,781	0,781
Prix de 1 m ³ pour l'éclairage, etc.....	2,256	2,342	2,750
Si le gaz du générateur trouve emploi, le gaz à l'eau ne doit être chargé que de 0,5 kg de coke; le prix est alors.....	1,756	1,868	2,250

D'après d'autres indications (1893), le prix de revient du gaz à l'eau varie de 3,25 à 7 centimes par m³.

Le tableau suivant donne la comparaison du rendement en gaz de générateur et en gaz à l'eau fourni par le même coke :

	GAZ D'ÉCLAIRAGE	GAZ DE GÉNÉRATEUR			GAZ A L'EAU		
		DE HOUILLE	DE COKE		DE COKE		DE HOUILLE
			Sans eau.	Avec eau.	Gaz de générateur.	Gaz à l'eau.	
Hydrocarbures lourds.....	3,8	—	0	0	0	0	1
Méthane.....	36,0	1,9	traces	0,4	0,3	0,4	8
Hydrogène.....	48,0	6,5	1,9	14,0	2,3	48,6	48
Oxyde de carbone.....	8,0	23,7	29,4	26,0	28,5	44,0	37
Acide carbonique.....	1,4	5,3	2,6	6,9	4,0	3,3	3
Azote.....	2,8	62,6	66,7	52,8	64,9	3,7	3
Pouvoir calorifique de 1 m ³ de gaz.....	5340	1050	950	1190	950	2630	3250
1 kg. de charbon donne mètres cubes de gaz.....	0,3	4,52	5,0	4,77	3,13	1,13	1,2
Rendement pour 100.....	20	60	68	80	42	42	50
					84		

Par conséquent, tandis que 1 kg. du meilleur charbon donne tout au plus 0,3 m³ de gaz d'éclairage, on obtient avec 1 kg. de coke ordinaire 1,13 m³ de gaz à l'eau et 3,13 m³ de gaz de générateur, qui réunissent 84 p. 100 du pouvoir calorifique du coke employé. Si l'on enlevait partiellement le gaz à la houille et si ensuite on

gazéifiait immédiatement le coke, puis si on mélangeait le gaz expulsé avec le gaz à l'eau, on obtenait un gaz qui avait à peu près la composition indiquée dans la dernière colonne, avec un pouvoir calorifique de 3 250 calories environ par mètre cube. — Avec ce gaz riche, on avait, comme produits secondaires, du goudron, de l'ammoniaque et du cyanogène, comme dans le procédé ordinaire de préparation du gaz d'éclairage; en outre, les quantités correspondantes de gaz de générateur, comme dans le procédé ordinaire de préparation du gaz à l'eau. De plus, si au lieu de faire passer ces gaz immédiatement dans le laveur et le collecteur de poussière, comme il est dit page 59, on les faisait passer à travers un réchauffeur tubulaire (analogue aux appareils à chauffer le vent des hauts fourneaux), on pourrait employer, lors du soufflage, de l'air fortement chauffé, et par suite porter en un temps beaucoup plus court au degré nécessaire la température du contenu du générateur. De cette façon, on pourrait obtenir proportionnellement plus de gaz à l'eau et élever le rendement calorifique à environ 50 p. 100 pour ce dernier ou à 60 p. 100 pour le gaz à l'eau obtenu avec la houille. La vapeur d'eau nécessaire pourrait naturellement être aussi obtenue par la chaleur perdue, ou bien on la produirait avec une partie du gaz de générateur.

DELLWIK a proposé de travailler avec une faible couche de coke, par suite de former, en soufflant de l'air chaud, de l'acide carbonique (au lieu d'oxyde de carbone), afin de produire plus rapidement et en plus grande quantité du gaz à l'eau; il n'existe encore aucune indication satisfaisante sur ce procédé.

Gaz naturel. — On trouve en Amérique des gaz naturels carburés se dégageant du sol en quantité suffisante pour être utilisés au chauffage et à l'éclairage; le dégagement de ce gaz n'est pas spontané, il ne se produit qu'à la suite de forage de puits plus ou moins profonds. Le premier puits qui ait donné du gaz a été foré à Eaton (Delaware) en septembre 1886; le nombre des trous de sonde actuels est évalué à 1 500. L'étendue du terrain dans lequel ils sont creusés est d'environ 13 000 kilomètres carrés, la moitié a donné des puits à gaz de première qualité, qui ont de 243 à 305 m. de profondeur et dont le gaz provient exclusivement des calcaires de Trenton (silurien), comme c'est aussi le cas dans l'Ohio, ce qui explique l'analogie de composition de ces gaz :

	OHIO			INDIANA			
	EASTORIA	FINDLAY	S'-MARY'S	MUNCIE	ANDERSON	KOKOMA	MARION
Hydrogène.....	1,89	1,64	1,94	2,35	1,86	1,42	1,20
Gaz des marais....	92,84	93,35	93,85	92,67	93,07	94,16	93,57
Gaz oléfiant.....	0,29	0,35	0,20	0,25	0,47	0,30	0,15
Oxyde de carbone.	0,55	0,41	0,44	0,45	0,73	0,55	0,60
Acide carbonique.	0,20	0,25	0,23	0,25	0,26	0,29	0,30
Oxygène.....	0,35	0,39	0,35	0,35	0,42	0,30	0,55
Azote.....	3,82	3,41	2,98	3,53	3,02	2,80	3,42
Hydrogène sulfuré.	0,15	0,20	0,21	0,15	0,15	0,18	0,20

La valeur de ce gaz naturel, qui est surtout employé pour le chauffage de chau-

dières à vapeur, de fours de fusion, a été évaluée en 1888 à 23 millions de dollars et en 1896 à 13 millions seulement, parce que la pression du gaz a beaucoup diminué, de sorte que cette source de force disparaîtra bientôt.

B. — APPAREILS DE CHAUFFAGE

GÉNÉRALITÉS

Combustion. — Lorsqu'on chauffe le bois, la tourbe, le lignite ou la houille, ils dégagent des gaz ¹. Si le chauffage a lieu en présence de l'air, et si la température est assez élevée pour que les éléments du gaz puissent se combiner avec l'oxygène, si, par conséquent, sa *température d'inflammation* est au moins atteinte, le gaz s'enflamme et brûle avec une flamme éclairante, parce que le mélange du gaz et de l'air ne se produit pas instantanément, mais seulement peu à peu. Le charbon de bois, le charbon de tourbe ou le coke, qui restent après le départ du gaz, ne peuvent plus, parce qu'ils sont *solides*, se mélanger avec l'air, et c'est pour cela qu'ils ne se combinent qu'à la surface avec l'oxygène, de sorte qu'ils ne brûlent pas avec flamme, mais deviennent seulement incandescents. Si, lorsque l'oxygène est complètement transformé en acide carbonique, l'air reste encore en contact avec le charbon, l'acide carbonique, la température étant suffisamment élevée, absorbe encore un atome de carbone : $\text{CO}^2 + \text{C} = 2\text{CO}$ et il se forme de l'oxyde de carbone. La rapidité avec laquelle s'opère cette transformation croît avec la température, avec la porosité du combustible (avec le charbon de bois elle est beaucoup plus grande qu'avec le coke) et la durée du contact (c'est-à-dire avec la hauteur de la couche du combustible, et en raison inverse de l'intensité du tirage).

Dans nos foyers ordinaires, ces réactions se produisent l'une à côté de l'autre. Pour obtenir une combustion complète, une *quantité suffisante d'oxygène* ou d'air et une *température suffisamment élevée* sont donc nécessaires.

Fumée. — Les plaintes relatives aux inconvénients de la fumée sont aussi anciennes que l'emploi de la houille elle-même. Le conseil municipal de Zwickau a, dès l'année 1348, défendu expressément aux forges établies devant les portes de la ville de se servir de la houille. Au commencement du xiv^e siècle le gouvernement anglais fut supplié d'interdire l'usage de la houille. A la fin du xvi^e siècle, la reine Elisabeth publia une ordonnance défendant expressément d'infecter l'air par la combustion de la houille dans des foyers. Au commencement du xvii^e siècle, la population de Londres était, malgré cela, si fortement incommodée par la fumée de la houille, qu'une commission du gouvernement ordonna la destruction de tous les foyers à houille et défendit que désormais on se servit de ce charbon. Mais, dès l'année 1673, de nouvelles lois contre la fumée des cheminées furent nécessaires; des lois relatives à ce même objet furent également édictées dans les années 1773 et 1821. En 1843, on décréta que toute locomotive devait brûler sa propre fumée. Il parut ensuite différentes lois, dans les années : 1853, *Smoke nuisance Act*; 1858, *Smoke*

1. Voy. Chap. II.

nuisances amendment Act; 1863, *Alkali Act*; 1866, *Nuisances removal Act*; 1875, *Public health Act*. Mais, ni ces nombreuses lois, ni l'exposition qui eut lieu à Londres en 1881-82, *Smoke abatement Exhibition*, n'apportèrent le remède désiré. La principale raison de cet échec est le manque de précision des prescriptions légales.

Bien que jusqu'à présent il ne soit pas certain que la fumée ait sur la santé de l'homme une action nuisible *immédiate*, il est cependant incontestable qu'indirectement elle agit sur la santé d'une manière fâcheuse en interceptant la lumière solaire, notamment lorsqu'elle forme avec la vapeur d'eau le brouillard si désagréable qui, comme on le sait, enveloppe souvent pendant des jours les rues des grandes villes. La souillure des maisons et des monuments publics occasionne des pertes d'argent considérables. Si ces maisons sont pourvues d'une peinture à l'huile, celle-ci doit dans tous les cas être renouvelée très souvent; aux bâtiments en pierre de taille, en grès notamment, on ne peut pas redonner leur beauté primitive lorsqu'ils ont été noircis par la fumée. Mais si, sous ce rapport, on veut être moins exigeant, ce qui est maintenant détruit par la fumée aurait bien pu être épargné lors de la construction des bâtiments. On sait, en outre, que par les souillures du linge, des rideaux, des objets d'arts, etc., il se perd annuellement d'importantes sommes d'argent. Mais le propriétaire du foyer qui fume en éprouve lui-même des dommages, la fumée indiquant toujours une *mauvaise combustion*, par conséquent un *dégagement de chaleur incomplet*, et aussi, par suite du dépôt de noir de fumée sur la surface de chauffe, une *transmission défectueuse de la chaleur*, ce qui constitue une double perte. Mais si l'on considère que l'Allemagne seule consomme chaque jour pour 1 250 000 francs de charbon (pris sur le carreau de la mine, soit, par conséquent, pour plus 2 500 000 francs sur le lieu de consommation), la fumée occasionne d'énormes pertes à la fortune nationale.

Formation de la fumée. — Si l'élimination des gaz des combustibles a lieu en présence de l'air, par conséquent dans des foyers ordinaires, et s'il s'agit de bois, elle se produit lentement, à cause de la faible conductibilité de ce dernier pour la chaleur, et la majeure partie des vapeurs de goudron se réchauffent en traversant la couche de charbon incandescent formée à la surface du bois, de sorte que ces vapeurs peuvent se mélanger uniformément avec l'air, c'est-à-dire brûler. On peut donc avoir facilement avec le bois une combustion complète, sans fumée.

Si l'on projette de la houille sur le coke incandescent qui vient de se former, l'élimination du gaz a lieu très rapidement à cause de la division beaucoup plus grande de la houille et de sa plus grande conductibilité pour la chaleur. Mais le foyer est déjà un peu refroidi par l'introduction du charbon, la production subite du gaz absorbe de la chaleur, l'air ne pénètre pas uniformément à travers le charbon plus ou moins tassé, de sorte qu'une partie des vapeurs de goudron, surtout des éléments à point d'ébullition élevé, peut se condenser en petites gouttes avant d'arriver dans la zone de combustion proprement dite. Tandis que les gaz combustibles et l'air se pénètrent et se combinent facilement, la combustion des substances liquides et solides n'a lieu qu'à la surface, par conséquent beaucoup plus lentement. La combustion du goudron est en outre beaucoup entravée, parce que le goudron de houille contient surtout beaucoup de bases azotées et de combinaisons riches en carbone, qui ne sont brûlées complètement qu'à une très haute température et en pré-

sence d'une quantité d'air suffisante. S'il manque de l'oxygène, du carbone plus ou moins pur se sépare sous forme de *suie*; si la chaleur est insuffisante, une partie des vapeurs de goudron se dégage inaltérée ou seulement partiellement brûlée et mélangée avec une quantité de suie plus ou moins grande. La *fumée* se compose donc d'un brouillard de goudron plus ou moins altéré, mélangé avec de la suie et de la cendre, très rarement de suie seulement.

La suie est noir foncé, mais inodore et non visqueuse; elle n'adhère pas par conséquent facilement aux murs, aux plantes, au linge, etc. Les brouillards bruns de goudron ont au contraire une odeur très désagréable (surtout les combinaisons sulfurées et les bases azotées qui y sont contenues) et ils communiquent à la suie qui s'y trouve en même temps la propriété d'adhérer facilement et de ne se laisser que très difficilement éliminer. La fumée brune peut, par suite, dans certaines circonstances, être plus gênante que la noire.

Les moyens presque innombrables qui ont été proposés pour empêcher les cheminées de dégager de la fumée ont pour but soit d'éliminer ou d'anéantir la fumée formée, soit d'empêcher celle-ci de se produire.

L'élimination de la fumée au moyen d'appareils destinés à retenir la suie ne peut qu'empêcher le voisinage d'être moins incommode, mais non amoindrir les pertes de chaleur dues à la combustion incomplète, d'où résulte la formation de la fumée, et aux dépôts de suie sur les surfaces de chauffe. Il en est de même pour le lavage de la fumée, qui est en outre très compliqué à cause de la difficulté avec laquelle celle-ci se laisse mouiller. Pour brûler la fumée, on a proposé à plusieurs reprises de ramener la fumée mélangée avec de l'air dans le feu qui l'a produite, ce qui naturellement n'est pas possible. L'établissement de plusieurs foyers l'un à côté de l'autre, l'un derrière l'autre ou l'un au-dessus de l'autre a déjà donné un meilleur résultat, tandis que l'introduction de vapeur d'eau dans le foyer ne fait que communiquer à la fumée noire une couleur plus claire. L'injection d'air derrière la grille est généralement plus nuisible qu'utile, parce qu'elle produit un refroidissement du mélange gazeux. Il vaut mieux faire passer la fumée à travers un treillis de briques portées au rouge.

La fumée une fois produite est beaucoup plus difficile à brûler que les vapeurs aux dépens desquelles elle se forme. Dans tous les cas, il est d'après cela beaucoup plus rationnel d'empêcher la formation de la fumée. On peut y arriver en préservant le mélange gazeux d'un refroidissement prématuré; mais il est plus sûr de laisser l'élimination des gaz se faire uniformément en introduisant le combustible dans le foyer *peu à peu* et sans interruption; avec des houilles non collantes il est souvent facile d'obtenir ce résultat à l'aide de grilles inclinées et de foyers munis d'appareils de chargement. Mais il vaut mieux introduire le charbon à l'aide d'une force mécanique, surtout si en faisant mouvoir la grille on assure en même temps l'introduction uniforme de l'air. Mais la question de la fumée ne peut être résolue sûrement que par la généralisation de l'emploi du chauffage au gaz et des moteurs à gaz.

Analyse des gaz. — Pour se rendre compte du fonctionnement d'un appareil de chauffage, l'analyse des gaz¹ est indispensable; cette analyse peut être effectuée à l'aide de l'appareil suivant, dû à F. FISCHER.

1. VOY. CL. WINKLER, *Manuel de l'analyse industrielle des gaz*, et E. DAMOUR, *Le chauffage industriel et les foyers à gaz*, Paris, 1898.

La burette A (fig. 51), destinée à mesurer le gaz à essayer, est enfermée dans un cylindre rempli avec de l'eau, afin de la mettre à l'abri des variations de température; sa partie inférieure, contenant 45 cm^3 , est divisée en dixièmes, et sa partie supérieure en centimètres cubes. Le tube capillaire à parois épaisses, muni de robinets de verre, qui surmonte la burette, est fixé à ses deux extrémités, en *i* dans une entaille de la cloison et en *o* à un petit support dont est pourvu le couvercle de la boîte contenant l'appareil. Les trois robinets de verre ferment très hermétiquement et en les maniant avec tant soit peu de précaution ils ne se serrent jamais fortement.

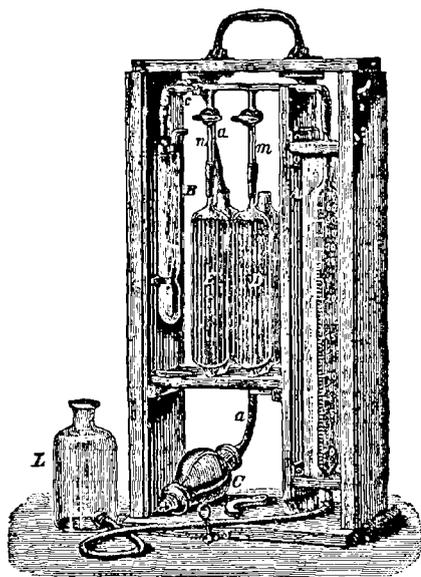


Fig. 51. — Appareil de Fischer pour l'analyse des gaz.

L'extrémité antérieure et recourbée du tube à robinet est mise en communication avec le tube en *U* B, dont les branches contiennent du coton. L'extrémité postérieure du robinet à trois voies *c* communique par un tube en caoutchouc *a* avec l'aspirateur C, au moyen duquel il est facile de remplir avec le gaz à essayer le tube abducteur de ce dernier et le tube B. L'absorption des gaz a lieu dans les vases D et E en forme d'*U*, qui communiquent au moyen de bouts de tubes en caoutchouc avec le tube à robinet et sont remplis, pour augmenter les surfaces, de petits tubes de verre. Comme la marque *m* se trouve au-dessus du point de réunion des deux tubes, ce point est toujours baigné par le liquide contenu en D ou E et ainsi facilement maintenu complètement hermétique. L'autre extrémité des tubes D et E est fermée à l'aide d'un bouchon en caoutchouc qui contient un

petit tube de verre; ce dernier communique avec un ballon en caoutchouc, d'une capacité de 200 cm^3 et destiné à éliminer l'air atmosphérique.

Pour se servir de l'appareil, on remplit d'abord avec de l'eau distillée le cylindre entourant la burette A, ainsi que le flacon L. Pour remplir les deux vases à absorption, on enlève les bouchons avec les tubes de verre et le ballon G, puis on verse dans le vase D 110 cm^3 environ de lessive de potasse à 1,20-1,28 de densité, de façon à en remplir un peu plus de la moitié. En outre, on dissout 18 gr. d'acide pyrogallique dans 40 cm^3 d'eau chaude; on ajoute 70 cm^3 de la lessive de potasse précédente et on verse le mélange dans le deuxième vase E pour dissoudre l'oxygène. On ferme les deux robinets de verre; on place le robinet *c* horizontalement et on élève le flacon L, de telle sorte que l'eau remplisse la burette A; on tourne d'un quart à gauche le robinet *c*, de façon à le faire communiquer avec le tube B, on abaisse le flacon L et on ouvre avec précaution la pince placée sur le tube *s*, afin que la lessive de potasse monte jusqu'à la marque *m*, après quoi on ferme le robinet. Le liquide de l'autre vase est aussi aspiré de la même manière jusqu'à la marque *m*; on a soin pendant ce temps d'avoir l'œil continuellement fixé sur le liquide qui

monte¹. Les deux bouchons avec les tubes sont ensuite mis en place avec soin. On remplit le tube B avec du coton peu serré, et, au moyen d'un tube en caoutchouc, on réunit le petit tube *n* avec le tube de verre ou (si l'on opère à de hautes températures) avec un tube de porcelaine, qui, avec de l'argile, est fixé dans le canal de fumée de façon à empêcher l'introduction de l'air atmosphérique.

Pour savoir si l'appareil ferme bien, on place le robinet *c* horizontalement, on ferme exactement à l'aide d'une pince ou de la main le tuyau en caoutchouc appliqué sur le tube de verre qui se trouve dans le canal de fumée et l'on ouvre le robinet du tube *s*. La colonne d'eau de A s'abaisse un peu, mais elle doit ensuite rester complètement immobile, parce que si elle continuait à descendre lentement, cela indiquerait une fuite en quelque endroit, que naturellement on devrait tout d'abord faire disparaître, soit en modifiant la position du tube en caoutchouc, soit en enfonçant un peu plus le bouchon ou bien en graissant les robinets de verre avec de la vaseline additionnée d'un peu de paraffine.

Après avoir rempli avec de l'eau la burette A jusqu'à la marque 100, en élevant le flacon L, on tourne le robinet *c* de façon à établir, par le tube B, la communication de l'aspirateur C avec le canal de fumée et, en pressant C 10 à 15 fois, on aspire jusqu'à ce que la conduite soit entièrement remplie avec le gaz à essayer. La manière la plus commode de procéder à cette opération est la suivante : On presse C avec la main gauche, puis on ferme avec le pouce de la main droite l'ajutage *r* et maintenant, ouvrant la main gauche, on laisse la poire se gonfler, on soulève le pouce, on presse de nouveau C et ainsi de suite, jusqu'à ce que le but soit atteint. Maintenant, on place de nouveau le robinet *c* horizontalement, on ouvre la pince de *s* et l'on abaisse le flacon L, de façon que la burette A se remplisse jusqu'au zéro avec le gaz à analyser, après quoi on referme *c*, en donnant un quart de tour à gauche; le gaz est maintenant enfermé en A entre les trois robinets de verre et la colonne d'eau.

Pour doser l'*acide carbonique*, on ouvre le robinet D et l'on élève L avec la main gauche, de sorte qu'en ouvrant la pince de *s* avec la main droite le gaz passe dans le vase D; on abaisse de nouveau L, jusqu'à ce que la lessive de potasse de D arrive à peu près au tube de caoutchouc au-dessous de *m* et on chasse le gaz encore une fois dans le vase à potasse L. En abaissant le flacon L et ouvrant avec précaution la pince, on laisse de nouveau monter la lessive de potasse jusqu'à la marque *m*; on ferme le robinet de verre, on ouvre la pince, on place le flacon L à côté de la burette de façon que l'eau soit au même niveau dans les deux vases, on referme la pince et enfin on lit le volume du gaz resté. Le niveau de l'eau donne directement la teneur centésimale du gaz essayé en acide carbonique. De la même manière, on fait passer le gaz deux ou trois fois dans le vase E, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de diminution de volume; la lecture après la mise au point donne la quantité de l'acide carbonique et de l'*oxygène* réunis.

L'analyse étant ainsi terminée, on replace le robinet *c* horizontalement; on élève L, on ferme la pince et on laisse monter l'eau dans la burette jusqu'au trait 100; on replace *c* horizontalement, à l'aide de C, on remplit la conduite avec le gaz à essayer et l'on prend un nouvel échantillon. On peut avec un peu d'habitude effectuer toutes les cinq minutes une analyse exacte à quelques dixièmes pour cent près.

1. Il est convenable, avant de verser les liquides absorbants, de s'exercer d'abord à cette manœuvre avec de l'eau pure.

Si, après 100 analyses, l'absorption se ralentit, on vide les vases D et E à l'aide d'un petit siphon; on les lave avec de l'eau distillée et on les remplit à nouveau avec de la lessive de potasse et du pyrogallate de potasse. Si, par suite de manque d'attention, le liquide absorbant vient à monter dans le tube à robinet, on élève le flacon L, on ouvre la pince et on expulse ainsi avec de l'eau distillée la solution dans le vase. Si ce lavage est incomplet, on sépare le tube α du robinet c , on donne à ce dernier une demi-rotation et, en élevant L, on fait couler de l'eau par le tube à robinet et le robinet c (les autres sont fermés), jusqu'à ce que le liquide s'écoule tout à fait pur. Si l'eau de la burette était devenue impure, il faudrait la renouveler. On ne met jamais l'appareil de côté avant d'avoir graissé à nouveau tous les robinets de verre avec de la vaseline.

Comme le dosage de l'*oxyde de carbone* effectué de la même manière avec le protochlorure de cuivre ne donne pas des résultats tout à fait satisfaisants, il vaut mieux l'omettre.

Si, lorsqu'on essaie le *gaz à l'eau* ou des *gaz de générateurs*, on veut doser, outre l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'hydrogène et le méthane, il faut effectuer l'analyse des échantillons sur le mercure.

Relativement à la *prise d'échantillon*, nous ferons encore remarquer que le gaz doit être aspiré par un tube en verre ou en porcelaine (non en fer), dans un point où les gaz sont déjà mélangés. Dans les foyers ordinaires, la prise de l'échantillon a lieu au delà de la chaudière à vapeur, des cornues, etc., qui y sont chauffés, mais dans tous les cas avant le registre de tirage, parce que de l'air froid est aspiré par la fente de la maçonnerie. On introduit dans la voûte du canal de fumée un tube de 2 à 3 cm. de diamètre (un morceau de tube à gaz), dans lequel on fixe au moyen d'un bouchon en caoutchouc le thermomètre et le tube à gaz pour la prise de l'échantillon. Le réservoir du thermomètre (long de 1 m. environ) et l'orifice du tube de verre doivent se trouver au milieu du courant gazeux.

Les *pertes de chaleur par les gaz de la fumée* se calculent en prenant pour base la composition de ces gaz.

La perte de chaleur par la haute température des gaz de la fumée s'obtient par multiplication des quantités des différents gaz par la chaleur spécifique et l'excès de température des gaz sur l'air de la combustion.

	Chaleur spécifique.	Poids de 1 m ³ en kg.	Chaleur spécifique. de 1 m ³ .
Acide carbonique (CO ²) de 10 à 150°.	0,2091	1,9781	0,414
— à 300°.	0,2281	—	0,451
Oxyde de carbone (CO).....	0,2450	1,2593	0,308
Oxygène.....	0,2175	1,4303	0,311
Azote.....	0,2438	1,2566	0,306
Hydrogène.....	3,4090	0,0896	0,305
Vapeur d'eau.....	0,4805	0,8048	0,387
Méthane (CH ⁴).....	0,5929	0,716	0,424
Acide sulfureux (SO ²).....	0,1553	2,864	0,445

La perte par *combustion incomplète* se déduit du pouvoir calorifique du charbon non brûlé dans les résidus du foyer et de celui des éléments combustibles (oxyde de carbone, méthane, hydrogène, suie) qui peuvent se trouver dans les gaz de la fumée.

Prélever un échantillon dit moyen des gaz de la combustion et doser ensuite au laboratoire, dans une portion de cet échantillon, l'acide carbonique, etc., est tout à fait insuffisant pour se rendre compte de la marche d'un foyer. D'abord, on n'obtient pas d'échantillons moyens réels, ensuite le procédé lui-même est défectueux, car on ne pourra que rarement tirer, sur les processus qui se passent dans le foyer, des résultats de l'analyse des conclusions utiles, souvent même celles auxquelles on arrivera seront tout à fait fausses. On ne peut se former une opinion satisfaisante sur un foyer qu'en se basant sur les résultats de plusieurs analyses exécutées à peu de distance les unes des autres, parce que de cette façon seulement on peut se rendre compte de l'influence du tisonnage, etc. Avec l'appareil décrit p. 68, cela est facile à exécuter. Si l'on connaît seulement tant soit peu le combustible, on peut s'assurer, d'après la quantité totale d'acide carbonique et d'oxygène, si l'oxyde de carbone, etc., se trouve dans une proportion qui mérite d'être signalée; le dosage de l'acide carbonique et de l'oxygène est alors suffisant.

Se basant sur l'expérience acquise à la suite de plus de 4 000 analyses de gaz, F. FISCHER considère l'appareil décrit p. 68 comme le plus commode et le meilleur pour se rendre compte de la marche des foyers de chaudières à vapeur¹, des poêles, des fours à briques et à porcelaine, des fours à outremer, des fours à soude et à potasse, etc. Pour déterminer les petites quantités de *gaz combustibles* qui se rencontrent dans les gaz normaux de la combustion, les procédés volumétriques même exacts sont généralement insuffisants. Ceux avec spirale de platine (*Orsat*), asbeste palladié, etc., sont plus nuisibles qu'utiles parce qu'ils conduisent à des conclusions inexactes. Ici l'*analyse pondérale* doit être effectuée avec un échantillon obtenu en aspirant les gaz pendant longtemps et directement dans les appareils (sans les faire passer par un gazomètre), mais en prenant en même temps, toutes les 5 ou 6 minutes, un échantillon instantané avec l'appareil mentionné, afin de pouvoir suivre la marche de la combustion.

Pour le *chauffage au gaz*, le même appareil est tout à fait suffisant pour la surveillance ordinaire. Ce qu'il y a ici d'essentiel, c'est seulement de prendre soin que les gaz de générateur renferment aussi peu que possible d'acide carbonique, et que les gaz de la combustion qui se dégagent en contiennent au contraire le plus possible. Les analyses inexactes sont sans valeur.

GRILLES ET CHEMINÉES

Grilles. -- La *grille*² est destinée à faire agir aussi uniformément que possible l'air atmosphérique sur le combustible, et en outre à empêcher la chute du combustible non brûlé. Elle ne peut remplir son but d'une manière durable que si elle est facile à nettoyer et si elle ne brûle pas rapidement. Les barreaux de la grille doivent par suite reposer librement sur leurs supports, ils ne doivent pas être fixes, parce que, sous l'influence de la chaleur, ils se dilatent plus fortement que les parois

1. L'appareil est aussi avantageux à employer pour l'analyse des gaz des hauts fourneaux et des cubilots, des fours à puddler, et même pour celle des gaz de grillage dans les fabriques d'acide sulfurique, des gaz de saturation dans les fabriques de sucre, pour se rendre compte du fonctionnement des lampes à pétrole et des moteurs à gaz, etc.

2. Voy. L. SEN, *Traité de physique industrielle*, t. I, p. 379. Masson et C^o.

en briques du foyer dans lesquelles s'appuient les supports. Si l'on ne prend pas cette précaution, les barreaux se courbent et se tordent. Ces derniers ne sont donc logés qu'à une extrémité x dans les supports ou sommiers b (fig. 52 et 53), tandis que leur autre extrémité, reposant sur le support b' ou la plaque de foyer c , peut s'y mouvoir librement. Le support b est, afin de ne pas diminuer la surface libre de la grille, perforé de façon à former deux parois réunies par des pièces hori-

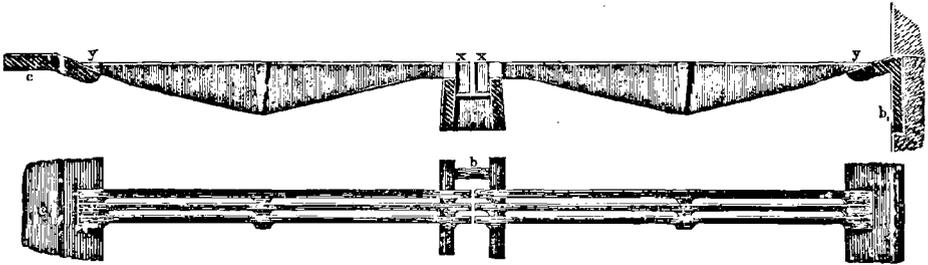


Fig. 52 et 53. — Barreaux de grille.

zontales et qui, inférieurement, s'écartent l'une de l'autre. Pour les houilles ordinaires, REICHE recommande les dimensions suivantes :

Longueur d'un barreau de grille ≈ 1 m.; on emploie par conséquent, pour les barreaux de moins de 1 m., une longueur de barreau, dans tous autres cas, deux longueurs.

Épaisseur d'un barreau..... { en haut = 20 mm.

{ en bas = 15 mm.

Écartement entre les barreaux. { en haut = 17 à 20 mm.

{ en bas = 22 à 25 mm.

Hauteur des barreaux dans le milieu de leur longueur = 25 mm. $+ 0,1 l$, si l désigne la longueur du barreau.

Hauteur aux points d'appui = 35 mm.

On donne ordinairement à la surface totale de la grille une grandeur égale à $1/20 - 1/40$ de la surface de chauffe. On admet aussi que par m^2 de surface de grille on peut brûler par heure 50 à 80 kg. de houille, on peut même aller jusqu'à 130 kg. (voy. p. 76). En supposant que la couche de combustible couvre les trois quarts des espaces libres de la grille et que l'air froid en passant à travers celle-ci pénètre dans le foyer avec une vitesse deux fois plus grande que celle avec laquelle l'air chaud monte dans la cheminée, on donne à la surface des espaces libres de la grille une grandeur égale à la plus petite section de la cheminée.

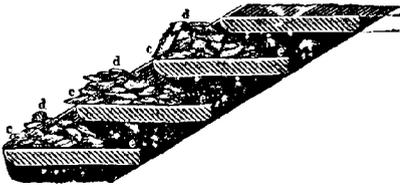


Fig. 54. — Grille à gradins.

On donne à la grille à gradins une inclinaison telle que sur les différents étages e (fig. 54) le combustible $c d$ laisse passer facilement l'air. Le principal avantage de cette grille est de permettre une combustion presque ininterrompue et que, par suite, en réglant convenablement le tirage, on peut rendre presque complète. En outre, le tisonnage peut se faire sans exiger l'ouverture d'une porte et par suite sans que la combustion soit troublée par

un trop grand afflux d'air froid. Les grilles à gradins conviennent surtout pour le lignite, la tourbe, la sciure de bois, ainsi que les houilles peu collantes.

Dans le foyer avec grille à gradins de R. WEINLIC, les plaques *a* (fig. 55) n'ont qu'environ 8 mm. d'épaisseur et, afin qu'elles ne se courbent pas, leur longueur ne dépasse pas 50 cm. ; elles peuvent être facilement retirées. Si la grille a plus de 1 m. de largeur, chaque plaque est formée de deux pièces. Le registre *b*, qui se trouve au pied du gradin, se compose de plusieurs cadres robustes, qui se meuvent dans des coulisses et dans lesquels se trouvent des barreaux de grille, tandis que les registres inférieurs *c* sont faits de plaques massives. On tire les registres lorsque des scories s'y sont accumulées, en général deux fois dans la journée de douze heures ; du registre supérieur on laisse tomber les scories sur le registre inférieur fermé, puis on ferme le supérieur et l'on ouvre l'inférieur. On a coutume de laisser toujours ouvert ce dernier registre, de façon à ce qu'il reste un espace vide de 30 mm. environ de largeur. Pour que le mouvement des registres ne

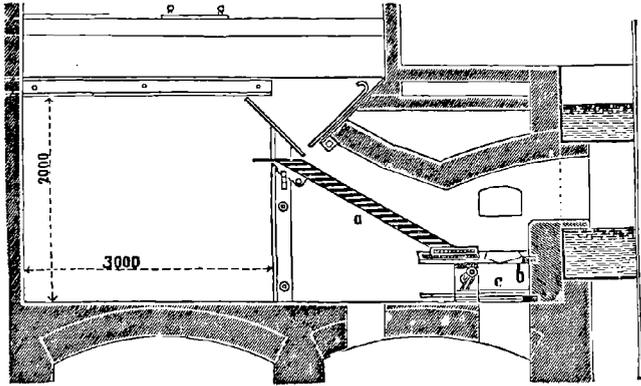


Fig. 55. — Foyer avec grille à gradins.

soit pas entravé par des scories ou des morceaux de charbon, on ne prolonge pas les coulisses jusqu'au mur postérieur, afin que le registre puisse repousser et faire tomber tout ce qui se trouve devant lui. Par surcroît de précaution, on établit aussi, en général, dans les supports de la grille entre les deux registres, deux trappes par lesquelles on peut retirer les scories.

Le service de la grille à gradins est très simple ; la chute trop rapide sur la grille du charbon roulant sur la plaque d'alimentation et le piquage fréquent entre les plaques de la grille ne sont même que défavorables à la combustion. La grille à gradins donne les meilleurs résultats lorsque la zone de combustion se trouve sur sa partie inférieure ; le chauffeur doit donc s'efforcer par des piquages de faire tomber la cendre et la scorie, parce que, avec la grille à gradins, cela n'a pas lieu spontanément. Le piquage doit être effectué de bas en haut s'il s'agit de faire tomber la cendre et de haut en bas si l'on veut faire descendre le charbon. En général, le mieux est de piquer d'abord en partant du bas et ensuite, suivant les besoins, de faire tomber le reste en piquant en sens inverse.

L'inclinaison de la grille doit être telle que la couche de charbon qui la recouvre soit haute de 5 cm. à la partie inférieure et de 12 cm. environ à la partie supérieure, c'est-à-dire que l'on cherche, en mettant le charbon en tas, son angle de talus naturel et l'on établit la grille en s'éloignant de cette ligne de 5 cm. en bas et d'environ 12 cm. en haut. En général, on peut, pour le menu de tourbe, le lignite terreux, la sciure de bois, incliner la grille au-dessous de 30°, parce que l'angle de

talus de ces substances mises en tas est d'environ 32 à 35°. On admet que le degré d'humidité de ces substances est d'environ 40 p. 100, comme cela est le cas le plus ordinaire dans la pratique.

Toutes les grilles avec saillies latérales sur les barreaux qui ne peuvent pas être nettoyées avec le simple crochet doivent être rejetées. A cette catégorie appartiennent les nombreuses grilles brevetées sous des noms plus ou moins séduisants (grilles polygonales, etc.) et qu'il faut bien se garder d'employer. Parmi les *grilles mécaniques*, celle de DOUGAL donne de bons résultats.

Cheminées. — La *cheminée*¹ produit le tirage et est la véritable machine de tout le foyer. PÉCLER a établi pour la détermination de la vitesse de l'air résultant du tirage la formule suivante :

$$V = \varphi \sqrt{\frac{2gh(T-t)}{273+t}}$$

dans laquelle V désigne la vitesse de l'air par seconde, g le nombre connu 9,8, h la hauteur de la colonne d'air en mètres, T et t les températures; φ est une valeur qui exprime les résistances au mouvement; elle doit être choisie entre 0,30 et 0,75, suivant les conditions locales. En général on prend pour φ la fraction 1/3.

Supposons, par exemple, qu'avec une température de l'air $t = +7^\circ$, la température des gaz de la fumée T soit = 107° et 307°, et que la hauteur de la cheminée h soit = 18 et 30 m.; on a alors :

$$(1) \quad V = 1/3 \sqrt{\frac{2 \times 9,8 \times 18 (307 - 7)}{273 + 7}} = 4,44$$

$$(2) \quad V = 1/3 \sqrt{\frac{2 \times 9,8 \times 30 (307 - 7)}{273 + 7}} = 8,30$$

La vitesse des gaz ascendants n'augmente pas par conséquent proportionnellement à la hauteur de la cheminée, de sorte qu'une élévation au-dessus de 30 à 40 m. n'est que rarement avantageuse.

$$(3) \quad V = 1/3 \sqrt{\frac{2 \times 9,8 \times 30 (107 - 7)}{273 + 7}} = 4,44$$

Les équations 1 et 3 montrent qu'une élévation de la température au triple produit la même accélération qu'une élévation triple de la cheminée. Mais comme les gaz sont en même temps dilatés par la température, le résultat obtenu par une plus grande vitesse des gaz, par suite de l'élévation de la température, est en réalité beaucoup plus faible et atteint promptement une limite pratique.

CHAUFFAGE DES CHAUDIÈRES A VAPEUR

Presque toutes les chaudières à vapeur ont une grille trop grande, elles travaillent par suite avec un grand excès d'air et laissent perdre beaucoup de chaleur dans la cheminée. Les gaz d'un foyer d'une chaudière à vapeur contenaient, par exemple, 1,8 p. 100 d'acide carbonique et 19 p. 100 d'oxygène à 169°, correspondant à une

1. Voy. L. SER, *loc. cit.*, p. 582.

perte de chaleur de 3 921 calories par kg. de charbon ou à 60 p. 100 du pouvoir calorifique total. Après que l'on eut modifié profondément la maçonnerie, la grille, etc., et que l'on eut réglé l'intensité du tirage, d'après l'analyse des gaz, ceux-ci contenaient 18,7 p. 100 d'acide carbonique et 1,7 p. 100 d'oxygène correspondant à une perte de chaleur de 508 calories ou 7 p. 100 seulement! Pour avoir une idée superficielle de la marche du foyer, il faut regarder *sous* la grille; les intervalles de celle-ci doivent être uniformément éclairés.

Pour la *surveillance ordinaire*, il suffit de doser de temps en temps l'acide carbonique et l'oxygène de deux ou trois échantillons de gaz prélevés l'un après l'autre (à environ 5 minutes d'intervalle). Plus il y a d'acide carbonique, sans oxyde de carbone, meilleure est la marche du foyer (1,1 CO² + O doivent, avec la houille, etc. = 20,5 environ, si la combustion est complète).

Il est convenable, notamment pour les grandes installations, d'adapter un tube en plomb au tuyau fixé dans le canal de fumée (mais en plaçant dans ce dernier un tampon peu serré d'amiante, afin de retenir la suie, etc.) et de l'amener jusque dans le laboratoire, etc. Pour pouvoir prendre ensuite à chaque instant des échantillons de gaz, on aspire d'abord une quantité de gaz suffisante pour en remplir les conduits, et on prélève ensuite un échantillon d'après la page 68.

Pour faire des *expériences de chauffage*, qui, suivant leur importance, doivent durer de 3 à 10 heures, on prend toutes les heures 6 à 12 échantillons de gaz et on y détermine l'acide carbonique et l'oxygène. On détermine en outre toutes les heures la teneur en humidité et la température de l'air pénétrant dans le foyer.

Pour déterminer le rendement d'une chaudière à vapeur par une *expérience de vaporisation*, qui doit durer au moins dix heures, une commission de l'Union des ingénieurs allemands a établi les règles suivantes :

Avant l'expérience, la chaudière doit être nettoyée, puis examinée intérieurement et extérieurement et essayée au point de vue de l'étanchéité, les carnaux doivent être nettoyés, les joints de la maçonnerie bien bouchés. Cela fait, on met la chaudière en marche normale et l'y maintient pendant un ou plusieurs jours.

Le niveau de l'eau et la pression de la vapeur sont observés au commencement de l'expérience, et pendant celle-ci ils sont maintenus autant que possible au même point; la pression de la vapeur est mesurée à l'aide du manomètre et notée tous les quarts d'heure.

L'eau d'alimentation est pesée ou mesurée dans des vases jaugés, dont le contenu doit être corrigé suivant la température de l'eau; s'il s'agit d'expériences exactes, la pesée seule est permise. L'alimentation doit avoir lieu régulièrement et autant que possible sans interruption; il faut l'éviter quelques instants avant le commencement et avant la fin de l'expérience. La température de l'eau est mesurée dans le réservoir d'où elle s'écoule et quelques instants avant son introduction dans la chaudière, et cela à chaque alimentation, au moins toutes les demi-heures. L'alimentation à l'aide d'injecteurs n'est permise que si ceux-ci reçoivent la vapeur de la chaudière en expérience.

Si en même temps que l'essai du rendement de la chaudière à vapeur on fait une expérience relative à la consommation de vapeur d'une machine alimentée par la chaudière, on ne peut pas se servir pour l'alimentation de pompes à vapeur, qui prennent à la chaudière en expérience leur vapeur motrice ou dont la vapeur

d'échappement est en contact avec l'eau d'alimentation. Toute l'eau qui s'échappe des garnitures de la chaudière ou d'ailleurs doit être recueillie et mise en compte. Le poids d'eau déterminé de cette manière doit être converti en eau d'alimentation à 0° et vapeur à 100°. (Voy. le tableau suivant.)

Lorsqu'il s'agit de la détermination de la *quantité du combustible consommé*, il faut faire attention à ce que, au commencement de l'expérience, le feu soit allumé avec une charge normale, que le foyer soit propre et que la cendre et la scorie soient enlevées du cendrier. On note la durée de la mise en feu et la quantité de combustible employé pour cela, mais on ne les fait pas entrer dans le calcul. Le combustible employé pendant l'expérience doit être pesé et convenablement divisé; le chargement de la grille a lieu aussi régulièrement que possible. La scorie et la cendre sont pesées et leur teneur en substances combustibles est déterminée (voy. p. 12).

Les expériences dans lesquelles des quantités d'eau un peu considérables sont entraînées mécaniquement par la vapeur sont sans utilité; on essaiera l'eau de condensation avec l'azotate d'argent.

Des expériences de vaporisation sans essai simultané des gaz de la fumée ont peu ou pas du tout de valeur.

Des expériences effectuées par F. FISCHER (1885) ont donné, par exemple, pour trois chaudières à vapeur différentes, les résultats suivants relativement à la *distribution de la chaleur* :

	I	II	III
Charbon par m ² de surface de grille..... Kilogr.	123,8		46,9
Eau par m ² de surface de chauffe..... "	26,6	24,7	8,7
Pouvoir calorifique du charbon déterminé calorimétriquement..... Calories.	7790	7720	7630
Quantité de ce pouvoir absorbé par l'eau... p. 100	74,9	68,4	83,6
Perte dans les résidus du foyer..... "	2,1	3,6	0,9
» par gaz incomplètement brûlés..... "	—	—	0,3
» par la haute température des gaz de la fumée..... "	16,7	19,3	10,6
» par conduction et rayonnement..... "	6,3	8,7	4,6

Dans les poudreries de Rottweil et de Düneberg on a pu, par une surveillance plus attentive des chaudières à vapeur, porter la teneur en acide carbonique des gaz de la combustion à une moyenne de 13,1 p. 100 et abaisser ainsi la perte par les gaz de la cheminée à 12 p. 100 du pouvoir calorifique. A Rottweil, on a produit, en 1891, 58 798 488 kg. de vapeur et le prix de la vapeur revenait en moyenne, par 1 000 kg., à 5 fr. 31, y compris la mise à feu et toutes les pertes. En 1892 le prix de la vapeur ne s'élevait plus qu'à 4 fr. 05, et du 1^{er} avril 1892 au 31 mai 1893 à 3 fr. 75 seulement. Le prix de la vapeur était donc devenu 1 fr. 26 ou 1 fr. 56 moins cher, ce qui, avec la quantité de vapeur de 58 798 488 kg., constitue une économie de 74 232 fr. ou 91 872 fr. Sur cette économie 38 p. 100 seulement proviennent d'une diminution de prix des charbons et 62 p. 100 des améliorations réalisées dans le travail, y compris la purification de l'eau.

H. v. REICHE a indiqué dans le tableau suivant les rapports des dimensions des grilles de foyer des chaudières à vapeur et des cheminées. Dans ce tableau, $F : R$ désigne le rapport de la surface de chauffe à la surface de grille, $F : f$ le rapport de la surface de chauffe à la section supérieure de la cheminée et $R : f$ le rapport de la surface de grille à la section supérieure de la cheminée.

	HOUILLE DE WESTPHALIE (Charbon à chaudière.)				LIGNITE D'ANHALT première qualité.			
	Quantités brûlées par m ² de surface de grille et par heure en kilogrammes.							
	40	60	80	100	100	200	300	450
<p>I. — <i>Chaudière très ménagée.</i> 1 m² de surface de chauffe donne par heure 10 kg. de vapeur. $F : f = 220$ environ.</p> <p style="text-align: right;">$F : R =$ $R : f =$</p>	<p>Par m² de surface de chauffe et par heure, 4,11 kg. de charbon.</p> <p>1 kg. de charbon donne 9 kg. de vapeur.</p> <p>36,0 54,0 — — 6 5 — —</p>				<p>Par m² de surface de chauffe et par heure, 3,33 kg. de charbon.</p> <p>1 kg. de charbon donne 3,33 kg. de vapeur.</p> <p>33,33 — — — 7 — — —</p>			
<p>II. — <i>Chaudière ménagée.</i> 1 m² de surface de chauffe donne par heure 16,66 kg. de vapeur. $F : f = 180$ environ.</p> <p style="text-align: right;">$F : R =$ $R : f =$</p>	<p>Par m² de surface de chauffe et par heure, 2,08 kg. de charbon.</p> <p>1 kg. de charbon donne 8 kg. de vapeur.</p> <p>— 28,8 38,4 48,0 — 5 4 4</p>				<p>Par m² de surface de chauffe et par heure, 5,55 kg. de charbon.</p> <p>1 kg. de charbon donne 3 kg. de vapeur.</p> <p>18,0 36,0 — — 7 6 — —</p>			
<p>III. — <i>Chaudière un peu forcée.</i> 1 m² de surface de chauffe donne par heure 23,33 kg. de vapeur. $F : f = 140$ environ.</p> <p style="text-align: right;">$F : R =$ $R : f =$</p>	<p>Par m² de surface de chauffe et par heure, 3,33 kg. de charbon.</p> <p>1 kg. de charbon donne 7 kg. de vapeur.</p> <p>— — 24,0 30,0 — — 4 4</p>				<p>Par m² de surface de chauffe et par heure, 8,75 kg. de charbon.</p> <p>1 kg. de charbon donne 2,66 kg. de charbon.</p> <p>11,4 22,8 34,28 — 7 6 5 —</p>			
<p>IV. — <i>Chaudière surmenée.</i> 1 m² de surface de chauffe donne par heure 30 kg. de vapeur. $F : f = 100$ environ.</p> <p style="text-align: right;">$F : R =$ $R : f =$</p>	<p>Par m² de surface de chauffe et par heure, 5 kg. de charbon.</p> <p>1 kg. de charbon donne 6 kg. de vapeur.</p> <p>— — — 20,0 — — — 4</p>				<p>Par m² de surface de chauffe et par heure, 12,85 kg. de charbon.</p> <p>1 kg. de charbon donne 2,33 kg. de vapeur.</p> <p>— 15,5 23,3 35,0 — 6 5 4</p>			

Dans les chaudières tubulaires avec foyer intérieur, un pont de chauffe est établi derrière la grille, afin d'empêcher la chute du charbon (fig. 56 et 57). Ces chaudières avec tube large, fait pour plus de solidité de tôle ondulée, donnent d'excellents résultats, parce que, dans un tube de grand diamètre, la combustion est plus complète que dans des tubes étroits. Les gaz du foyer retournent en avant par le carneau

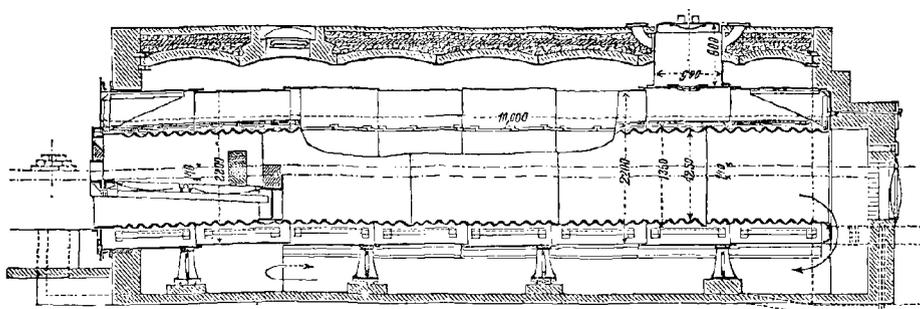


Fig. 56. — Chaudière tubulaire avec foyer intérieur; coupe longitudinale.

inférieur II et reviennent en arrière par III. Les mesures inscrites se rapportent à la chaudière avec laquelle a été effectuée l'expérience de vaporisation I mentionnée plus haut. Comme, dans cette expérience, on tenait moins à la bonne utilisation du charbon qu'à une grande production de vapeur, dans une autre expérience on vaporisa, par mètre carré de surface de chauffe et par heure, 29,5 kg. d'eau, on brûla pour cela 127 kg. de charbon par mètre carré de surface de grille et cependant on obtint une vaporisation 9 à 7,7 fois plus grande.

Dans le dispositif de chaudière à vapeur de la filature de Pfersec, la surface de chauffe intérieure est rendue aussi grande que possible au moyen d'une double chaudière formée d'une chaudière du type Cornwall surmontée d'une chaudière tubulaire (fig. 58 et 59), afin d'éviter un échauffement trop fort de la maçonnerie entourant l'appareil et d'amoinrir autant que possible les pertes de chaleur par la maçonnerie. Ce système présente encore un autre avantage : la chaudière supérieure, de même que l'inférieure, sont pourvues chacune d'une chambre de vapeur particulière et les deux chambres communiquent avec un dôme de grandes dimensions, d'où la vapeur est dirigée où elle doit être employée.

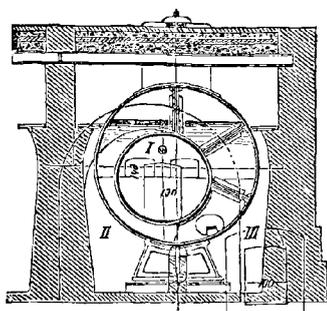


Fig. 57. — Chaudière tubulaire avec foyer intérieur; coupe transversale.

Grâce à cette disposition, les bulles de vapeur dans leur ascension n'ont pas à surmonter une colonne d'eau bien haute; en outre, les deux surfaces d'eau donnent une très grande surface d'évaporation, pendant que la disposition spéciale de l'appareil procure pour la vapeur et pour l'eau de grandes capacités, qui, pour la production de vapeur riche dans le sens technique, sont de la plus grande importance. Les chambres de vapeur communiquent entre elles à l'aide d'un tube de 16 cm. de diamètre, qui passe à travers un large ajutage en tôle, tandis que

la chaudière inférieure reçoit son eau d'alimentation par un tube de trop-plein de 8 cm. de diamètre.

Chauffage avec la poussière de charbon. — Depuis quelque temps, on emploie

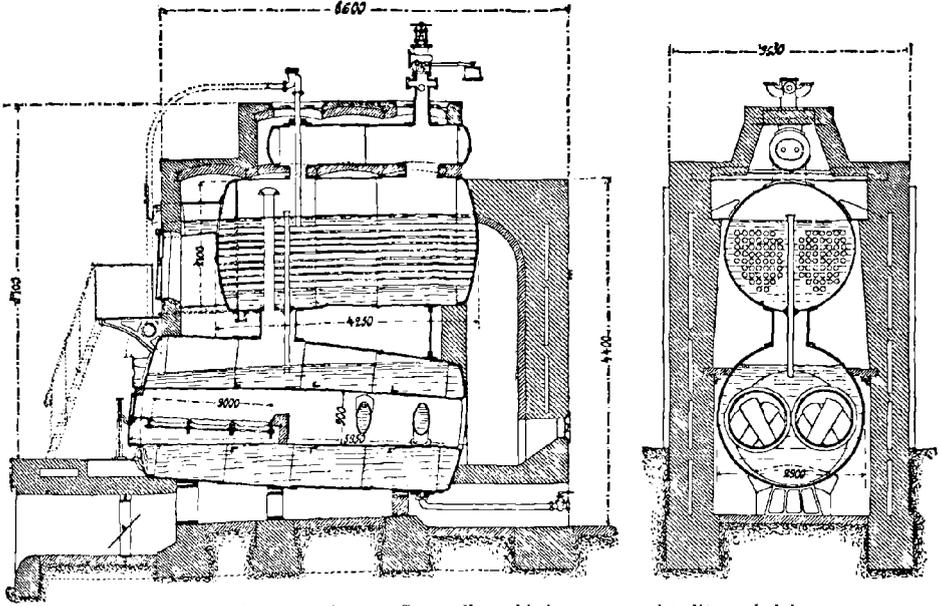


Fig. 58 et 59. — Chaudière du type Cornwall combinée avec une chaudière tubulaire; coupes longitudinale et transversale.

fréquemment du charbon pulvérisé, que dans le foyer incandescent on projette à l'aide de dispositifs particuliers ou au moyen d'air comprimé ou de vapeur d'eau. On peut de cette façon obtenir une combustion sans fumée plutôt qu'en projetant dans le foyer du charbon non pulvérisé. Mais la pulvérisation du charbon et son introduction dans le foyer exigent une force mécanique particulière.

Combustibles liquides. — Le pétrole, le goudron de houille, le goudron de lignite et les huiles de goudron sont également employés pour le chauffage des chaudières à vapeur. A l'exposition de Chicago, par exemple, les brûleurs étaient formés par des tubes concentriques comme les injecteurs. Dans la figure 60, la marche suivie par la vapeur et par l'huile est indiquée par des flèches. L'huile sort par une petite ouverture du tube, qui se trouve dans le milieu du cylindre de vapeur, elle est pulvérisée dans l'espace *b* et elle s'échappe ensuite par l'orifice *a*, devant lequel elle brûle. Dans le brûleur représenté par la figure 61, le processus est le même; il n'existe de différence que dans la marche suivie par la vapeur.

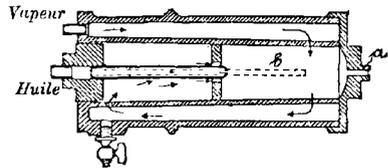


Fig. 60 — Brûleur pour combustible liquide.

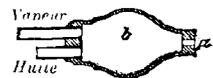


Fig. 61. — Brûleur pour combustible liquide.

Chauffage par les gaz de hauts fourneaux. — Le système de chaudière à

vapeur pour *gaz de haut fourneau* de Friedenshütte est muni de chaudières dites de sûreté de SCHMIDT. La conduite principale est établie derrière les chaudières et elle parcourt la chambre où sont établies ces dernières dans toute sa longueur. De cette conduite le gaz pénètre, par un tuyau vertical de 47 cm. de diamètre et muni d'une soupape, dans une chambre où se dépose en partie la poussière de zinc entraînée. Il passe ensuite par des soupapes dans les chambres de combustion et il est mélangé avec l'air réchauffé arrivant par des canaux. Les chambres de combustion sont si chaudes et conservent leur chaleur si longtemps que le gaz, même après une interruption d'une heure, s'y enflamme encore. Un foyer auxiliaire est, par suite, inutile pour cela ; il suffit, lors de la mise en feu d'une nouvelle chaudière, d'entretenir un petit feu sur le foyer auxiliaire pour enflammer les gaz.

Avec de bons dispositifs de *chauffage au gaz de générateur*, il ne sort pas de fumée par la cheminée, mais ce mode de chauffage ne peut guère être recommandé pour les chaudières à vapeur. La meilleure solution de la question de la fumée, si importante notamment pour les grandes villes, est le remplacement des foyers de nos maisons par des brûleurs à gaz d'éclairage ou à gaz à l'eau (p. 60) et celui des machines à vapeur par des *moteurs à gaz* (p. 57).

CHAUFFAGE DES HABITATIONS

Un appareil de chauffage a pour but de chauffer *uniformément* les habitations, les édifices publics, et, avec une dépense de combustible aussi faible que possible et sans vicier l'air des locaux. Tous les modes de chauffage dans lesquels les produits de la combustion ne sont pas entraînés au dehors, par exemple les poêles de A. NIESKE, différents poêles à gaz, etc., doivent, par suite, être exclus. De pareils dispositifs témoignent d'un manque de réflexion étonnant, parce qu'un poêle n'a d'autre but que de séparer la chaleur des produits de la combustion.

Historique. — Le dispositif de chauffage le plus simple, que l'on trouve chez les peuples les plus anciens, consistait en un foyer ouvert, sur lequel le combustible était simplement entassé. Ce foyer ou âtre était établi au milieu de l'espace à chauffer et la fumée s'échappait par les portes ou par une ouverture ménagée dans le toit. Nous trouvons ensuite chez les Romains des dispositifs dans lesquels la chaleur du foyer était amenée par des canaux sous le plancher et par des tuyaux verticaux établis dans la maçonnerie à l'étage supérieur. On donnait à ce dispositif le nom d'*hypocauste*, et il doit être regardé comme le point de départ du *chauffage par l'air chaud*. On trouve de pareils dispositifs de chauffage parfaitement conservés à la Saalburg, près Hambourg.

Des dispositifs de chauffage analogues aux hypocaustes se rencontrent dans le Palatinat impérial, à Goslar et à Klöstern, où de grosses pierres étaient chauffées au rouge dans des foyers et l'air chauffé à leur contact était ensuite dirigé dans les locaux à chauffer. Au *viii* siècle, on passe peu à peu aux *cheminées* et aux *poêles*. Primitivement, la cheminée était placée, comme le foyer ouvert des anciens peuples, au milieu du local et la fumée s'échappait, également comme cela avait lieu avec le foyer ouvert, par une ouverture laissée dans le toit, tandis que plus tard, par exemple dans les châteaux romans, la cheminée était déjà établie contre le mur ou même dans un angle. Tandis que le chauffage au moyen des cheminées prédomine

actuellement encore en Angleterre, en France et en Italie, il a été remplacé en Allemagne par le chauffage à l'aide de poêles¹. Primitivement, on ne se servait que de poêles en faïence; les poêles en fer ne furent introduits qu'au xiv^e siècle.

Suivant les dispositifs employés, on distingue : le chauffage par les *cheminées* et par les *poêles* et le chauffage par les *calorifères* (chauffage par l'*air chaud*, par l'*eau bouillante*, par la *vapeur*).

Chauffage par les cheminées et les poêles. — Le *chauffage par les cheminées*² entraîne une grande dépense de combustible et il est en même temps très imparfait, aussi ne convient-il que pour les pays qui jouissent d'un climat doux et sont abondamment pourvus de combustible. L'agrément que l'on a avec les cheminées est de pouvoir observer le feu, de l'entretenir soi-même et en outre de faire de l'appareil de chauffage une décoration pour les appartements, et c'est pour cela qu'en Angleterre et dans une partie de la France on a conservé le chauffage à l'aide des cheminées. Ce mode de chauffage comporte dans sa forme la plus ancienne, la plus simple et la plus imparfaite, la disposition suivante : à la partie inférieure du mur, dans lequel s'élève le tuyau de la cheminée, et immédiatement au-dessous de celui-ci, se trouve une niche où l'on entretient le feu.

[Avec le temps la cheminée a subi des perfectionnements, dont les premiers sont dus à RUMFORD et datent du commencement de ce siècle. La profondeur du foyer fut diminuée, afin d'augmenter le rayonnement, l'ouverture inférieure du conduit de fumée fut rétrécie et les parois latérales inclinées et recouvertes de briques vernissées pour favoriser la réflexion; plus tard, on a fermé l'ouverture avec un tablier ou plaque mobile permettant de régler le tirage et rendant le soufflet inutile. Enfin, pour éviter l'introduction de l'air froid dans les appartements par les joints des portes et des fenêtres, on peut puiser l'air directement au dehors de la pièce et l'amener par des ventouses sous le manteau même de la cheminée; on peut, en outre, disposer celle-ci de manière à chauffer l'air destiné à l'alimenter. Dans ce but, on installe au fond du foyer des tuyaux en fonte dirigés obliquement de haut en bas et dans lesquels on introduit de l'air amené de l'extérieur par un tuyau placé à la partie inférieure du foyer; cet air, après avoir été chauffé, pénètre dans un tuyau horizontal qui vient aboutir, de chaque côté de la cheminée, à deux bouches de chaleur; ou bien on fait passer cet air dans un coffre en fonte qui enveloppe le foyer, ou bien encore on le chauffe dans un tuyau en fonte qui monte au milieu du conduit de fumée et le verse dans la pièce à chauffer au niveau du plafond. Quelquefois aussi on fait passer la fumée au sortir du foyer dans un tuyau en fonte, autour duquel on fait arriver l'air froid extérieur pour chauffer cet air et le faire ensuite sortir de l'appartement par une bouche percée près du plafond.

1. Dans les lois lombardes du vii^e ou du viii^e siècle, il est fait mention de poêles qui étaient construits avec des poteries (briques creuses analogues à des pots), et 250, 500, même 1 000 de ces poteries auraient été employées pour un seul poêle. Ici le poêle porte le nom de *pensile* (*pisile*, *pensele*), nom qui doit venir de *pendere* (être en suspension, flotter); en effet, comme le chauffage par l'air chaud était en usage chez les Romains, le chauffage des appartements était produit par de l'air chauffé, qui s'élevait et était par suite flottant. Plus tard, l'appartement lui-même reçoit le nom du mode de chauffage — *pensile* — bien que cette désignation puisse dériver de *pensum* (tâche, travail), et alors *pensile* ou *pisile* désignerait en même temps un appartement chauffé et une pièce destinée au travail.

2. Voy. L. SER, *Traité de physique industrielle*, t. II, p. 764.

On emploie aussi quelquefois des *cheminées à foyer mobile*, qui consistent essentiellement en un foyer de fonte, encaissé de trois côtés et porté sur des galets qui permettent, soit de le rentrer dans la cheminée et de baisser par devant un tablier qui ouvre en même temps l'orifice de sortie de la fumée pour allumer et activer le feu, soit, quand le feu est bien pris, d'amener plus ou moins le foyer en avant dans la pièce, selon l'activité du tirage. Les cheminées dont il vient d'être question sont le plus généralement disposées pour le chauffage au bois, mais elles peuvent également servir à brûler de la houille ou du coke, si l'on a soin de les munir d'une grille en fonte mobile ou fixée à demeure.]

Le *chauffage par les poêles*¹ est généralement en usage dans les contrées froides du continent européen, ainsi qu'en Amérique. La figure (schématique) 62 peut servir à faire comprendre le mode d'action d'un *poêle en fer*. Le foyer A, de 50 cm. de hauteur, est garni de briques réfractaires; les portes des ouvertures *a* et *b*, par lesquelles on attise le feu et on introduit le combustible, ainsi que celle du cendrier B peuvent être fermées hermétiquement. Les gaz de la fumée passent suivant la direction des flèches par C et se dégagent dans la cheminée par un tuyau en tôle D.

A l'aide d'un bouchon fermant bien, sont fixés dans l'ajutage *d*, en vue des expériences, un thermomètre *t* (rempli d'azote), le tube *e* communiquant avec un anémomètre et le tube *f* en rapport avec l'appareil à analyser le gaz de la fumée (p. 67). Comme ceux-ci parcourent de nombreuses sinuosités ils sont complètement mélangés au moment où ils pénètrent dans la cheminée; des échantillons de gaz pris en même temps en *c* et *d* avaient la même composition à 0,1 p. 100 près. En brûlant de l'anthracite les gaz offraient, par exemple, la composition suivante :

TEMPS		ACIDE CARBONIQUE	OXYDE DE CARBONE	OXYGÈNE	AZOTE	TEMPÉRATURE DES GAZ DE LA FUMÉE	REMARQUES
Heures.	Min.						
2	50	12,5	0	8,0	79,5	240°	Temp. du laboratoire, 12°.
3	—	12,6	0	7,9	79,5	241	Intensité du tirage, 1 mm.
	10	11,5	0	9,1	79,4	240	On ajoute du combustible, les portes <i>a</i> et <i>b</i> sont fermées.
	20	11,8	traces	8,4	79,8	201	
	30	13,7	0	6,4	79,9	234	
	40	14,1	0	6,2	79,7	242	
	50	13,6	0	6,7	79,7	248	On ajoute encore du combustible.
4	—	13,5	0	6,9	79,6	206	
	10	13,4	0	7,2	79,4	229	

Ces résultats correspondent à une perte totale de chaleur par la cheminée égale à 8 p. 100 seulement, de sorte qu'il reste 92 p. 100 de la chaleur dans l'appartement.

1. Voy. L. SER, *loc. cit.*, p. 790.

Pour arriver à une utilisation du combustible aussi favorable, les foyers de tous les poêles en fer doivent être revêtus de briques réfractaires. Si le combustible est en contact avec le fer, une combustion complète est rarement possible. En outre, les plaques de fer sont surchauffées, de sorte que dans certaines circonstances elles laissent passer de l'oxyde de carbone, et dans tous les cas elles brûlent toutes les poussières organiques et par suite vicient l'air de l'appartement. Il convient aussi que les gaz, avant de s'échapper dans la cheminée, soient ramenés en bas, afin qu'ils cèdent par les parois du poêle leur chaleur à l'air de l'appartement. Si le poêle doit être fermé à certains moments, le soir notamment, il faut avoir soin de clore hermétiquement les portes inférieures, parce que sans cela il se forme de l'oxyde de carbone qui, avec un mauvais tirage, peut pénétrer dans l'appartement. Il est important que l'afflux de l'air soit convenablement réglé. Si, par exemple, dans le poêle représenté par la figure 62, on ouvrirait non seulement la porte du cendrier, de façon que l'air pénétrât dans le foyer en traversant la grille, mais encore la porte *a*, la température des gaz de la fumée s'élevait rapidement, de sorte que l'on fut obligé d'enlever le thermomètre *t*, tandis que, par suite de l'augmentation d'intensité de la température, la teneur en acide carbonique diminuait, et la perte de chaleur augmenta de telle façon que la dernière des analyses suivantes correspond à environ 40 p. 100 du pouvoir calorifique :

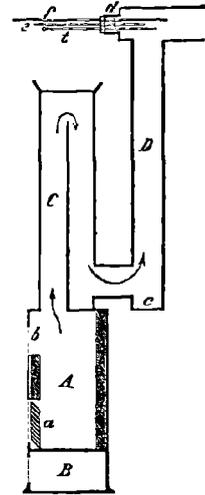


Fig. 62. — Coupe schématique d'un poêle en fer.

TEMPS		ACIDE CARBONIQUE	OXYDE DE CARBONE	OXYGÈNE	AZOTE	TEMPÉRATURE DES GAZ DE LA FUMÉE	REMARQUES
Heures	Min.						
5	—	10,2	0	10,4	79,4	182°	Tirage 2,5 mm.
	10	9,0	0	11,6	79,4	247	
	20	8,4	0	12,3	79,3	344	
	30	7,1	0	13,7	79,2	plus de 360	Tirage 4 mm.

Les innombrables poêles qui, en Allemagne, n'ont que des portes défectueuses, et très souvent pas du tout, laissent perdre par la cheminée 50 à 80 p. 100 du pouvoir calorifique total du combustible, perte qui se chiffre annuellement par plusieurs millions de francs (voy. p. 2).

Si les poêles en fer doivent en même temps aspirer de l'air frais du dehors, on les entoure d'une chemise en tôle. Le *poêle à chemise* de Sturm (fig. 63) est muni sur sa face externe de côtes destinées à augmenter la surface de chauffe. Il vaut mieux supprimer les petits canaux à air qui se trouvent dans le revêtement réfractaire; du reste, le fonctionnement du poêle ne laisse rien à désirer.

Dans le *poêle* de Bourdon pour chauffage à l'antracite ou au coke, le cylindre A, contenant le combustible (fig. 64 et 65), s'appuie inférieurement sur la grille C, qui peut être secouée à l'aide du levier *a*, afin de faire tomber la cendre et la scorie

(cette dernière à droite du bord inférieur de la grille). L'air nécessaire pour la combustion pénètre par une soupape, que l'on peut voir au-dessus de *a* sur le côté gauche de la figure 64 et qui est indiquée par une flèche pennée. La fumée se dégage par deux ouvertures *D* ménagées au-dessous de la brique *B* dans deux canaux verticaux (fig. 65), dans lesquels elle monte, pour descendre ensuite dans deux autres canaux verticaux, et enfin se dégage par le tuyau *E* (fig. 64) dans la cheminée. La partie inférieure du poêle, excepté le fond du cendrier, la grille et la porte avec ses accessoires, est coulée d'une seule pièce et munie supérieurement de rainures qui sont remplies de sable et dans lesquelles s'appliquent les bords du cylindre *A*, ainsi que tous les conduits de la fumée, qui sont coulés avec *A*. Le couvercle de *A* s'adapte également par son bord recourbé par en bas dans une rainure pleine de sable. L'air à réchauffer se meut suivant la direction indiquée par les flèches pennées.

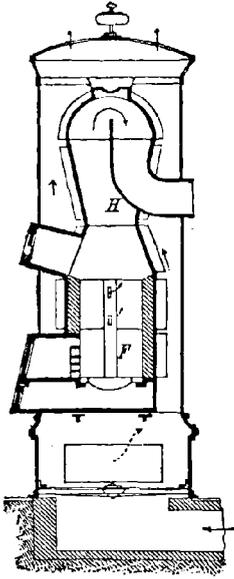


Fig. 63. — Poêle de Sturm.

Les poêles en terre sont faits avec des carreaux d'argile cuite munis d'une glaçure, reliés ensemble à l'aide d'un mélange de la même argile crue et de plâtre; généralement ils reçoivent aussi intérieurement un enduit d'argile. Comme le pouvoir de transmission de la chaleur de ces plaques d'argile n'est guère égal qu'au tiers de celui de plaques de fonte (p. 86), les poêles

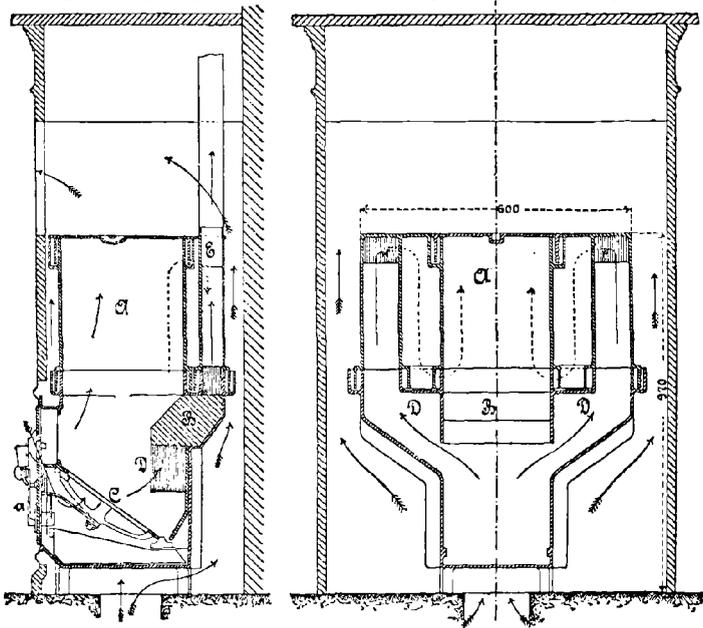


Fig. 64 et 65. — Poêle de Bourdon.

en faïence doivent, pour fournir des quantités égales de chaleur, être trois fois

aussi grands que les poêles en fer. S'il n'en est pas ainsi, les gaz passent dans la cheminée avec une haute température.

Des expériences, effectuées par F. FISCHER avec un poêle en faïence de 1, 2 m. de largeur, sur 3 m. de hauteur et chauffé à la houille, ont montré que 40 à 80 p. 100 de la chaleur se dégagent par la cheminée, que par suite les poêles en faïence cèdent à l'air de l'appartement beaucoup moins de chaleur que les poêles en fer. C'est pour cela que les gaz du poêle en faïence arrivent dans la cheminée toujours avec 100° de plus que ceux du petit poêle en fonte (p. 83), dont la surface, entièrement recouverte de petites ornements en saillie, est par suite très favorable pour l'émission de la chaleur. La perte de chaleur des poêles en faïence peut toutefois être diminuée par une bonne fermeture des portes; mais à cause de la dilatation inégale du fer et de l'argile, c'est à peine s'il est possible d'arriver à une fermeture complète. Si, dans les poêles en fer revêtus de briques, l'afflux de l'air est réglé exactement au moyen de portes fermant bien, ils conservent la *chaleur* aussi longtemps que les poêles en faïence; dans tous les cas, ils laissent passer dans la cheminée beaucoup moins de *chaleur* que ces derniers; aussi, doivent-ils être préférés partout où l'on est obligé d'être économe.

Chauffage par l'air chaud, par l'eau bouillante et par la vapeur¹. — Le *chauffage par l'air chaud* se distingue du chauffage à l'aide des poêles en ce que le foyer se trouve en dehors, en général au-dessous, des pièces dans lesquelles doit monter l'air échauffé par des surfaces chaudes. On donne spécialement aux appareils employés pour ce système de chauffage le nom de *calorifères*.

Pour le *chauffage par circulation d'eau chaude*, on établit un système de tuyaux formant un ensemble clos, en un point duquel se trouve une chaudière A (fig. 66) soumise à l'action d'un foyer et placée au point le plus bas. L'eau échauffée en A se dilate, diminue de densité et monte par suite dans le tube *c d*; dans les parties descendantes *f* du système tubulaire qui se trouvent dans les pièces à chauffer, l'eau est refroidie par le contact de l'air qui vient lécher les tuyaux de conduite, augmente de densité et retourne dans la chaudière A. Quelquefois, on dispose sur le trajet de ces derniers des récipients ou poêles remplis d'eau; celle-ci participe au mouvement général et est bientôt remplacée par du liquide chaud, qui réchauffe aussi l'air ambiant. — La circulation de l'eau peut s'effectuer à *basse pression* ou à *haute pression*, suivant que le système est ouvert librement à l'air en un point *e* de sa partie supérieure ou qu'au contraire il est fermé de façon que l'eau soit échauffée à 180-200° (tubes de PERKINS). Dans ce dernier cas, les tubes où circule l'eau peuvent être plus petits, mais aussi il peut se produire des explosions².

Pour le *chauffage par la vapeur*, un générateur, établi dans la cave de l'habita-

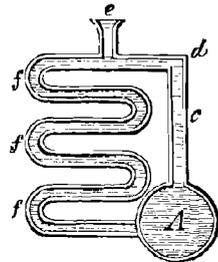


Fig. 66. — Chauffage par circulation d'eau chaude.

1. Voy. L. SER, *Traité de physique industrielle*, t. II, p. 815, 847 et 897; Paris, 1892, MASSON et C^{ie}.

2. On se sert aussi pour le chauffage de l'eau chauffée par la *chaleur terrestre*; l'eau chaude des puits artésiens est en effet employée pour le chauffage des serres, des fabriques, etc.; l'eau des sources thermales sert également aux mêmes usages, ainsi, par exemple, l'église catholique de Baden-Baden est chauffée depuis 1867 au moyen de l'eau des sources thermales qui jaillissent dans le voisinage (avec une température de 67°).

tion à chauffer, envoie la vapeur produite dans tous les appartements au moyen d'un système de tuyaux métalliques, duquel se détache dans chaque pièce un embranchement communiquant avec un récipient ou poêle hermétiquement clos; dans ce poêle, la vapeur se condense et échauffe les parois qui rayonnent dans tout l'espace environnant. Un tuyau de retour adapté à la partie inférieure des poêles ramène l'eau provenant de la condensation dans la bêche d'alimentation du générateur. La vapeur peut circuler avec des pressions variables suivant les circonstances. Le plus souvent le générateur est à *basse pression* et le mouvement a lieu sous l'influence d'une pression équivalente à $1/2$ atmosphère. Si le générateur est à *haute pression*, il est muni de soupapes de sûreté. Il doit, en outre, y avoir une soupape s'ouvrant de dehors en dedans de façon que l'air puisse rentrer lorsque, le feu s'éteignant, la pression intérieure diminue; on évite ainsi l'écrasement des tuyaux et de la chaudière sous l'influence de la pression atmosphérique.

Pour calculer la *quantité de chaleur nécessaire pour le chauffage d'un local*, ainsi que la grandeur des surfaces de chauffe, on peut se servir de la table suivante, relative à la transmission horaire de la chaleur par m² de surface et 1° de différence de température pour des murs dont un côté est exposé à l'air libre; les indications contenues dans cette table se rapportent aux résultats obtenus par H. FISCHER¹ (F) et par REDTENBACHER (R).

ÉPAISSEUR DES MURS EN MÈTRES	MURS EN BRIQUES		MURS EN MOELLONS	
	F CALORIES	R CALORIES	F CALORIES	R CALORIES
0,27	1,66	—	—	—
0,30	—	1,80	2,45	2,00
0,40	1,27	1,37	2,12	1,63
0,50	—	1,17	1,87	1,36
0,53	1,03	—	—	—
0,60	—	1,00	1,68	1,16
0,66	0,86	—	—	—
0,70	—	0,87	1,52	1,01
0,79	0,74	—	—	—
0,80	—	0,77	1,39	0,90
0,90	—	0,70	1,28	0,81
0,92	0,66	—	—	—
1,00	—	0,63	1,18	0,73

	Calories.
Cloison en planches crépie des deux côtés.....	= 1,5
Plafond.....	= 0,5 à 0,7
Plancher.....	= 0,3 à 0,5
Fenêtre simple.....	= 5,0
Fenêtre double.....	= 1,8

Transmission horaire de la chaleur :

De l'air ou de la fumée à travers une plaque d'argile épaisse de 1 cm. environ dans l'air.....	= 5
De l'air ou de la fumée à travers une paroi en fonte.....	= 10 à 14

1. *Handbuch der Architektur*, 1891, t. IV, p. 123.

	Calories.
De l'air ou de la fumée à travers une paroi en fer dans l'eau et inversement.....	= 13 à 20
De la vapeur d'eau à travers une paroi en fer dans l'air.....	= 11 à 18
De la vapeur à travers une paroi métallique dans l'eau.....	= 800 à 1000
De la vapeur à travers une paroi métallique dans l'air.....	= 14

Conclusions. — Les différents systèmes de chauffage par l'air, par l'eau et la vapeur présentent, sur le chauffage par les poêles et les cheminées, ce grand avantage que le développement de la chaleur a lieu en dehors de l'espace à chauffer et qu'il ne se répand dans celui-ci ni cendre ni fumée, etc. Ils procurent en outre une grande économie de travail, parce que pour le chauffage d'un grand nombre d'appartements on n'a à entretenir qu'un foyer et qui se trouve placé immédiatement à côté de l'approvisionnement de charbon, et de plus avec ce foyer on arrive à utiliser convenablement le combustible beaucoup plus facilement qu'avec les poêles ordinaires. En outre, tous ces systèmes permettent beaucoup plus facilement que les poêles un chauffage continu et par conséquent un échauffement *uniforme* de l'appartement. Le chauffage par l'air est le moins coûteux à établir, son maniement est facile et avec une ventilation énergique il procure une chaleur très uniforme. Mais il est peu convenable pour des appartements très éloignés les uns des autres et situés sur le même plan, parce que la circulation de l'air chaud doit autant que possible être ascendante; son établissement dans les maisons après la construction de celles-ci offre quelquefois, pour cette raison, certaines difficultés. Dans ce cas seulement, les chauffages par l'eau et par la vapeur doivent être préférés.

Chauffage au gaz d'éclairage. — Ce mode de chauffage est très agréable, mais en même temps très coûteux. 1 m³ de gaz d'éclairage développe environ 5 300 calories (avec de la vapeur d'eau, comme produit de la combustion). Comme l'a montré F. FISCHER, 5 000 calories environ peuvent être utilisées. Pour un petit appartement, on compte par jour en moyenne pendant tout l'hiver 10 000 calories, lesquelles exigent une consommation de gaz de 2 m³ qui, suivant les localités, coûtent de 30 à 62 centimes, tandis que le chauffage par les calorifères n'exige que pour 6 à 8 centimes de charbon; dans le chauffage par les poêles, il y a à tenir compte du chargement du combustible, du travail plus considérable, des poussières qui viennent inévitablement salir l'appartement, et en outre de la difficulté de maintenir une température uniforme (tandis qu'avec le chauffage par le gaz d'éclairage on n'a besoin du service d'aucun serviteur et, en employant plusieurs flammes que l'on peut régler à volonté, il est très facile, notamment si, dans la saison la plus froide, on en laisse brûler quelques-unes pendant la nuit, d'obtenir une chaleur agréable ne variant que de 2 à 3°). Aussi doit-on compter pour un *bon* chauffage à l'aide des poêles 7 à 9 centimes, et pour les poêles en faïence *ordinaires* 15 centimes environ.

CHAUFFAGE PAR LES GAZ DE GÉNÉRATEURS

Ce mode de chauffage se distingue essentiellement du chauffage ordinaire en ce que les combustibles¹ sont d'abord gazéifiés (p. 46) et ensuite brûlés, de sorte que,

1. Nous faisons naturellement abstraction du *gaz naturel* qui s'échappe du sol dans quelques contrées de l'Amérique du Nord et qui depuis quelque temps est l'objet de très nombreuses applications (v. p. 64); il en est de même des *gaz des hauts fourneaux* que l'on recueille comme produits secondaires de l'extraction du fer (voy. Fer).

par conséquent, l'air atmosphérique est introduit en deux endroits différents. L'air (dit primaire) nécessaire pour la gazéification arrive généralement par la grille au contact du combustible, tandis que l'air dit secondaire nécessaire pour la combustion des gaz formés ne pénètre que dans l'espace où a lieu la combustion.

Appareil de Heupel pour lignite. — Les figures 67 et 68 représentent un *dispositif de chauffage au gaz pour le lignite*. Dans ce dispositif, construit par HEUPEL dans la saline d'Aussee, les chaudières d'évaporation Z ont 17,10 m. de longueur et 7,60 m. de largeur, de sorte qu'elles présentent chacune une surface de chauffe de 130 m²; les gaz nécessaires pour leur chauffage sont fournis par trois gazogènes A, avec grilles T et P, et établis à des distances égales dans le sens de la largeur des chaudières. Le dégagement des gaz est réglé au moyen de tiroirs placés dans la porte E du cendrier D. L'appareil pour la combustion des gaz se compose de deux treillis en briques réfractaires, l'un F presque horizontal, l'autre C vertical, entre lesquels se trouve la chambre à combustion proprement dite B et dans laquelle s'ouvrent les canaux à air *n* ménagés dans les parois latérales du générateur. Les gaz dégagés dans ce dernier passent par le treillis F dans la chambre à combustion B close inférieurement; dans cette chambre ils se mélangent avec l'air amené par les canaux *n* et échauffé par les parois du foyer, et ils sont ainsi enflammés. Il existe un dispositif analogue dans la saline de Rosenheim.

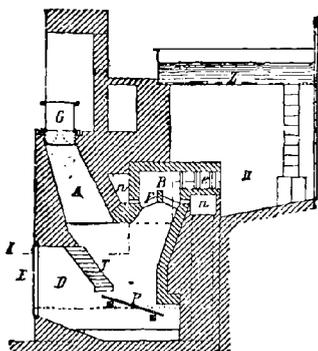


Fig. 67. — Chauffage au gaz de générateurs; dispositif d'Heupel.

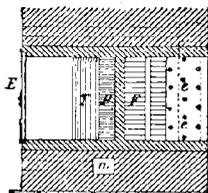


Fig. 68. — Section suivant I-II de la figure 67.

Si le gazogène ne se trouve pas immédiatement au-dessous de la chambre à combustion, comme par exemple dans le générateur de BOËRIUS (fig. 32 et 33, p. 48) et dans un grand nombre de fours à cornues (p. 104), le chauffage entraîne une *perte de chaleur* (p. 53), mais que l'on peut largement compenser en chauffant fortement l'air de la combustion, plus rarement celui de la gazéification, par la chaleur perdue.

Il peut être dangereux de chauffer l'air qui sert à la gazéification, parce que, par suite de l'élévation de la température dans le générateur, l'action de la scorie sur la maçonnerie devient elle-même plus intense¹. En outre, le chauffage de l'air n'est utile que si les gaz du générateur arrivent avec la haute température dans la chambre à combustion, lorsque par conséquent cette dernière et le gazogène sont construits l'un à côté de l'autre ou lorsque la chaleur est employée pour la décomposition de vapeur d'eau ou d'acide carbonique (voy. p. 53).

Le *chauffage de l'air destiné à la combustion* est beaucoup plus important. Pour opérer ce chauffage, d'après F. SIEMENS, on fait passer les gaz de la combustion sortant du four avec une haute température à travers un treillis de briques (recupérateur, régénérateur) et ensuite, en renversant la direction du courant, on fait monter

1. Il faut aussi tenir compte de la composition de la cendre; avec une scorie basique, on ne doit pas employer de briques acides (riches en silice), avec une scorie acide on ne doit pas se servir de briques basiques (voy. Argile).

l'air destiné à la combustion à travers les briques portées au rouge (voy. aussi la figure 25, p. 41). D'après le second procédé, on transporte la chaleur des gaz de la combustion à l'air ascendant par l'intermédiaire de cloisons (fig. 76 et 77).

Four à verre de Siemens. — Les figures 69 à 72 représentent un *four à verre* de SIEMENS avec

récupérateur de la première espèce; la figure 69 est une coupe longitudinale à travers le bassin et un récupérateur, la figure 70 une coupe horizontale suivant V-VI à travers le bassin, la figure 71 une coupe suivant VII-VIII à travers tout le four et la figure 72 la coupe d'une ouverture de

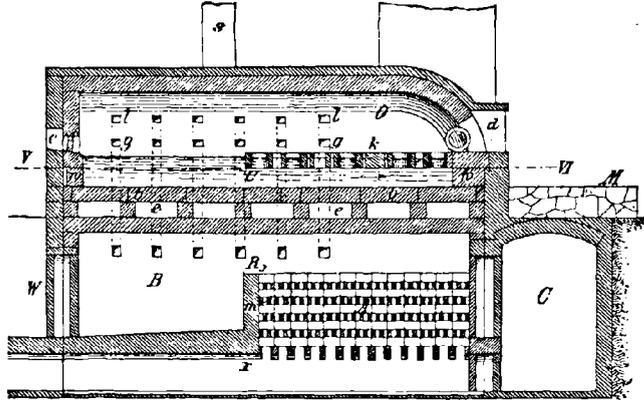


Fig. 69. — Four à verre de Siemens; coupe longitudinale.

travail. Les quatre récupérateurs R_1 à R_4 sont juxtaposés et de même longueur et ils forment avec le four un tout continu, ce qui diminue notablement les pertes de chaleur par conduction et rayonnement. La plus grande partie A des récupérateurs est garnie de briques réfractaires, mais non la plus petite partie B, qui est séparée de la première par le mur m . Cette partie, qui se trouve immédiatement au-dessous de l'ouverture de charge, reçoit les éléments de la composition entraînés mécaniquement, de sorte que les régénérateurs A garnis de briques restent parfaitement propres; ceux-ci sont du reste accessibles par la galerie C, et les parties B par les valves de renversement W. Le bassin lui-même forme un tout, qui fait que des réparations sont rarement nécessaires. Dans la masse de verre fondu U flottent, du côté de l'extrémité du four où se trouvent les ouvertures de travail, des couronnes d'argile ou anneaux k , tandis que la flamme traverse la partie supérieure O du four; de sorte que la fusion du verre n'a lieu que par la surface. Le fond b et les parois w du

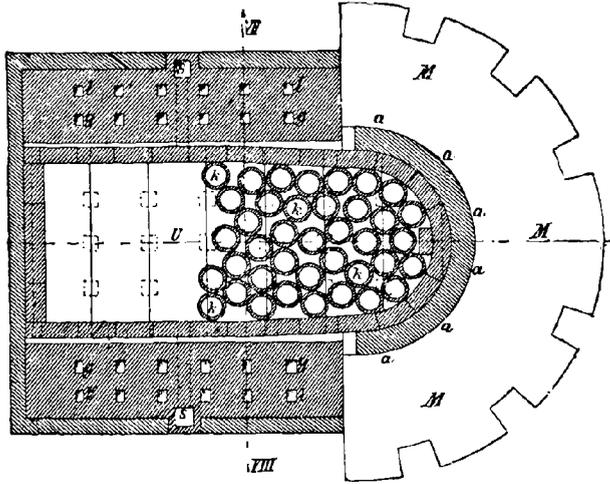


Fig. 70. — Four à verre de Siemens; coupe horizontale suivant V-VI.

Le bassin lui-même forme un tout, qui fait que des réparations sont rarement nécessaires. Dans la masse de verre fondu U flottent, du côté de l'extrémité du four où se trouvent les ouvertures de travail, des couronnes d'argile ou anneaux k , tandis que la flamme traverse la partie supérieure O du four; de sorte que la fusion du verre n'a lieu que par la surface. Le fond b et les parois w du

bassin sont entourés de canaux *e*, dans lesquels on entretient une circulation d'air froid au moyen de la cheminée *s*. Outre que l'on arrive ainsi à conserver plus longtemps intacts les matériaux avec lesquels le bassin est construit, on empêche que le verre puisse pénétrer par les joints dans les récupérateurs placés au-dessous. (Voy. Verre.)

Si nous supposons que l'air pénètre dans la chambre à combustion *O* (c'est-à-dire dans le four) par le récupérateur *R*¹ et le canal *l* et que le gaz du générateur (refroidi dans son trajet à travers une longue conduite, voy. p. 49) pénètre dans cette même chambre par le récupérateur *R*² et le canal *g*, les gaz de la combustion se dégagent par les canaux *g*¹ placés en face et les récupérateurs *R*³ et *R*⁴, pour abandonner la majeure partie de leur chaleur aux briques *A* de ces derniers. Maintenant,

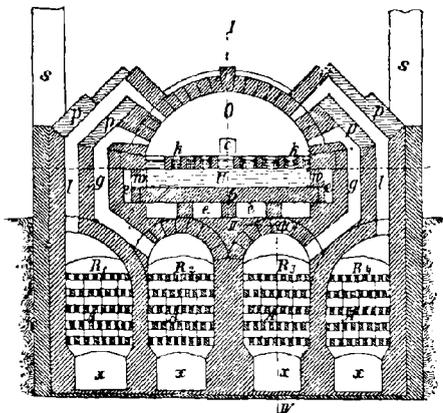


Fig. 71. — Four à verre de Siemens; coupe transversale suivant VII-VIII.

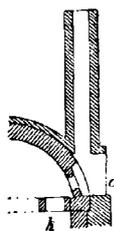


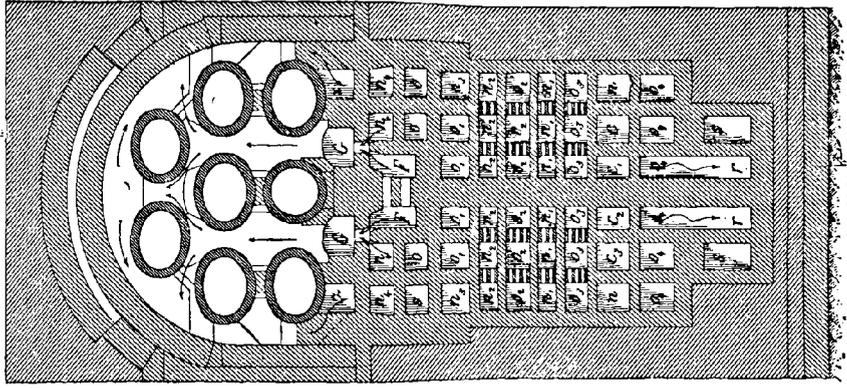
Fig. 72. — Four à verre de Siemens; coupe d'une ouverture de travail.

lorsque les briques *A*

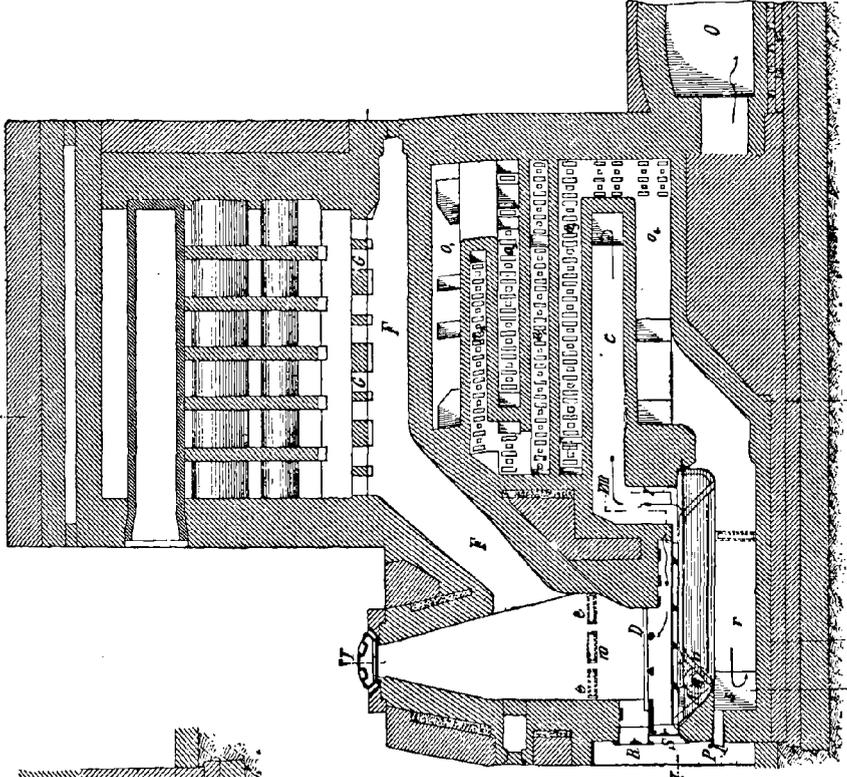
qui garnissent les récupérateurs *R*¹ et *R*² se sont suffisamment refroidies, tandis que celles de *R*³ et *R*⁴ ont atteint le plus haut degré de chaleur, on renverse les valves, et alors l'air pénètre par *R*⁴, le gaz par *R*³, tandis que les gaz de la combustion se dégagent par les récupérateurs *R*¹ et *R*², et les portent à la température qu'ils avaient antérieurement. Cela fait, on fait de nouveau mouvoir les valves de renversement, et ainsi de suite.

Appareil de Schilling. — Le dispositif imaginé par N. H. SCHILLING, de Munich (fig. 73 à 77), peut être cité comme exemple du deuxième mode de récupération de la chaleur des gaz de la combustion. L'air nécessaire pour la gazéification du coke pénètre par l'ouverture *A* munie d'un registre et se mêle avec les vapeurs aqueuses qui se dégagent de *B*. Le mélange gazeux traverse les canaux *c* à *c*³, s'échauffe au contact de leurs parois, chauffées elles-mêmes par les gaz de la fumée, se rend sous la grille *D* et pénètre par le cendrier *w* dans la couche de combustible. Les gaz de générateur formés se rendent par le canal *F* dans le four et se rencontrent dans les brûleurs *G* avec l'air réchauffé. Les gaz de la combustion traversent le four à cornues dans la direction des flèches, ils l'abandonnent à l'extrémité du canal *z* et passent dans le récupérateur. Les gaz chauds traversent les canaux *o* à *o*³, qui se trouvent entre les canaux *n* à *n*⁴ pour l'échauffement de l'air destiné à la combustion; ils passent ensuite par le canal *o*⁴, par les parois duquel est chauffé le mélange d'air et de vapeur d'eau se rendant au gazogène, et, par *r*, ils passent sous la boîte à eau *B* et arrivent par *s* dans le canal de fumée *O*.

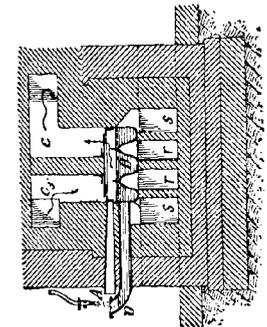
Afin de rendre plus rapide la transmission de la chaleur des gaz de la fumée à l'air se rendant dans le four et pour que l'appareil de récupération offre une solidité suffisante dans sa construction et que tous ses points soient parfaitement clos, les différents canaux sont traversés par des briques creuses, qui augmentent l'étendue de la sur-



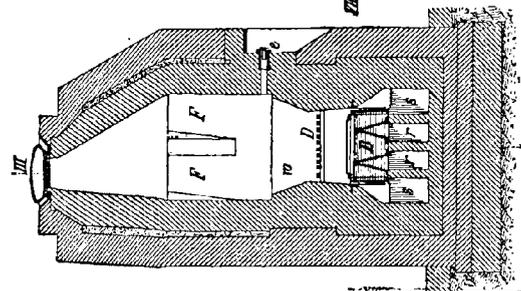
76 V-VI.



75 III-IV.



73 IX-X.



74 I-II.

Fig. 73 à 76. — Four de Selliling.

face chauffée. Le tiroir qui sert à régler le tirage de la cheminée se trouve derrière le récupérateur, et non derrière le four, afin que la différence de pression dans les canaux adjacents puisse être rendue aussi faible que possible. La surface de chauffe de la caisse à eau au-dessous du gazogène est choisie de façon qu'il puisse être produit de 1 000 à 1 300 kg. de vapeur, quantité suffisante, dans tous les cas, pour empêcher la formation de scories. Pour régler la quantité de vapeur dégagée, on se sert de la soupape P, au moyen de laquelle on fait arriver de l'air au contact du gaz de la fumée, dont la température peut ainsi être abaissée suivant les besoins. Si en

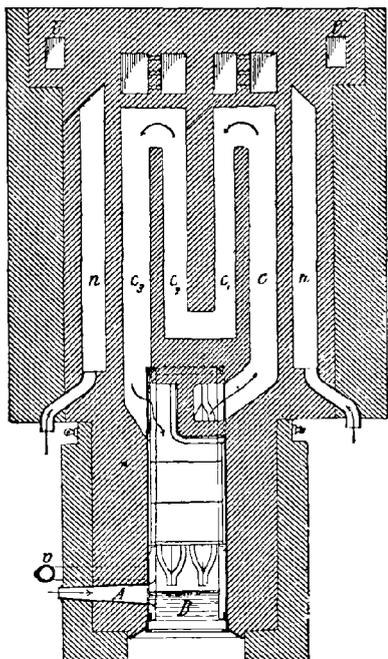


Fig. 77. — Four de Schilling. VII-VIII.

se servant de coke avec 14 à 16 p. 100 de cendre, le cendrier ν est, au bout de 36 heures environ, rempli par les résidus de la combustion, ceux-ci sont enlevés de la manière suivante : Par les ouvertures e , qui ordinairement sont hermétiquement fermées, on introduit des barreaux en fer, afin de retenir le combustible qui se trouve dans le générateur. Les couvercles fermant les orifices R et S pratiqués dans la poitrine du gazogène sont ensuite enlevés et la cendre qui se trouve sur la grille est retirée à l'aide d'un râble ; toutes les ouvertures servant pour le nettoyage sont ensuite fermées. L'eau de la caisse B est remplacée au fur et à mesure de son évaporation par de nouvelle eau amenée par ν ; un trop-plein entraîne l'eau en excès. Afin de pouvoir, lors de la mise en marche du four, isoler l'appareil récupérateur, on a établi les canaux U, par lesquels les gaz de la fumée peuvent être conduits directement dans le canal de fumée.

Depuis l'année 1881, des fours comme celui qui vient d'être décrit fonctionnent régulièrement dans l'usine à gaz de Munich.

Dans une batterie de six fours, on détermina la quantité du charbon distillé (charbon de la Saar), le poids du coke employé pour le chauffage et la quantité de gaz produite, et cela pendant quelques mois après la mise en marche en octobre 1881 et à la fin de la campagne en février et en mars 1882. Les résultats suivants furent obtenus :

Rendement en gaz par four en 24 heures.....	2300 m ³
Charbon distillé en 24 heures dans 8 cornues.....	7350 kg.
Consommation de coke par chaque four en 24 heures.....	800 —
Rendement en gaz par chaque cornue en 24 heures.....	287 m ³
Rendement en gaz par four et par charge en 24 heures.....	383 —
Rendement en gaz pour 100 kg. de charbon.....	31 —
Charbon distillé par cornue en 24 heures.....	919 kg.
Charbon distillé par cornue et par charge.....	150 —
Coke (avec 14 p. 100 de cendre) consommé par 100 kg. de charbon distillé.....	10,9 —
Coke (avec 14 p. 100 de cendre) consommé par 100 m ³ de gaz..	34,8 —

Ce dernier mode de récupération de la chaleur offre sur le premier cet avantage, qu'on n'a pas besoin de changer tous les quarts d'heure ou toutes les demi-heures la direction du courant; mais il faut bien faire attention à ce que les cloisons de séparation entre les canaux pour l'air et les gaz de la combustion soient bien étanches, afin qu'il ne s'y produise pas de mélanges.

Le chauffage par les gaz de générateur est surtout en usage dans les usines métallurgiques, pour la fusion du verre, pour la cuisson de l'argile et des ciments, et en général dans tous les cas où l'on a besoin d'une haute température.

Dissociation des gaz de la combustion. — Il a été donné les indications les plus différentes sur le degré de chaleur que l'on peut atteindre dans les appareils de chauffage, surtout dans les appareils à gaz munis de récupérateurs; on croit notamment que la limite de température à laquelle on puisse s'élever dépend de la dissociation de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau.

D'après les pressions observées lors de l'explosion de volumes de gaz détonants égaux à 18,5 cm³, BUNSEN a calculé que un tiers seulement du mélange est immédiatement brûlé aussi bien avec le mélange d'hydrogène et d'oxygène qu'avec celui d'oxyde de carbone et d'oxygène; les deux autres tiers se combineraient aussi, la température s'abaissant, mais la dernière portion du gaz ne brûlerait qu'à 1 146°.

Ces calculs supposent que la chaleur spécifique de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau reste la même pour tous les degrés de chaleur. Mais REGNAULT et WIENMANN ont déjà montré que la chaleur propre de l'acide carbonique et d'autres gaz composés augmente (jusqu'à 210°). D'après MALLARD et LE CHATELIER, la chaleur propre de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau à 2 000° est à peu près deux fois aussi grande qu'à 200°; pour l'azote, l'oxygène et l'oxyde de carbone elle est environ une fois et demie aussi grande qu'au-dessous de 200°. BERTHELOT et VIEILLE ont aussi constaté l'augmentation de la chaleur propre pour l'acide carbonique et la vapeur d'eau, de sorte que ces calculs ne peuvent plus être considérés comme une preuve de la dissociation de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau.

D'après DEVILLE, la vapeur d'eau se décompose complètement en hydrogène et oxygène à 2 500°; suivant LANGER et V. MEYER l'oxyde de carbone est décomposé en petite quantité à 1 700°, d'après l'équation $2\text{CO} = \text{CO}^2 + \text{C}$, tandis que l'acide carbonique peut être chauffé à 1 700° dans des vases de platine sans se décomposer. Mais d'après de nouvelles expériences effectuées par MALLARD et LE CHATELIER à la température de combustion (3 480°) en vase clos du mélange détonant d'hydrogène et d'oxygène, on ne remarque aucune dissociation notable de la vapeur d'eau. Jusqu'à 2 000°, l'acide carbonique n'a pas montré de traces de décomposition; ce n'est qu'à la température de combustion du mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène (3 200°) que 30 p. 100 environ d'acide carbonique furent décomposés.

Cette décomposition des gaz de la combustion est par conséquent sans importance notable pour les foyers industriels. Même dans les cas où il s'agit de températures exceptionnellement élevées, comme, par exemple, lors de la fusion du platine (1 780°), c'est tout au plus si quelques unités pour cent du gaz se dissocient. Par conséquent, jusqu'à ce qu'on ait déterminé exactement la grandeur de cette décomposition dans les différentes circonstances qui peuvent se présenter, il n'y a guère lieu de s'en occuper dans la pratique. De même, un calcul un peu exact des *températures de combustion* n'est pas malheureusement praticable tant qu'on ne connaîtra pas exactement

les chaleurs spécifiques des vapeurs en question et tant qu'on ne sera pas renseigné sur la possibilité de leur dissociation. On sait qu'il ne faut même pas songer à une *détermination* directe des températures de combustion.

Libre développement de la flamme. — FR. SIEMENS (1889) pense que pour la combustion des gaz avec de l'air de grands espaces sont nécessaires, que tout contact du mélange gazeux avec des corps solides trouble la combustion. La chaleur dégagée par la flamme éclairante ne serait transmise aux corps à chauffer *que par rayonnement*.

Cette opinion est inexacte, parce que des corps solides ne troublent la combustion que s'ils refroidissent la flamme, tandis que des corps solides incandescents ne la troublent pas, comme on peut le constater chaque jour dans les fours à briques, etc.

Il est en outre inexact que la transmission de la chaleur n'a lieu que par le rayonnement de la flamme. D'après HELMHOLTZ (1890), lors de la combustion des gaz suivants et du pétrole avec une flamme de 6 mm. d'épaisseur, il est rayonné les quantités suivantes de la chaleur de combustion totale (valeurs moyennes) :

	Flamme éclairante p. 100.	Flamme non éclairante p. 100.
Hydrogène.....		3,61
Oxyde de carbone.....		8,74
Méthane.....	6,17	5,15
Éthylène.....	11,50	5,12
Gaz d'éclairage.....	8,50	5,12
Pétrole.....	18,20	—

Le pouvoir rayonnant élevé de l'oxyde de carbone, qui est encore plus grand que celui de la flamme éclairante du gaz, mérite surtout d'attirer l'attention. Les flammes non éclairantes des hydrocarbures ne rayonnent que 5,1 p. 100 de leur pouvoir calorifique. Le pouvoir rayonnant, avec les flammes non éclairantes, augmente avec le diamètre de la flamme.

Il est à remarquer que les gaz retiennent leurs propres rayons. Suivant ROSETTI, une flamme éclairante de gaz de 1 m. d'épaisseur n'est déjà plus traversée par ses propres rayons. Les expériences de TYNALL sur le pouvoir absorbant de l'acide carbonique pour les rayons de la flamme de l'oxyde de carbone, montrent que dans les fours larges de plusieurs mètres il ne peut pas pour ainsi dire se produire de rayonnement d'un côté à l'autre du laboratoire.

Le rayonnement de la voûte portée au rouge est beaucoup plus important. Admettons que, dans un four à verre, la voûte et le verre ne rayonnent que comme le platine poli ¹, par conséquent, d'après WEBER-SCHLEIERMACHER, six fois plus mal qu'un

1. D'après WEBER, 1 cm² de platine rayonne :

à 800°.....	0,164 calories.
à 900.....	0,279 —
à 1000.....	0,465 —
à 1100.....	0,771 —
à 1200.....	1,27 —
à 1300.....	2,09 —
à 1400.....	3,42 —
à 1500.....	7,00 —

Avec une surface *noire* — platine recouvert d'oxydure de cuivre — le rayonnement est environ six fois plus grand.

corps noir ; le coefficient d'absorption est alors $1/6$, ou la voûte et le verre réfléchissent $5/6$ de la chaleur rayonnée. Supposons maintenant que la voûte soit chauffée à 1300° , c'est-à-dire à environ 100° plus haut que la masse de verre maintenue à 1200° par la composition. Dans ce cas, 1 cm^2 de la voûte rayonne environ $0,8$ cal. de plus que 1 cm^2 du verre. Si, d'après HELMHOLTZ, on nomme ϵ_1 le rayonnement de la voûte, ϵ_2 celui de la surface du verre par cm^2 et si l'on considère les rayonnements en différents sens et les réflexions, on voit que le verre absorbe par cm^2 la chaleur :

$$\frac{a(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{1 - (1 - a)^2}, \text{ par conséquent } \frac{1/6 \times 0,8}{1 - 25/36} \text{ calories} = 0,43 \text{ cal.},$$

c'est-à-dire que toute la surface du verre de 65 cm^2 absorbe :

$$65 \times 10\,000 \times 0,43 = 280\,000 \text{ calories.}$$

Mais c'est déjà beaucoup plus que ce qui peut être consommé pour la fusion du verre. Si nous avons admis le pouvoir rayonnant d'un corps noir, nous aurions obtenu $3,1$ millions de calories comme rayonnement à la surface du verre, par conséquent sept fois plus que la somme de l'énergie de combustion généralement disponible, c'est-à-dire qu'un surchauffement de 100° serait alors en général impossible et qu'un surchauffement de 6° serait déjà suffisant pour fournir la chaleur de fusion. Les pouvoirs rayonnants réels du verre et de la voûte se trouvent probablement entre ces deux hypothèses.

CHAPITRE II

MATIÈRES ÉCLAIRANTES ET ÉCLAIRAGE

A. — MATIÈRES ÉCLAIRANTES

Les matières éclairantes sont solides (suif, acide stéarique, cire ¹ et *paraffine*), liquides (*huiles grasses*, *pétrole*, *huiles minérales*) ou gazeuses (*gaz de houille*, *gaz à l'eau carburé*, *gaz d'huiles*, *de résine*, *acétylène*, etc.).

GAZ DE HOUILLE

Historique. — Les Anglais CLAYTON et HALES ont observé en 1727 et 1739 que la houille donnait lieu à un dégagement de gaz lorsqu'on la soumettait à l'action de la chaleur; plus tard (1767) l'évêque LANDLAFF montra que l'air combustible pouvait être conduit partout au moyen de tubes; le professeur de chimie PICKEL, de Wurtzbourg, employa, même dès 1786, le gaz préparé avec des os pour l'éclairage de son laboratoire situé dans le jardin de Julius-Hospital. A peu près à la même époque, lord DUNDONALD fit dans son château des expériences sur l'emploi du gaz de houille. Primitivement il ne s'agissait que de l'extraction du goudron de houille comme produit accessoire de la préparation du coke. Les ouvriers avaient fixé des tubes de fer dans le récipient où se déposait le goudron, et ils avaient coutume d'allumer pendant la nuit le gaz qui se dégageait de ces tubes, et d'utiliser pour l'éclairage la flamme ainsi produite. Le lord lui-même brûlait le gaz dans son château comme un objet de curiosité. [Toutes ces expériences n'étaient en quelque sorte que le prélude de la découverte du gaz d'éclairage, découverte que l'on doit attribuer au Français PHILIPPE LEBON d'HUMBERSIN qui, en 1796, chercha avec sa *thermolampe* à produire, par la distillation du bois, à la fois de la lumière, de la chaleur et de la force motrice. LEBON annonça sa découverte à l'Institut en 1798, et le

1. Il sera question dans un autre chapitre du suif, de l'acide stéarique et de la cire.

28 septembre 1799 il prit un brevet d'invention, dans lequel il mentionnait également la houille comme pouvant fournir du gaz propre à l'éclairage; en effet, quelques années plus tard (1803), il installait une thermolampe à Paris, dans l'hôtel Seignelay (rue Saint-Dominique, 95), dont il éclairait les appartements et le jardin avec du gaz extrait de la houille. « Quelques écrivains anglais, dit le baron ENOUE, attribuent la priorité de la découverte du gaz d'éclairage à l'ingénieur WILLIAM MURDOCH, et prétendent que, dès l'année 1792, la maison qu'il habitait dans le comté de Cornouailles était éclairée au gaz. Ce qui paraît plus positif, c'est que, vers la fin de 1798, MURDOCH fut chargé de monter un appareil d'éclairage au gaz dans l'usine de WATT et BOULTON, à Soho, près de Birmingham. Mais on sait aussi que cet appareil dut subir de nombreuses modifications et qu'il ne commença à fonctionner régulièrement qu'en 1805. Auparavant, il n'avait servi que pour des expériences et pour des illuminations. En admettant que toutes ces assertions soient exactes, la seule conséquence qu'on puisse tirer raisonnablement, vu l'interruption absolue des communications entre les deux pays à cette époque, c'est que LEBON et MURDOCH auraient fait la même découverte chacun de son côté, ainsi qu'il était arrivé précédemment à LAVOISIER et à PRIESTLEY pour l'oxygène. De plus, MURDOCH n'obtint de résultat pratique sérieux qu'après son association avec un Allemand, FRÉDÉRIC WINSER, dit WINSOR, lequel ne fut autre chose qu'un vulgarisateur hardi et habile et qui n'a rien fait qu'après avoir eu connaissance de la thermolampe de LEBON. »] A partir de 1804 l'emploi du gaz pour l'éclairage prit une extension de plus en plus grande, et à Londres l'usage de cette matière éclairante est devenu beaucoup plus général que dans toutes les autres villes. Avant que ce nouveau mode d'éclairage fût introduit dans la vie civile proprement dite, il était exclusivement employé dans les fabriques et les établissements analogues. En 1812, les rues de Londres furent éclairées au gaz. En 1820, l'éclairage au gaz fut introduit à Paris, et des deux métropoles il se répandit peu à peu dans tout le continent. Depuis cette époque, la consommation du gaz d'éclairage a toujours été en augmentant.

Produits de la distillation de la houille. — Suivant l'intensité et la durée du chauffage, ces produits sont différents. Ainsi WRIGHT a obtenu avec la même quantité de charbon, suivant la température employée, 8,25 à 12 m³ de gaz d'éclairage offrant la composition suivante :

Quantités :	8,25 m ³	,7 m ³	12 m ³
Hydrogène.....	38,09 p. 100	43,77 p. 100	48,02 p. 100
Oxyde de carbone.....	8,72 —	12,50 —	13,96 —
Méthane.....	42,72 —	34,50 —	30,70 —
Hydrocarbures lourds....	7,55 —	5,83 —	4,51 —
Azote.....	2,92 —	3,40 —	2,81 —

Un charbon, qui avait exigé six heures pour être complètement débarrassé de son gaz, donna aux différents moments, indiqués dans le tableau suivant, des gaz ainsi composés :

APRÈS.....	10 MINUTES	1 HEURE 30 MINUTES	3 HEURES 25 MINUTES	5 HEURES 35 MINUTES
	Hydrogène sulfuré.....	1,30	1,42	0,49
Acide carbonique.....	2,21	2,09	1,49	1,50
Hydrogène.....	20,10	38,33	52,08	67,12
Oxyde de carbone.....	6,19	5,68	6,21	6,12
Méthane.....	57,38	44,03	33,54	22,58
Hydrocarbures lourds.....	10,62	5,98	3,04	1,79
Azote.....	2,20	2,47	2,55	0,78

Suivant WRIGHT, les éléments de 100 parties de houille de Silkstone (Derbyshire), soumise à la distillation à la température de 800° environ, se répartissent de la manière suivante :

	CARBONE	HYDROGÈNE	SOUFRE	AZOTE	OXYGÈNE
Coke.....	57,38	1,24	1,05	1,06	1,28
Goudron.....	6,11	0,46	0,05	0,06	0,60
Eau ammoniacale.....	0,08	1,06	0,12	0,22	8,30
Gaz.....	7,56	2,85	traces	0,36	1,46
Dans le mélange de Laming...	0,22	0,02	0,39	0,01	0,56
	71,35	5,63	1,61	1,71	12,20

100 kg. de houille ont par conséquent donné 64,97 kg. de coke (avec 2,96 de cendres), 7,27 kg. de goudron, 9,78 kg. d'eau ammoniacale, 21,14 m³ de gaz d'éclairage. En distillant à la température de 1 100° environ on a obtenu :

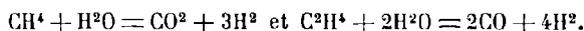
	CARBONE	HYDROGÈNE	SOUFRE	AZOTE	OXYGÈNE
Coke.....	57,95	0,70	0,77	0,47	1,24
Goudron.....	4,78	0,38	0,06	0,05	1,18
Eau ammoniacale.....	0,08	1,06	0,13	0,21	8,30
Gaz.....	8,50	3,42	traces	0,86	2,30
Dans le mélange de Laming...	0,38	0,04	0,74	0,02	0,93
	71,69	5,60	1,70	1,61	13,95

On a donc retiré 31,21 m³ de gaz d'éclairage, 64,10 kg. de coke, 6,47 kg. de goudron, 9,78 kg. d'eau ammoniacale. L'analyse de la houille avait donné :

Carbone.....	75,71
Hydrogène.....	6,27
Soufre.....	1,72
Azote.....	1,62
Oxygène.....	11,59
Cendre.....	2,99

On a donc trouvé dans les produits moins de carbone, mais plus d'oxygène.

Une grande partie de ces substances s'est formée immédiatement aux dépens de la houille, une autre partie aux dépens des premiers produits, parce que, par suite de la prolongation et de l'intensité de la chaleur, les premiers produits de la distillation réagissent les uns sur les autres avec plus d'intensité. L'éthylène, par exemple, se dédouble sous l'influence de la chaleur, partie en hydrogène et naphthaline, partie d'après l'équation $C^2H^4 = C^2 + 2H^2$, le méthane d'après l'équation $CH^4 = C + 2H^2$. Avec la vapeur d'eau, les deux gaz donnent :



4 volumes de méthane donnent avec 6 volumes d'oxygène : $2CH^4 + 3O^2 = CO^2 + CO + 3H^2O + H^2$. D'après les recherches de BERTHELOT, le méthane donne naissance à de l'éthylène, du propylène et peut-être à toute la série des hydrocarbures polymères. L'acétylène donne du benzol et une série polymère $(C^2H^2)^n$, etc. En outre, la vapeur d'eau et l'acide carbonique agissent sur le charbon comme il a été dit p. 50 et 52.

R. BUNSEN, BLOCHMANN et F. FISCHER ont soumis à des analyses complètes les gaz d'éclairage d'Heidelberg, de Königsberg et de Hanovre; ils ont obtenu les résultats suivants :

	ANALYSES DE			
	BUNSEN	BLOCHMANN	FISCHER	
	GAZ DE HEIDELBERG	GAZ DE KÖNIGSBERG	GAZ DE HANOVRE	
			I	II
Benzol, C^6H^6	1,33	0,66	0,69	0,59
Propylène, C^3H^6	1,21	0,72	0,37	0,64
Éthylène, C^2H^4	2,55	2,01	2,11	2,48
Méthane, CH^4	34,02	35,28	37,55	38,75
Hydrogène.....	46,20	52,75	46,27	47,60
Oxyde de carbone.....	8,88	4,00	11,19	7,42
Acide carbonique.....	3,01	1,40	0,81	0,48
Oxygène.....	0,65	—	traces	0,02
Azote.....	2,15	3,18	1,02	2,02

On obtient comme produits de la gazéification de la houille les corps suivants :

POINT D'ÉBULLITION	HYDROCARBURES		AUTRES CORPS NEUTRES	ACIDES	BASES
	SÉRIE GRASSE	SÉRIE AROMATIQUE			
Gaz	Méthane, CH ⁴ .		Hydrogène.	Hydrogène sulfuré, H ² S.	Ammoniaque, AzH ³ .
	Acétylène, C ² H ² .		Azote.		
	Ethylène, C ² H ⁴ .		Cyanogène, CAz.	Acide cyanhydrique, CAzH.	
	Propylène, C ³ H ⁶ .		Oxyde de carbone, CO.	Acide carbonique, CO ² .	
	Allylène, C ³ H ⁴ .		Oxysulfure de carbone, COS.		
	Butylène, C ⁴ H ⁸ .				
26°	Crotonylène, C ⁴ H ⁶ .				
33	Amylène, C ⁵ H ¹⁰ .				
38	Pentane, C ⁵ H ¹² .				
47			Sulfure de carbone, CS ² .		
70	Hexane, C ⁶ H ¹⁴ .				
71	Hexylène, C ⁶ H ¹² .				
81	Hexoxylène, C ⁶ H ¹⁰ .	Benzol, C ⁶ H ⁶ .			
82			Acétonitrile, C ² H ³ Az.		
			Thiophène, C ⁴ H ⁴ S.		
84					
94	Heptylène, C ⁷ H ¹⁴ .		Eau, H ² O.		
98	Heptane, C ⁷ H ¹⁶ .		Thiitolène, C ⁶ H ⁶ S.		
100		Toluène, C ⁷ H ⁸ .			
111					
113					
115					Pyridine, C ⁵ H ⁵ Az.
119				Acideacétique, C ² H ⁴ O ² .	
124	Octane, C ⁸ H ¹⁸ .				Pyrrol, C ⁴ H ⁶ Az.
126					Picoline-α, C ⁶ H ⁷ Az.
137		Paraxylène, C ⁸ H ¹⁰ .	Thyoxène, C ⁶ H ⁸ S.		
141		Ortho- et méta-xylène, C ⁸ H ¹⁰ .			Diméthylpyridine-α, C ⁷ H ⁸ Az.
142		Styrol, C ⁸ H ⁸ .			
145					
152	Nonane, C ⁹ H ²⁰ .				Lutidine-α, C ⁷ H ⁹ Az.
154					Collidine, C ⁷ H ⁹ Az.
163		Mésitylène, C ⁹ H ¹² .			
165					
169		Pseudocumène, C ⁹ H ¹² .			
171	Décane, C ¹⁰ H ²² .	Terpène, C ¹⁰ H ¹⁶ .			
175	Nonon, C ⁹ H ¹⁴ .	Hémellithol, C ⁹ H ¹² .			
179					
184				Phénol, C ⁶ H ⁶ O.	Collidines, C ⁸ H ¹¹ Az.
188				Orthocrésol, C ⁷ H ⁸ O.	Aniline, C ⁶ H ⁷ Az.
196					Parvoline-α, C ⁹ H ¹³ Az.
199		Durol, C ¹⁰ H ¹⁴ .		Paracrésol, C ⁷ H ⁸ O.	
201	Duodécane, C ¹² H ²⁶ .			Métacrésol, C ⁷ H ⁸ O.	

POINT D'ÉBULLITION	HYDROCARBURES		AUTRES CORPS NEUTRES	ACIDES	BASES
	SÉRIE GRASSE	SÉRIE AROMATIQUE			
205		Hydrure de naphthaline, C ¹⁰ H ¹⁰ .			
211				Métaxylénol, C ⁸ H ¹⁰ O.	Coridine, C ¹⁰ H ¹⁵ Az.
218		Naphtaline, C ¹⁰ H ⁸ .			
225				Orthoxylénol, C ⁸ H ¹⁰ O.	
230					Rubidine, C ¹¹ H ¹⁷ Az.
239	C ¹⁴ H ³⁰ .				Quinoline, C ⁹ H ⁷ Az.
243		Méthylnaphtaline, C ¹¹ H ¹⁰ .			Quinaldine, C ¹⁰ H ⁹ Az.
250				Acide benzoïque, C ⁷ H ⁶ O ² .	
251					Viridine, C ¹² H ¹⁰ Az.
254		Diphényle, C ¹² H ¹⁰ .			Lepidine, C ¹⁰ H ⁹ Az.
257					
260	C ¹⁵ H ³² .	Hydrure d'acénaphène, C ¹² H ¹² .			
264		Diméthylnaphtaline, C ¹² H ¹² .			
274					Cryptidine, C ¹¹ H ¹¹ Az.
280		Acénaphène, C ¹² H ¹⁰ .		Naphtol- α , C ¹⁰ H ⁸ O.	
294				Naphtol- β , C ¹⁰ H ⁸ O.	
295		Fluorène, C ¹³ H ¹⁰ .			
305		Dihydrure d'anthracène, C ¹² H ¹² .			
340		Phénanthrène, C ¹⁴ H ¹⁰ .			
350		Rétène, C ¹⁹ H ¹⁸ .		Pyrocrésol, C ¹⁵ H ¹⁴ O.	
355			Carbazol, C ¹² H ⁹ Az.		
Au-dessus de 360°	Paraffine.	Anthracène, C ¹⁴ H ¹⁰ . Méthylanthracène, C ¹⁵ H ¹² . Fluoranthrène, C ¹⁵ H ¹⁰ . Pseudophénanthrène, C ¹⁶ H ¹² . Pyrène, C ¹⁶ H ¹⁰ . Chrysène, C ¹⁸ H ¹² . Parachrysène, C ²² H ¹⁴ .	Phénylnaphtyl-carbazol, C ¹⁶ H ¹¹ Az.		Acridine, C ¹³ H ⁹ Az.

Puissance calorifique du gaz d'éclairage. — La puissance calorifique des éléments du gaz d'éclairage peut être calculée à l'aide des données suivantes :

	POIDS MOLECULAIRE	EAU A 0° COMME PRODUIT DE COMBUSTION		VAPEUR D'EAU A 20° COMME PRODUIT DE COMBUSTION	
		1 molécule.	1 m ³ *	1 molécule.	1 m ³ .
Vapeur de benzol, C ⁶ H ⁶ ...	78	787 000 cal.	35 290 cal.	754 600 cal.	33 830 cal.
Propylène, C ³ H ⁶	42	500 000 —	22 420 —	467 600 —	20 970 —
Éthylène, C ² H ⁴	28	341 200 —	15 300 —	319 600 —	14 330 —
Méthane, CH ⁴	16	213 500 —	9 574 —	191 900 —	8 610 —
Hydrogène, H ²	2	69 000 —	3 090 —	58 200 —	2 610 —
Oxyde de carbone, CO....	28	68 200 —	3 058 —	68 200 —	3 058 —

* La puissance calorifique de 1 m³ de gaz se déduit de cette considération que le poids moléculaire en kg. = 22,3 m³. En outre, on admet que l'eau formée lors de la combustion se refroidit à 0°. Mais comme dans tous les foyers l'eau se dégage sous forme de vapeur, il vaut mieux prendre, dans le calcul de la puissance calorifique, la vapeur d'eau à 20° environ, c'est-à-dire retrancher, par kg. d'eau, 600 calories.

Pour 1 m³ de gaz d'éclairage de composition moyenne on obtient, d'après ces données, le pouvoir calorifique suivant, calculé avec l'eau à 0° et la vapeur d'eau à 20° comme produits de combustion :

COMPOSITION	PUISSANCE CALORIFIQUE		
	Eau.	Vapeur d'eau à 20°.	
Benzol.....	0,8	282 cal.	270 cal.
Propylène.....	0,7	157	147
Ethylène.....	2,3	351	330
Méthane.....	36,0	3445	3100
Hydrogène.....	48,0	1483	1253
Oxyde de carbone.....	8,0	244	244
		5962 calories.	5344 calories.

Maintenant comme 100 kg. de bon charbon à gaz (avec un pouvoir calorifique de 8 000 cal.) donnent, la distillation étant bien conduite, 29 à 30 m³ de gaz d'éclairage, 1 kg. de charbon fournit par conséquent 0,3 m³ de gaz, correspondant en chiffres ronds à 1 600 calories. Le gaz d'éclairage fourni par la houille représente donc environ 20 p. 100 du pouvoir calorifique total du charbon. Toutefois, on obtient comme produits secondaires de la distillation de 100 kg. de houille 50 à 70 kg. de coke, dont 10 à 20 kg., suivant le dispositif employé, sont, il est vrai, nécessaires pour le chauffage des cornues, en outre du goudron, de l'eau ammoniacale, etc., mais dont la valeur est extrêmement variable¹. Lorsque ces substances peuvent être avantageusement utilisées, les frais d'extraction du gaz d'éclairage peuvent ainsi être beaucoup diminués, comme le montrent les indications empruntées aux rapports publiés par l'usine à gaz de Cologne en 1883, 1887 et 1889.

1. A Breslau, par exemple, le prix de 100 kg. de goudron variait, dans ces dix dernières années, entre 2 fr. 90 et 8 fr. 50, celui des 100 kg. d'eau ammoniacale entre 0 fr. 45 et 1 fr. 75.

GAZ DE HOUILLE

103

		1883	1887	1889
Gaz produit en totalité.....	m ³	13 447 880	16 963 630	19 394 800
Gaz utilisé.....	—	12 387 191	15 605 456	18 091 997
Perte en gaz.....	—	1 058 489	1 357 374	1 302 803

Il a été produit avec 1 000 kg. de charbon de Westphalie :

Gaz.....	m ³	298,48	295,88	296,74
Gaz utilisable.....	—	274,94	272,19	276,45
Coke vendable.....	kg.	601	620	571
Goudron.....	—	49	45	44,5
Sulfate d'ammonium.....	—	9,4	10	9,3
Dépenses.....	fr.	800 645	1 231 427	—
(dont pour le charbon.....)	—	538 050	719 438	801 302)

Recettes :

Coke.....	francs.	319 233	367 925	437 125
Goudron.....	—	149 717	39 983	87 048
Ammoniaque.....	—	167 115	114 101	129 675
Ferrocyanogène.....	—	24 995	21 916	22 675

1 m³ de gaz coûtait donc à la fabrique (sans l'intérêt du capital, le réseau des conduites, etc.) 1,037 centime seulement en 1883, tandis qu'il revenait à plus de 3,75 centimes en 1887. Cela tient à ce que pendant l'année 1883 les recettes pour les produits secondaires dépassaient le coût du charbon de presque 125 000 francs, tandis qu'en 1887 elles étaient plus faibles d'environ 212 500 francs ¹.

Les prix des produits secondaires baisseraient probablement encore plus si l'on voulait aussi généraliser l'emploi du gaz d'éclairage pour le chauffage et pour les moteurs à gaz, ce qui serait d'ailleurs très difficile parce qu'il n'y a relativement que peu de charbons qui conviennent pour la fabrication du gaz d'éclairage.

Fabrication du gaz brut. — La distillation de la houille est en vue de la préparation du gaz d'éclairage est effectuée dans des cornues qui autrefois étaient en fonte, mais qui maintenant sont en terre réfractaire. Ces cornues sont disposées horizontalement au nombre de 5 à 7 et même plus dans des fours; ceux-ci sont chauffés avec le résidu de la distillation (le coke), qui autrefois était généralement brûlé sur des grilles ordinaires; mais, depuis 20 ans environ, le chauffage du four a subi de notables perfectionnements, qui ont eu pour conséquence de réduire de moitié la consommation du combustible.

Dans le dispositif de J. HASSE et M. VACHEROT, le combustible est chargé sur la grille A (fig. 78 à 80) par l'ouverture B, munie d'une porte C fermant hermétiquement. La scorie et la cendre sont enlevées par la porte E, fermant aussi hermétiquement. Si les deux portes sont fermées, l'air nécessaire pour la combustion, dont l'entrée est réglée par le registre F, pénètre dans le four en G à droite et à gauche, il traverse les canaux H dans la direction des flèches et arrive sous la grille par J à droite et à gauche. Lorsque les circonstances le permettent, l'air peut aussi être introduit au-dessous des canaux de fumée M et N et ensuite dirigé vers les canaux H. Les gaz de la combustion, après avoir parcouru le four dans toutes ses parties, se

1. En l'année 1882, il était même plus avantageux de brûler sous les cornues 20077 m³ de gaz d'éclairage et de vendre le coke qui aurait été employé au même usage.

dirigent d'avant en arrière dans le canal de fumée K, puis en bas dans L, ensuite d'arrière en avant dans M et enfin d'avant en arrière dans N, pour s'échapper dans la cheminée. Chemin faisant, les gaz de la fumée abandonnent une grande partie de leur chaleur aussi bien à l'air de la combustion traversant les canaux H qu'à l'eau

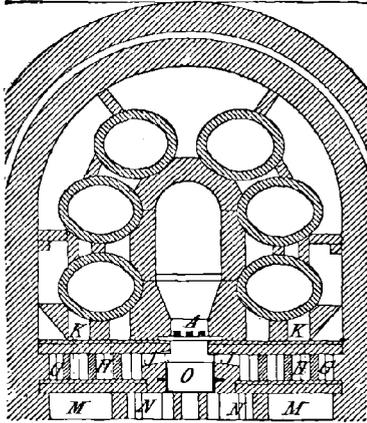


Fig. 78.

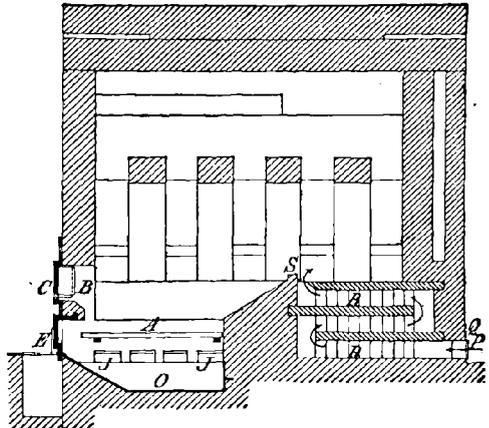


Fig. 79.

Four de Hasse et Vacherot.

contenue dans la caisse O, qui se trouve au-dessous de la grille. Comme le combustible forme toujours sur la grille une couche épaisse, la combustion est incomplète; il doit par suite se former une quantité notable d'oxyde de carbone, pour la

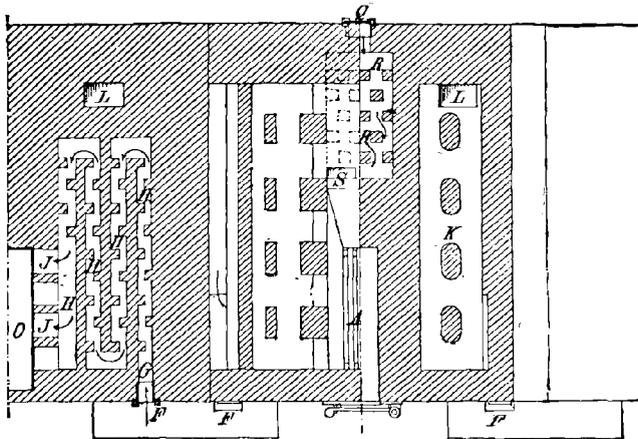


Fig. 80. — Four de Hasse et Vacherot (plan).

combustion duquel de l'air est introduit par P, du côté postérieur du four, en réglant l'afflux au moyen du registre Q; cet air traverse suivant la direction des flèches les canaux R et il arrive par S à la rencontre des gaz dégagés par le combustible. L'échauffement des canaux R a lieu par le rayonnement de la maçonnerie qui les entoure. Les canaux H peuvent aussi être mis en communication avec les

canaux R, de façon que l'air ait d'abord à traverser les canaux H, avant de pénétrer dans les canaux R.

Dans le *four de STEDMAN*, avec *chauffage au gaz* (fig. 81 et 82), les gaz de la combustion vont de A en E ou de a en e, puis se rendent dans la cheminée. L'air nécessaire pour la gazéification du combustible pénètre des deux côtés en J, il traverse les canaux 1 à 6 et pénètre en r dans la couche de coke. L'air de la combustion entre par I, traverse les canaux II à V et en VI se rencontre avec le gaz du générateur. — Les fours de LIEGEL et de KLÖNNE, qui sont également pourvus d'un gazogène, sont excellents à tous les égards.

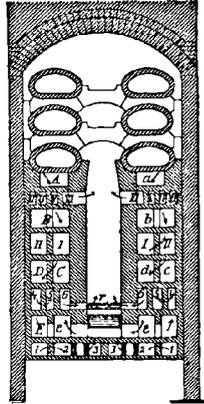


Fig. 81.

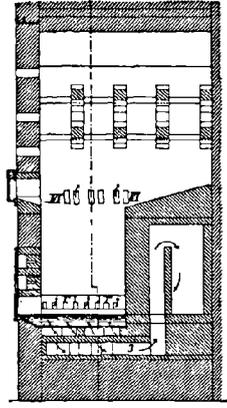


Fig. 82.

Four de Stedman.

Les fours de HASSE et DIDIER ressemblent beaucoup au four de Munich (p. 90). L'air nécessaire pour la gazéification du combustible pénétrant par P (fig. 83 et 84) est

échauffé dans les canaux ménagés dans la maçonnerie du gazogène construit en dehors du four. L'air de la combustion entrant par S monte dans les canaux o, tandis que les gaz de la combustion sortant du four descendent par les canaux CO₂, en abandonnant dans

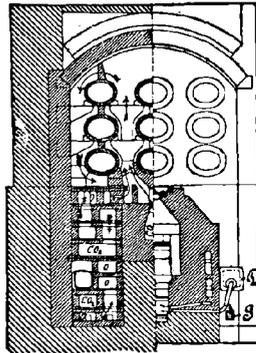


Fig. 83.

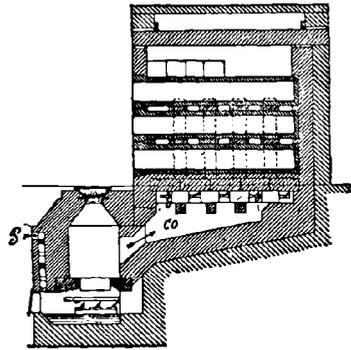


Fig. 84.

Four de Hasse et Didier.

leur trajet la chaleur nécessaire pour dégager de la vapeur d'eau dans le vase D. La vapeur passe sous les grilles du générateur.

Les gaz de générateur de deux fours de HASSE et DIDIER (I, II) et d'un four de Munich (III) offraient, d'après les expériences de F. FISCHER, la composition moyenne suivante :

	I	II	III
Acide carbonique.....	6,05	6,30	8,61
Oxyde de carbone.....	25,82	27,54	22,40
Méthane.....	0,65	10,50	0,90
Hydrogène.....	9,42	11,04	14,22
Azote.....	58,06	54,62	58,87
	100,00	100,00	100,00

1 kg. de coke avec 93 p. 100 de carbone donne donc (mètres cubes) :

	I	II	III
Oxyde de carbone.....	1,37	1,38	1,21
Méthane.....	0,03	0,03	0,05
Hydrogène.....	0,50	0,55	0,77
Acide carbonique.....	0,32	0,32	0,46
Azote.....	3,08	2,74	2,91
	<hr/> 5,30	<hr/> 5,02	<hr/> 5,40

Le pouvoir calorifique de ces gaz de générateur n'est donc pas très différent, quoique à Munich (p. 90) il soit décomposé plus d'eau. L'analyse des gaz de la combustion a donné en moyenne :

	I	II	III
Acide carbonique.....	17,5	17,9	18,0
Oxyde de carbone.....	traces	0	traces
Oxygène.....	2,5	2,4	1,9
Azote.....	80,0	79,7	80,1
Température inférieurement.....	590°	610°	398°
— — — supérieurement.....	710	725	520

Si dans le four de Munich les gaz ne sortent du récupérateur qu'avec une température de 400°, cela tient à la disposition du vase à eau qui, dans le générateur de HASSE-DUMEN, est fermé. Dans tous les cas, les gaz en quittant le récupérateur absorbent de grandes quantités de chaleur sous le four jusqu'au point où la cheminée sort de ce dernier, de sorte qu'il serait plus avantageux de placer les canaux abducteurs latéralement en dehors du four.

Tandis que les fours à grille ordinaire exigent 20 à 30 kg. de coke pour la distillation de 100 kg. de houille, 8 à 12 kg. sont suffisants pour les fours chauffés au gaz de générateur.

Le four à gaz d'éclairage avec cornues inclinées construit par A. COZE est en usage dans l'usine à gaz de Reims; il offre les dispositions suivantes. Dans chaque four se trouvent neuf cornues *r* (fig. 85 et 86), placées sous un angle de 30°, de façon que, des wagonnets à bascule servant au chargement, le charbon déversé supérieurement descende uniformément dans la cornue, sans que la partie inférieure de celle-ci se remplisse complètement. Après la distillation, le coke est retiré avec facilité par l'orifice inférieur. Les gaz de générateur produits dans les gazogènes *G* pénètrent dans le four, avec l'air comburant chauffé dans les récupérateurs *R*, par les orifices des quinze brûleurs *e*; les gaz de la combustion enveloppent les cornues qui reposent sur des supports verticaux et s'échappent par en bas pour se rendre à la cheminée après avoir traversé les récupérateurs.

Un four double, contenant 18 cornues, fournit en vingt-quatre heures, avec 18 tonnes de charbon (charge par cornues, 166 kg.), 5 400 m³ de gaz d'éclairage. Il faut, pour le chauffage des cornues, 13,3 kg. de coke par 100 kg. de charbon; 4 ouvriers, au lieu de 6 avec les autres systèmes, suffisent pour le service d'un four double.

Ces fours de COZE, avec cornues inclinées, sont aussi employés en Allemagne et en Angleterre, où ils donnent d'excellents résultats. Ils permettent d'établir beaucoup

plus simplement et avec beaucoup moins de frais qu'autrefois le bâtiment renfermant les cornues. Ce dernier est réduit à une construction légère en fer et tôle ou

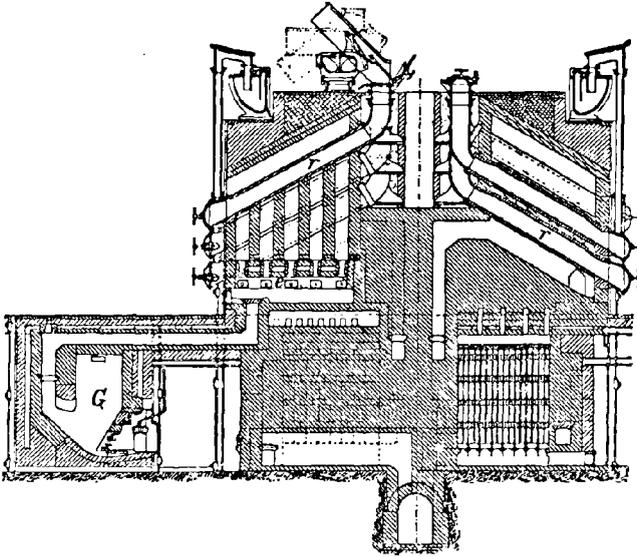


Fig. 85. — Four à gaz de Coze; coupe longitudinale.

en fer et ciment, qui s'appuie sur le dépôt de charbon et qui s'adapte aussi étroitement que possible aux fours. Deux fours doubles sont accolés par les côtés paral-

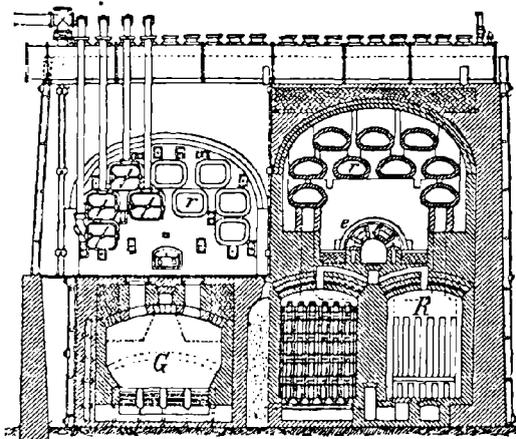


Fig. 86. — Four à gaz de Coze; coupe transversale.

èles aux cornues et forment ainsi un massif contenant 4 fours simples renfermant chacun 9 cornues. Comme on le voit dans la figure 85, le chargement des cornues a lieu au moyen de wagonnets roulant sur deux séries de rails desservant chacune

deux fours, et l'extraction du coke, une fois la distillation achevée, ne demande aucun travail pénible, grâce à la position inclinée des cornues.

Gazéification du goudron. — BACKER recommande d'introduire dans les cornues du goudron mélangé avec des déchets de coke. DINSMORE fait passer le gaz qui vient d'être produit à travers une cornue chauffée au rouge, afin de gazéifier le goudron qu'il renferme. Les opinions au sujet de l'application pratique de ce procédé sont très partagées.

Chauffage au goudron. — En présence du bas prix du goudron¹, il est avantageux pour un grand nombre d'usines à gaz de brûler ce produit. Le goudron a un pouvoir calorifique de 8500 ou 9000 calories et on l'injecte dans le foyer en le pulvérisant finement au moyen d'air comprimé ou de vapeur. Le pulvérisateur de KÖNIG, par exemple, laisse échapper la vapeur par 4 trous de 1 mm. de diamètre (fig. 87). Avec une tension de 3 atmosphères, ces trous donnent issue à 5,4 kg. de vapeur par heure pour pulvériser 30 kg. de goudron.

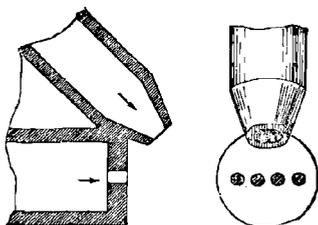


Fig. 87. — Pulvérisateur à goudron.

En sortant des trous, la vapeur prend la température de 100°, puis elle est chauffée à la température du four, elle cède de la chaleur aux cornues et quitte le four avec 1000° environ. Il y a par conséquent une perte de chaleur, qui correspond à l'élévation de température de la vapeur de 100 à 1000°, qui est par suite égale à 900°. La vapeur a une chaleur spécifique de 0,475, c'est-à-dire que pour élever la température de 1 kg. de vapeur de 1°, il faut 0,475 calorie. Pour élever la température de 5,4 kg. de 900°, il faut donc $5,4 \times 900 \times 0,475 = 2308,5$ calories. Pendant ce temps, 260 000 calories environ sont produites par les 30 kg. de goudron brûlés. Il se perd donc à peine 0,9 pour 100 par la vapeur. Dans l'usine à gaz de Hanovre, on distillait ainsi 100 kg. de houille avec 13,5 kg. de goudron. Quelquefois, on laisse aussi couler le goudron dans le gazogène. Actuellement (1898), le procédé n'est nulle part employé à cause du prix du goudron.

Gaz brut. — Comme on l'a déjà dit page 97, la composition des substances volatiles fournies par la distillation de la houille est extrêmement variable, et cela suivant l'intensité et la durée du chauffage et l'espèce de la houille (voy. p. 98).

La *Compagnie parisienne d'éclairage par le gaz* (1887) a fait, dans son usine de la Villette, avec 59 sortes différentes de charbons à gaz, des expériences de distillation, dont SAINTE-CLAIRE-DEVILLE (1889) a rendu compte. Toutes les sortes de charbons furent divisées en cinq classes de la *composition élémentaire* suivante :

1. 100 kilogrammes de goudron qui coûtaient, en 1883, 6 fr. 85 à 7 fr. 50, valent maintenant 2 fr. 50 environ.

	I	II	III	IV	V
Carbone.....	78,47	78,48	76,85	72,93	67,86
Hydrogène.....	4,49	4,85	4,83	4,84	4,69
Oxygène et azote.....	5,83	6,91	7,80	9,71	10,55
Eau hygroscopique.....	2,17	2,70	3,31	4,34	6,17
Cendre.....	9,04	7,06	7,21	8,18	10,73
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Teneur du charbon brut en substance carbonneuse (après soustraction de l'eau et de la cendre).....	88,79	90,24	89,48	87,48	83,10
Composition de la substance carbonneuse :					
Carbone.....	88,38	86,97	85,89	83,37	81,66
Hydrogène.....	5,06	5,37	5,40	5,53	5,64
Oxygène.....	5,56	6,66	7,71	10,10	11,70
Azote (admis).....	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Essai pour coke des charbons bruts :					
Éléments volatils.....	26,82	31,59	33,80	37,34	39,27
Coke.....	73,18	68,41	66,20	62,66	60,73

Si l'on calcule l'eau qui correspond à la teneur en oxygène de la substance carbonneuse, les éléments volatils précédents rapportés à la substance exempte de cendre et d'eau se décomposent en :

	I	II	III	IV	V
Eau calculée.....	6,25	7,49	8,67	11,36	13,16
Combinaisons carbonées volatiles.....	23,23	26,39	27,75	29,30	30,83
	29,48	33,88	36,42	40,66	43,99
La teneur en soufre s'élevait à.	0,77	1,06	1,18	1,02	1,04

L'eau hygroscopique et la quantité des éléments volatils augmentent avec l'oxygène.

Les résultats de la distillation des cinq types de charbons précédents sont groupés dans le tableau suivant :

	I	II	III	IV	V
Gaz de 100 kg. de charbon.....	m ³ 30,13	m ³ 31,01	m ³ 30,64	m ³ 29,72	m ³ 24,44
Gaz de 100 kg. d'éléments volatils de la substance carbonneuse.	33,13	33,37	33,07	32,59	30,75
Production de gaz dans les différentes périodes de la distillation :					
Pour 100 du gaz produit :					
Dans la 1 ^{re} heure.....	24,9	25,0	24,7	24,1	23,4
— 2 ^e —	29,9	28,4	29,2	29,6	26,9
— 3 ^e —	28,8	28,6	29,8	29,4	29,0
— 4 ^e —	16,4	10,0	16,3	16,9	20,7
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Température du four 1.....	1326°,7	1328°,3	1312°,3	1382°,3	1222°,6
Composition et pouvoir éclairant du gaz :					
Acide carbonique.....	1,47	1,58	1,72	2,79	3,13
Oxyde de carbone.....	6,68	7,19	8,21	9,86	11,93
Hydrogène.....	54,21	52,79	50,10	45,45	42,26
Méthane et azote.....	34,37	34,43	35,03	36,42	37,14
Hydrocarbures aromatiques....	0,79 } 2,48 } _{2,7}	0,99 } 3,02 } _{3,01}	0,96 } 3,98 } _{4,94}	1,04 } 4,44 } _{4,88}	0,88 } 4,66 } _{5,54}
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Hydrocarbures aromatiques en gr. dans 1 m ³ de gaz.....	29,67	37,02	35,96	38,94	33,02
Poids spécifique du gaz.....	0,352	0,376	0,399	0,441	0,482
Consommation de gaz par carcel, litres.....	132,1	111,7	103,8	102,1	101,8
Quantité de lumière (carcel) fournie par 100 kg. de charbon.	227	278	295	291	269
1. Déterminé avec le calorimètre. Les degrés ne correspondent pas absolument à ceux du thermomètre à air, mais ils ne servent qu'à établir la comparaison.					
2. On comprend toujours sous le nom d'hydrocarbures lourds les hydrocarbures non saturés de la série grasse.					

Le gaz qui se dégage dans les différentes périodes de la distillation ne présente pas de grandes différences avec les différents types de charbons. Mais l'influence de l'oxygène se fait nettement sentir dans la composition du gaz, parce qu'à mesure que cet élément augmente, l'acide carbonique et l'oxyde de carbone augmentent, l'hydrogène diminue et le méthane augmente. Les hydrocarbures aromatiques n'éprouvent au contraire aucune variation, tandis que les hydrocarbures lourds augmentent. Le pouvoir éclairant croît avec l'oxygène, mais pas du tout proportionnellement à la teneur du gaz en hydrocarbures, circonstance qui doit probablement être attribuée à l'augmentation simultanée de l'acide carbonique. La perte en pouvoir éclairant par l'acide carbonique s'est montrée dans une série d'expériences exactement proportionnelle à la teneur du gaz en acide carbonique; elle était égale à 18 p. 100

pour 1 p. 100 d'acide carbonique dans le gaz. La quantité de lumière qui est fournie par 100 kg. de charbon (c'est-à-dire le quotient du rendement en gaz et de la quantité de gaz nécessaire pour la production de 1 carcel) est la meilleure avec les types de charbons III et IV ; ces charbons sont d'ailleurs aussi les meilleurs charbons à gaz.

PRODUITS SECONDAIRES	I	II	III	IV	V
Coke de 100 kg. de charbon. hl.	1,970	1,966	1,778	1,696	1,627
Poids de l'hectol. de coke... kg.	36,3	34,4	36,5	35,9	35,7
Coke de 100 kg. de charbon. kg.	71,5	67,6	64,9	60,9	57,8
Poussière de coke pour 100 kg. de coke..... kg.	11,09	9,71	12,04	15,94	20,0
<i>Produits de condensation :</i>					
Goudron de 100 kg. de charbon. kg.	3,902	4,652.	5,079	5,478	5,592
Eau ammoniacale de 100 kg. de charbon..... kg.	4,584	5,567	6,805	8,616	9,861
	8,486	10,219	11,884	14,094	15,453

Le rendement en coke diminue avec la teneur en oxygène. La teneur en carbures aromatiques est indépendante de celle en oxygène.

Les charbons du type III sont les meilleurs charbons à gaz. Ils fournissent un gaz abondant et de bonne qualité et du bon coke. Les charbons des types I et II donnent beaucoup de coke, mais un gaz de mauvaise qualité. Les types IV et V donnent un gaz qui souvent offre un très grand pouvoir éclairant, mais un coke peu abondant et mauvais.

Pour déterminer *l'influence de la température de distillation*, on a fait des expériences dans une petite cornue de laboratoire en terre réfractaire, qui était chauffée dans un fourneau de PERROT. On a distillé 500 à 600 gr. de charbon. Les moyennes des expériences sont réunies dans le tableau suivant :

DÉSIGNATION	DISTILLATION AU ROUGE	
	SOMBRE	CLAIR
Quantité totale de charbon distillé..... kg.	22,200	20,100
Poids d'une charge..... gr.	600	500
Durée moyenne d'une distillation..... min.	34	21
100 kg. de charbon donnent en gaz..... m ³	19,71	28,79
100 — — en goudron..... kg.	8,78	4,94
Vol. p. 100 de CO ² dans le gaz.....	4,3	3,00
Hydrocarbures lourds (benzol excepté).....	6,73	5,31
Hydrocarbures aromatiques condensés à — 22°.. gr.	10,725	15,593
Constantes..... gr.	23,500	23,500
Totaux..... gr.	34,225	39,093
Hydrocarbures aromatiques de 100 kg. de charbon. gr.	0,674	1,125
Hydrocarbures lourds de 100 kg. de charbon.... l.	1326	1439

La quantité des hydrocarbures aromatiques contenus dans le gaz augmente par conséquent avec la température de la distillation. Au contraire, les quantités de benzol dans le goudron varient de telle sorte qu'elles peuvent malgré cela rétablir l'équilibre avec celles qui se trouvent dans le gaz. Les hydrocarbures aromatiques se répartissent de la manière suivante :

POUR 100 KG. DE CHARBON	A BASSE TEMPÉRATURE	A HAUTE TEMPÉRATURE
	Kg.	Kg.
Dans le gaz	0,674	1,125
Dans le goudron.....	0,175	0,050 env.
	0,849	1,175

L'élévation de la température a par conséquent produit une augmentation de 0,326 kg.

Il a été démontré que les premiers types de charbon I et II sont beaucoup plus riches en benzol que les types IV et V. De même, le gaz qui est produit à une haute température est beaucoup plus riche en hydrocarbures aromatiques, et ceux-ci beaucoup plus riches en benzol pur que le gaz produit à basse température, comme le montre le tableau suivant :

DÉSIGNATION	HYDROCARBURES AU ROUGE	
	SOMBRE	CLAIR
Point d'ébullition entre 80 et 90°.....	39,76 p. 100	57,6 p. 100
— — — 90 et 105°.....	28,10 —	20,9 —
— — — 105 et 140°.....	27,10 —	16,8 —
— — — au-dessus de 140°.....	5,04 —	5,7 —

Cette différence se fait aussi sentir dans le pouvoir éclairant, la lumière donnée

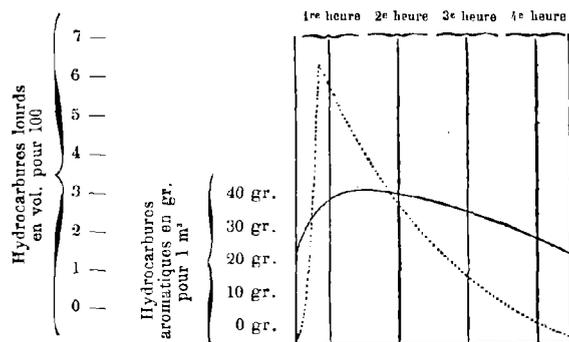


Fig. 88. -- Marche du dégageement des hydrocarbures lourds et aromatiques.

par 1 gr. des hydrocarbures aromatiques est beaucoup plus intense dans les gaz produits à haute température que dans ceux qui se sont formés à basse température.

La marche du dégageement des hydrocarbures aromatiques pendant les différentes périodes de la distillation a été déterminée aussi bien dans le gaz après les appareils de condensation

que directement à la cornue. Le graphique ci-joint (fig. 88) montre cette marche.

La courbe pleine représente la marche de la formation des hydrocarbures aromatiques en grammes par m³ de gaz ; la courbe ponctuée celle des hydrocarbures lourds en volume p. 100. On peut expliquer le développement des courbes, si on admet avec BERTHELOT qu'à mesure que la température s'élève dans la cornue les hydrocarbures lourds agissent les uns sur les autres et forment le benzol. Ce dernier atteint de cette façon, au bout de 40 à 45 minutes, sa plus haute valeur, qui se maintient sensiblement la même jusqu'au milieu de la distillation. Des expériences avec de hautes températures ont montré que si l'on chauffe du gaz du commencement de la distillation déjà purifié, pris au compteur de fabrication, on ne remarque qu'un très faible changement. En surchauffant le gaz tel qu'il sort des cornues, on trouve qu'en général le benzol offre plus de résistance à la décomposition que les autres hydrocarbures.

Les cannel-coals écossais, c'est-à-dire les schistes donnant du coke, les charbons de boghead d'Écosse et d'Australie, qui ne donnent que des résidus impossibles à utiliser comme combustibles, sont employés dans les usines à gaz presque exclusivement pour améliorer le gaz produit avec les charbons ordinaires. Les quantités que l'on ajoute de ces charbons varient entre 5 et 50 p. 100 du poids de la houille. D'après les expériences de SCHIELE (1887), on obtint les rendements suivants :

	GAZ DE 100 KG. DE CHARBON	POUVOIR ÉCLAIRANT DE 150 LITRES DE GAZ	COKE DE 100 KG. DE CHARBON
Charbons à gaz.			
	m ³		
Bassin de la Sarre.....	26,0 à 30,6	15,0 à 22,5	63 à 66
Westphalie.....	23,6 — 31,6	14,5 — 21,9	60 — 80
Zwickau.....	24,8 — 25,6	14,3 — 15,8	64 — 70
Bohême.....	25,0 — 27,8	12,8 — 21,1	58 — 69
Charbons feuilletés.			
Bohême.....	27,4 — 36,4	22,8 — 46,2	51 — 60
Allemagne.....	28,3 — 31,7	18,1 — 24,5	65 — 70
Cannelcoal.			
Écossais.....	30,4 — 35,2	18,1 — 43,4	30 — 65
Boghead.			
Écossais.....	29,2 — 38,8	26,3 — 62,6	23 — 62
Australien.....	39,5 — 41,5	48,0 — 53,6	30 — 36

Pour améliorer le gaz, on emploie surtout en Angleterre de l'huile de schiste écossais; en Allemagne, on se sert souvent de benzol (voy. p. 122).

De l'azote du charbon, il se dégage, d'après SCHILLING (1887), 11 à 17 p. 100 sous forme d'ammoniaque, il en reste dans le coke 57 à 70 p. 100; le reste est indéterminé (voy. p. 46).

Purification du gaz brut. — Le gaz d'éclairage brut qui se dégage des cornues monte par un long tuyau en fer A (fig. 89) et pénètre par le tube coudé B C dans le récipient ou *barillet* D, qui est généralement placé sur la partie antérieure du four et dans lequel viennent aboutir tous les tubes partant des cornues (voy. la fig. 86).

Dans le barillet se condense une partie du goudron et de l'eau ammoniacale, et afin que le liquide ne s'éleve pas trop haut, ce récipient est muni d'un tube d'écoulement disposé de façon que le niveau du goudron et de l'eau ammoniacale demeure toujours au-dessus de l'orifice du tube amenant les gaz, de manière que celui-ci ne puisse pas retourner dans la cornue. Afin de diminuer la pression dans les cornues, on place généralement derrière les appareils laveurs un aspirateur (*exhausteur* ou *extracteur*).

Du barillet le gaz se rend dans le *condenseur* ou *réfrigérant*. Comme le montre la figure 90, celui-ci se compose d'une série de tubes verticaux qui, supérieurement, communiquent ensemble au moyen de tubes arqués et qui, inférieurement, reposent sur une caisse quadrangulaire P. Cette dernière est, suivant sa longueur, et

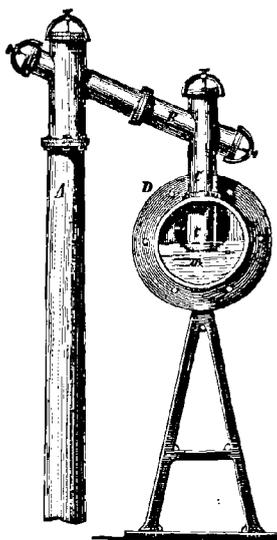


Fig. 89. — Barillet.

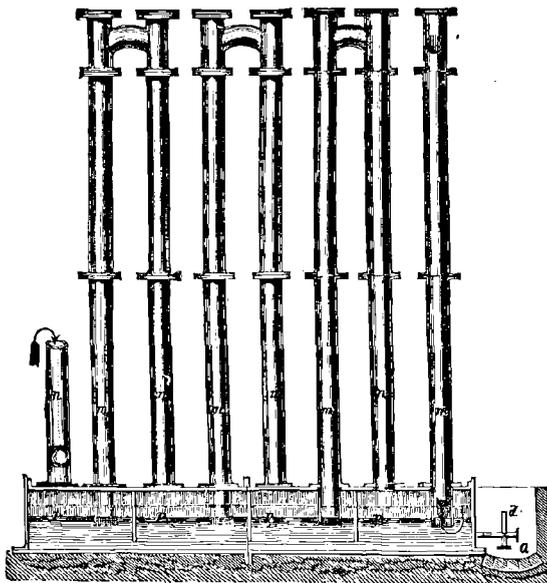


Fig. 90. — Condenseur.

sa largeur, divisée en compartiments au moyen de cloisons. Chaque compartiment est muni d'un tube adducteur *m* et d'un tube abducteur *n*. Les cloisons *r* ne descendent pas jusqu'au fond de la caisse P; le liquide qui produit la fermeture hydraulique des divers compartiments peut par conséquent se mouvoir librement dans tous les compartiments de la caisse. Dans celle-ci, se rassemblent de l'eau ammoniacale et du goudron. Le niveau du liquide est réglé au moyen du tube d'écoulement *d* ou par un siphon.

Pour séparer les dernières traces de goudron et la majeure partie de l'ammoniaque, on fait passer le gaz à travers un laveur, dit *scrubber*. Le scrubber autrefois employé se composait généralement de plusieurs cylindres de 3 à 4 m. de hauteur, remplis de morceaux de coke, sur lesquels de l'eau était répandue sans interruption au moyen d'un distributeur; le gaz à laver pénétrait dans un premier cylindre par sa partie inférieure et il s'élevait à travers le coke humide pour redescendre ensuite par un tuyau vertical qui le conduisait dans un second cylindre.

[Le laveur recommandé par CHEVALET sous le nom de *scrubber rationnel* est formé de tronçons en fonte superposés, chaque tronçon étant séparé par des cuvettes en poterie percées d'un grand nombre de trous et surmontées de cheminées de même hauteur; tous les tronçons sont réunis au moyen de mastic de vitrier. Entre les cuvettes, on place des matières légères volumineuses (copeaux, brindilles de bois, etc.). Par un entonnoir placé à la partie supérieure de l'appareil, on fait couler de l'eau d'une manière continue ou par intermittence. Ce dispositif fournit des eaux ammoniacales très riches, 13° B. en hiver.]

Le laveur de la Société de Constructions mécaniques de Berlin-Anhalt se compose d'une chambre de premier lavage, dans laquelle le gaz passe à travers une couche d'eau ammoniacale et est ainsi dépouillé des plus grosses particules de goudron, et d'une seconde chambre (dite chambre à choc), où le gaz est poussé par de petites ouvertures et où se séparent complètement les fines particules de goudron par suite du choc qu'elles subissent contre les parois placées devant les ouvertures de pénétration du gaz.

Le gaz entrant dans l'appareil par A (fig. 91), traverse le liquide dans la direction de la flèche 1 et il arrive dans le tube moyen B sous la cloche C. En suivant la direction de la flèche 2 et traversant les ouvertures dont sont munies les parois de C, le gaz vient ensuite se dégager par le tube de sortie D. Afin que le passage du gaz à travers le liquide dans le point où se trouve la flèche 1 soit disséminé sur une surface aussi grande que possible, la plaque E est munie d'un certain nombre de fines ouvertures qui divisent le courant gazeux.

La cloche C se compose de deux paires d'anneaux concentriques. Les anneaux intérieurs sont faits avec des bandes isolées ressemblant à des auges, qui laissent entre elles de longues ouvertures en forme de fentes *a* (fig. 92) et forment elles-mêmes des rigoles, sur lesquelles peuvent couler les produits de la condensation. La cloche C porte intérieurement un tube F, dont l'extrémité inférieure plonge dans une fermeture hydraulique G. Au moyen de la tige H, de la roue K et d'un ressort, on peut disposer l'appareil de façon à laisser libre une zone d'ouvertures de passage du gaz en rapport avec la quantité de gaz pénétrant dans le laveur, en ayant soin de régler exactement la différence de pression au-dessous et au-dessus de la cloche.

Souvent aussi, on se sert d'appareils dans lesquels le gaz traverse des parois horizontales perforées, qui plongent dans l'eau ou sur lesquelles de l'eau coule continuellement (*laveur-condenseur* de CHEVALET).

Pour que le *goudron* se sépare complètement, il faut que le gaz soit soumis à des chocs répétés contre des surfaces froides. [Cette condition se trouve réalisée dans l'appareil de PELOUZE et AUDOUIN¹, dont l'organe essentiel est une cloche mobile à section octogonale, formée de deux lames de tôle percées de trous circulaires de 1,5 mm.; cette cloche flotte dans une chambre en fonte, où elle est soutenue par une tige

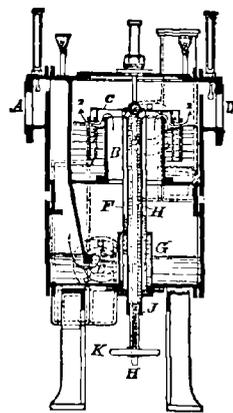


Fig. 91.



Fig. 92.

1. Voy. G. LUNGE, *Traité de la distillation du goudron de houille*, trad. par L. GAUTIER, p. 22, et WURTZ, *Matières colorantes*, p. 20.

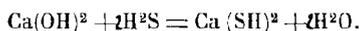
suspendue elle-même à la partie supérieure d'une seconde cloche formant fermeture hydraulique et équilibrée par un système de contrepoids. Le gaz arrive sous la cloche intérieure percée de trous, qu'il traverse, puis il vient frapper les parois pleines de la cloche extérieure, contre lesquelles s'arrêtent les gouttelettes de goudron pour couler ensuite dans la gorge où se meut la cloche et enfin il sort de l'appareil par une tubulure latérale. Il faut éviter avec ce dispositif que la température du gaz introduit s'abaisse au-dessous de 30°, parce que le goudron serait trop épais.

Le *condenseur à choc* de SERVIER se compose d'une sorte de vanne à vis, dans laquelle la plaque de fermeture est remplacée par un peigne formé d'une série de tiges rondes placées sur plusieurs rangs. Le gaz, laminé par son passage à travers ces fentes, dépose les particules de goudron sur les tiges placées directement en face du courant gazeux et ce goudron tombe à la partie inférieure de la caisse du condenseur, d'où il s'écoule par un siphon. On règle le passage que l'on veut donner au gaz en élevant ou en baissant la grille.]

Le gaz arrive finalement dans l'*épurateur*, où il se dépouille de l'acide carbonique (si celui-ci n'est pas resté dans le laveur combiné à de l'ammoniaque), de l'hydrogène sulfuré, du sulfure de carbone, du cyanure d'ammonium, etc.

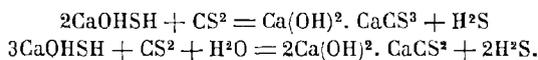
L'*épuration au moyen d'un lait de chaux*, autrefois en usage, a été remplacée par l'*épuration sèche*, à l'aide d'*hydrate de chaux* humide.

Suivant VELEBY, il se forme tout d'abord, dans l'épuration par la chaux, du sulfhydrate de calcium :



Ce dernier réagit avec l'eau en donnant naissance à de l'oxysulfhydrate de calcium, CaOH.SH qui, étant difficilement soluble, se sépare; l'eau dissout ensuite une nouvelle portion de sulfhydrate de calcium, et ainsi de suite. — L'hydrate de calcium sec absorbe de l'hydrogène sulfuré rapidement à 80-100°, plus lentement à la température ordinaire; il se produit du monosulfure de calcium. Le sulfure de calcium complètement sec n'absorbe pas le sulfure de carbone.

Si l'on fait passer de la *vapeur de sulfure de carbone* dans une solution de sulfhydrate de calcium, il se dégage d'abord de l'hydrogène sulfuré, et il se précipite de l'oxysulfhydrate de calcium. L'absorption du sulfure de carbone commence ensuite, et le liquide se prend en masse par suite de la séparation de cristaux jaunes d'un thiocarbonate de calcium basique de la composition : $2\text{Ca(OH)}^2 \cdot \text{CaCS}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$. Ni le sulfure de calcium sec, ni le sulfhydrate de calcium ne conviennent, par suite, pour l'absorption du sulfure de carbone, le plus convenable est l'oxysulfhydrate de calcium, CaOH.SH :



Ainsi s'explique l'inactivité d'un épurateur à chaux depuis longtemps en service, l'oxysulfhydrate de calcium actif ayant été transformé par l'hydrogène sulfuré se dégageant en excès en sulfhydrate de calcium inactif. Comme on le sait, on peut revivifier la masse d'épuration en la désagrégeant mécaniquement ou en insufflant de l'air dans l'épurateur.

D'après VALON (1889), on fait passer le gaz mélangé avec de l'*oxygène* à travers

de la chaux ou des alcalis caustiques ; avec une teneur en soufre de 6 à 7 gr. dans 2 à 3 m³ de gaz d'éclairage il suffit de 0,1 vol. p. 100. L'hydrate de calcium enlève l'hydrogène sulfuré au gaz d'éclairage et se transforme en sulfate de calcium qui, de son côté, agit sur les autres combinaisons sulfurées contenues dans le gaz. Le sulfure de calcium formé, ainsi que les autres composés sulfurés qui ont pris naissance, sont oxydés par l'oxygène introduit dans le gaz d'éclairage et la majeure partie est ainsi ramenée à l'état d'hydrate de calcium, en même temps que le soufre se sépare presque entièrement à l'état libre. L'hydrate de calcium formé se combine à son tour avec l'acide carbonique présent, avec lequel il donne du carbonate de calcium.

La chaux ayant servi à l'épuration contient, outre l'hydrate de calcium non modifié et un peu de cyanure de calcium, du sulfhydrate de calcium en quantité telle qu'elle est employée dans les tanneries pour l'épilage des peaux.

L'épuration par la chaux n'est plus que rarement usitée en Allemagne, mais elle l'est encore généralement en Angleterre et en Amérique.

Epuration par l'oxyde de fer. — Bien que dès l'année 1835 le *sulfate de protoxyde de fer* ait été proposé et employé pour l'élimination du sulfure d'ammonium du gaz d'éclairage, les *sels métalliques* et surtout le protochlorure de manganèse, que l'on obtient en si grande quantité dans les fabriques de chlorure de chaux, ainsi que le protochlorure de fer, n'ont été introduits par MALLET qu'en 1840 dans l'industrie du gaz pour l'épuration de ce dernier. Mais le *mélange* qui fut proposé en 1847 par R. LAMING offre une importance beaucoup plus grande que tous les agents épurateurs mentionnés jusqu'ici. Cet agent consiste en un mélange de sulfate de fer et de chaux caustique, additionné de sciure de bois, afin de rendre la masse plus poreuse. En présence de la chaux, le sulfate de fer donne naissance à du protoxyde de fer et à du sulfate de calcium ; la couleur du mélange, primitivement vert-noir, passe au rouge par oxydation à l'air et l'on a alors un mélange d'hydrate de peroxyde de fer et de sulfate de calcium. La masse s'emploie à l'état sec. Depuis que l'on sait que dans le mélange de LAMING la chaux est sans aucune importance pour l'épuration du gaz, on emploie presque généralement à la place du mélange précédent de l'oxyde de fer ou de manganèse ou encore mieux de la limonite (finement moulue, et que souvent on mélange avec son volume de sciure de bois).

D'après R. WAGNER, le peroxyde de fer du mélange de LAMING serait transformé par l'hydrogène sulfuré en sesquisulfure de fer (Fe²S³) et en présence de l'air, cette combinaison se convertirait en peroxyde de fer en perdant *tout* son soufre. Ces réactions pourraient être représentées par les deux équations suivantes :



Les appareils d'épuration consistent généralement en caisses rectangulaires en fonte fermées par un couvercle mobile en tôle dont les rebords plongent dans une rigole ménagée à l'extérieur de la caisse et remplie d'eau. A l'intérieur de la caisse sont disposées 3 à 6 claies, sur lesquelles on étend les matières épurantes. Le gaz arrive à la partie inférieure par un large tuyau, traverse les claies, puis pénètre entre la claie supérieure et le couvercle pour descendre ensuite par un canal en tôle établi à l'un des angles de la caisse et communiquant inférieurement avec un tuyau par lequel le gaz s'échappe. D'autres fois les caisses ne renferment qu'une seule claie ;

le gaz arrive par la partie supérieure et sort par la partie inférieure, après avoir traversé toute la masse d'épuration, et se rend ensuite dans une autre caisse, ou bien au gazomètre. L'épurateur peut aussi consister, comme celui qui est représenté par la figure 93, en une caisse rectangulaire divisée, par une cloison verticale, en deux compartiments renfermant chacun 3 ou 4 claies destinées à recevoir l'agent d'épuration; le gaz pénètre par la partie inférieure de l'un des compartiments, d'où il sort par sa partie inférieure pour se rendre au gazomètre.]

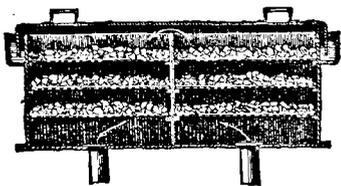


Fig. 93. — Épurateur.

La masse d'épuration, dont l'élément actif s'est transformé par l'usage en sulfure de fer, doit, lors de la *revivification*, être maintenue suffisamment humide, afin qu'il puisse se former de l'hydrate de fer. — Il faut faire attention à ce que, pendant cette opération, la masse ne s'échauffe pas trop fortement. Il n'est pas du tout nécessaire, au début de la régénération, de mettre la masse en tas d'une grande hauteur; l'échauffement est un peu plus lent, mais il est sans danger, lorsqu'on étend immédiatement la masse; la hauteur de la couche ne devrait pas dépasser 20 à 30 cm. Pour rendre encore plus facile l'action de l'air, il est convenable de pratiquer des sillons à travers la masse. Dès que celle-ci s'échauffe trop, le peroxyde de fer est déshydraté et ainsi rendu inactif; en outre, les combinaisons du cyanogène sont en partie détruites, par suite de la formation à leurs dépens de sulfate d'ammonium. (D'après la teneur de la masse en ce sel, on peut savoir si l'on a procédé à la régénération avec suffisamment de précaution.) Pour éviter cela, il faut donc étendre la masse, la pelleter et l'arroser avec de l'eau. — L'hydrogène sulfuré forme avec le peroxyde de fer de la limonite du sulphydrate de fer et celui-ci se décompose sous l'influence de l'oxygène de l'air en soufre et hydrate de peroxyde de fer. Cette régénération de la masse d'épuration peut se renouveler plusieurs fois, de sorte que la teneur en soufre peut être enrichie dans certaines limites. L'élément le plus précieux de la masse d'épuration ayant servi est de *cyanogène*, dont la teneur détermine la valeur de ce produit (voy. *Cyanogène* et *Ammoniaque*).

LUX (1882) a indiqué pour la désulfuration du gaz d'éclairage un mélange qui se compose de 65 parties d'hydrate de peroxyde de fer, 5 parties de carbonate sodique et 30 parties d'argile, de sable, etc.; ce mélange a donné de bons résultats. Suivant AUERBACH (1897), les masses d'épuration dites alcalisées sont généralement des résidus du traitement de la bauxite et elles contiennent, avec du carbonate de sodium en excès, l'hydrate de peroxyde de fer qui reste après l'extraction de l'alumine. Le peroxyde de fer se trouve dans ces matières dans un état de très grande division, mais le surcroît d'activité qui en résulte ne compense pas la faible teneur; en outre, les alcalis présents, dont primitivement on attendait une action favorable, ont le grave inconvénient de transformer le cyanogène en composés sulfo-cyaniques et enfin les masses sont trop denses pour pouvoir être employées sans mélange de matières destinées à les rendre plus poreuses. Mais toutes ces matières que l'on doit ajouter à la masse d'épuration ont, indépendamment du travail pénible que nécessite le mélange, d'autres inconvénients. D'abord elles diminuent la teneur de la masse

fraîche en éléments actifs, en outre celle de la masse ayant servi en éléments de valeur, car naturellement une masse qui, par exemple, se laissait enrichir jusqu'à 12 p. 100 en composés du cyanogène, ne peut arriver que jusqu'à 6 p. 100, si elle est mélangée avec moitié de sciure de bois. En outre, les particules de bois, par exemple, absorbent toujours beaucoup d'humidité et enlèvent de la valeur à la masse. Le mieux est de se servir de limonite. D'après KUNATH, l'hydrogène sulfuré est encore complètement retenu par la masse de Lux, lorsque le gaz la traverse avec une vitesse de 16 mm. par seconde. Pour la masse qui a déjà servi et a été régénérée la vitesse ne doit pas être inférieure à 5 mm. Pour 100 m³ de gaz par jour les épurateurs doivent par conséquent avoir au moins 0,23 m² de section.

La manière dont se comportent les principales impuretés du gaz d'éclairage a été déterminée par une série d'expériences effectuées en 1889 et 1890 et dont les résultats sont groupés dans les tableaux suivants :

LIEU DE PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS DE GAZ	AMMONIAQUE	CYANOGENE ET SULFOCYA- NOGENE	HYDROGENE SULFURE	SOUFRE TOTAL
	Gr. dans 1 m ³	Gr. dans 1 m ³	Gr. dans 1 m ³	Gr. dans 1 m ³
Après les condenseurs.....	4,887	2,022	15,661	18,324
— les scrubbers.....	6,807	1,783	14,375	15,825
Avant les épurateurs, après un scrubber arrosé d'eau pure.	0,339	1,443	13,905	15,219

LIEU DE PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS	ACIDE CYANHYDRIQUE		AMMONIAQUE	HYDROGENE SULFURE
	Gr. dans 100 m ³	Vol. p. 100.	Gr. dans 100 m ³	Vol. p. 100.
Dans le barillet.....	265,9	0,217	396,6	1,38
Après le réfrigérant.....	255,9	0,209	352,7	1,10
— le scrubber.....	251,6	0,205	3,8	1,01
— le 1 ^{er} épurateur.....	131,7	0,107	traces	traces
— le 2 ^e —	83,3	0,067	—	0
— le 3 ^e —	61,6	0,050	—	—
Dans le gazomètre	41,2	0,033	traces	—

Épuration par l'ammoniaque. — D'après CLAUD (1887), on fait passer le gaz, autant que possible dépouillé de goudron, dans six laveurs ou scrubbers. Dans le premier, presque tout l'acide carbonique est éliminé. Dans le deuxième, le gaz perd les dernières traces d'acide carbonique, mais en même temps la majeure partie de l'acide sulfhydrique y est absorbée. A la partie supérieure de ce laveur A₁ (fig. 94), pénètre le gaz ammoniac s'échappant sans interruption de l'appareil distillatoire et qui passe dans le troisième scrubber A₂, en même temps que le gaz maintenant en partie purifié. En A₁ les dernières traces d'hydrogène sulfuré sont éliminées, tandis qu'en même temps il s'y sépare une grande partie du sulfure de carbone contenu dans le gaz brut. Dans le liquide que renferme ce laveur, la majeure partie de l'am-

moniaque se compose d'ammoniaque libre et une partie de sulfure d'ammonium. Dans ce scrubber les conditions sont par suite favorables pour l'élimination du sulfure de carbone contenu dans le gaz brut. Cependant, il n'offre pas au gaz d'éclairage une

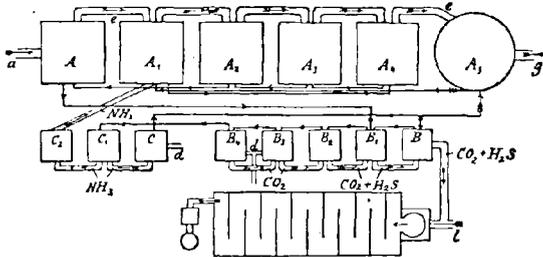


Fig. 94. — Épuration du gaz d'éclairage par l'ammoniaque.

surface humectée avec ce liquide suffisamment grande pour retenir aussi complètement que possible le sulfure de carbone. C'est pour cela que le contenu (coke, etc.) des deux laveurs suivants (4 et 5) est maintenu constamment humide avec une partie du liquide qui se trouve au fond des deuxième et troisième

laveurs. Du cinquième laveur, le gaz passe dans le sixième (A_5). Dans celui-ci, les dernières traces d'ammoniaque sont retenues et le gaz en sort complètement purifié. Le procédé n'a pas donné les résultats qu'on en attendait.

Le gaz épuré est recueilli dans de grands gazomètres, d'où il est envoyé aux différents lieux de consommation à l'aide de tuyaux en fonte goudronnés.

Essai du gaz d'éclairage. — Pour contrôler la fabrication, on dose l'acide carbonique à l'aide de l'appareil décrit p. 68.

Pour le dosage du soufre, F. FISCHER emploie l'appareil représenté par la figure 95.

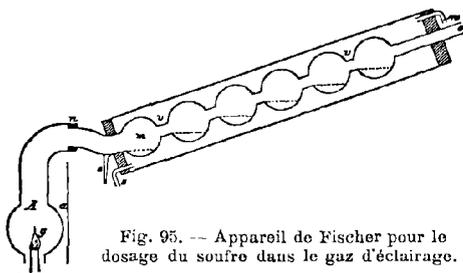


Fig. 95. — Appareil de Fischer pour le dosage du soufre dans le gaz d'éclairage.

Le gaz d'éclairage, mesuré à l'aide d'un gazomètre d'expérimentation, est brûlé en g , avec un petit bec de Bunsen dans la boule du tube A . Ce dernier est réuni en n à un réfrigérant au moyen d'un anneau d'amiante. La vapeur d'eau résultant de la combustion se liquéfie dans les renflements m du tube v , elle dissout les acides sulfureux et sulfurique formés aux dépens du soufre et s'écoule par le tube effilé e dans un

flacon, qui est préservé de la chaleur rayonnante de la flamme par une plaque d'amiante a . L'eau de réfrigération arrive par z et s'écoule par w . Le courant gazeux est réglé de façon (environ 25 à 20 litres par heure) qu'un échantillon de gaz prélevé en o contienne encore 4 à 6 p. 100 d'oxygène libre. Lorsqu'il en est ainsi, toute surveillance ultérieure est inutile. Le dispositif est maintenu par un support à cornues quelconque ou autrement.

La réfrigération étant bien faite, on obtient, en brûlant 50 litres de gaz à peu près, 50 cm³ d'une solution aqueuse d'acide sulfurique et d'acide sulfureux, qui peuvent être dosés, directement ou après oxydation par le peroxyde d'hydrogène, au moyen d'une solution alcaline normale décime. Si l'on veut opérer en toute sécurité, on verse en o , au commencement de l'expérience, 20 cm³ de l'alcali normal décime, on oxyde finalement par le peroxyde d'hydrogène et l'on titre l'alcali en excès ou l'on dose l'acide sulfurique par la méthode pondérale. Il est évident que l'on peut de la

même manière déterminer la teneur en soufre du *pétrole*, de l'*huile solaire*, etc. Cet appareil très simple permet une combustion uniforme et complète du gaz et il donne par suite des résultats tout à faits exacts. 1 m³ de gaz d'éclairage purifié ne devrait pas contenir plus de 0,3 à 0,4 gr. de soufre¹.

*Détermination de la puissance calorifique des gaz*². — On se sert pour cela, d'après FISCHER, de l'appareil représenté par la figure 96. Le vase extérieur C, fait avec une feuille de laiton un peu forte, est revêtu intérieurement d'une couche de carton d'amiante; dans ce vase on place le vase à eau, fait d'une lame de laiton plus mince, et on le fixe inférieurement à l'aide d'un anneau d'amiante, mais on le soude supérieurement sur le bord de C et inférieurement à l'ajutage ν

afin qu'il ne laisse pas pénétrer d'humidité dans l'interval (qui est rempli de plumes, ou autres matières analogues). Le calorimètre A est un peu recourbé par en haut en e , afin que l'air arrive uniformément au brûleur B. La pièce annulaire a et la cloche n (toutes les deux en nickel ou en platine et maintenues par trois chevilles) forcent les gaz à suivre la direction indiquée par les flèches. On empêche ainsi qu'ils rencontrent avant la combustion complète une surface froide, touchée par de l'eau. Les gaz se dégagent ensuite par un corps creux lenticulaire, dans lequel se trouve une plaque, dont le bord porte de nombreuses entailles, afin d'assurer le contact aussi complet que possible du gaz avec les surfaces froides. Le couvercle du vase à eau porte comme à l'ordinaire un agitateur R et un thermomètre t . L'appareil ainsi constitué repose sur trois pieds. Le brûleur B est maintenu au moyen d'une coulisse à un bras mobile, qui est fixé sous le fond du vase C. Lorsqu'on a descendu le brûleur au-dessous de C, on peut allumer le gaz qui se dégage par son orifice et donner à la flamme la grandeur déterminée

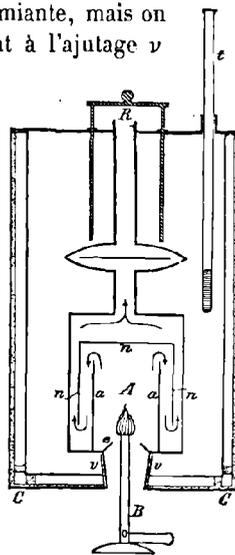


Fig. 96. — Appareil de Fischer pour la détermination du pouvoir calorifique des gaz.

par une expérience préliminaire (les gaz de la combustion qui se dégagent doivent contenir au moins 5 p. 100 d'oxygène). Lorsqu'on doit commencer l'expérience, on pousse le brûleur rapidement sous l'ouverture et on le met immédiatement à la hauteur convenable, comme le montre la figure. L'échantillon de gaz est mesuré avec un compteur ou un petit gazomètre à cloche.

Pour faire une expérience, on fixe le vase A dans l'ajutage ν , on remplit avec de l'eau le vase extérieur jusqu'à 2 à 3 cm. de son bord, on met en place le couvercle avec l'agitateur R, puis le thermomètre t et on lit la température dès que celle-ci reste constante. Maintenant on règle l'arrivée du gaz de façon que la flamme du brûleur ait la grosseur déterminée par l'expérience préliminaire. Dès que l'index du

1. A Londres, on tolère pour 100 pieds cubes de gaz 25 grains (= 0,57 gr. par m³), à Leeds et aux États-Unis, 20 grains (= 0,45 gr. par m³) de soufre total. En septembre et en octobre 1887, la teneur en soufre s'élevait dans la dernière ville à 0,29 — 0,45 gr. par m³ (avec 0,015 — 0,045 gr. d'ammoniaque). Le gaz de Cologne contenait en 1885-1886 0,23 à 0,39 gr. au plus de soufre par m³.

2. Voy. SCHEURER-KESTNER, *Pouvoir calorifique des combustibles*, Paris, 1896.

compteur (ou le petit gazomètre) occupe la position désirée, on pousse immédiatement le brûleur sous le calorimètre et ensuite on fait mouvoir lentement l'agitateur R. Lorsqu'on a brûlé environ 500 cm³ de gaz d'éclairage ou 1 litre de gaz mixte, on supprime l'arrivée du gaz et on met de nouveau l'agitateur en mouvement pendant une ou deux minutes, jusqu'à ce que le thermomètre cesse de monter. Maintenant on lit la température; la valeur en eau du calorimètre multipliée par l'augmentation de température donne, en tenant compte de l'échange de température avec le milieu ambiant, le pouvoir calorifique. La majeure partie de l'eau formée pendant la combustion est liquéfiée dans le calorimètre. Pour la déterminer, on enlève le couvercle, on vide l'eau du vase extérieur, on retire le calorimètre, on le sèche extérieurement, on le pèse, on le sèche aussi intérieurement en le chauffant, on le pèse de nouveau et fait le calcul comme à l'ordinaire. S'il ne s'agit que de nombres comparatifs pour la surveillance de la fabrication, cette détermination d'eau n'est pas nécessaire, si l'eau du vase extérieur a toujours la même température.

Pour doser l'ammoniaque dans le gaz épuré, on fait passer environ 200 litres de gaz à travers 10 cm³ d'acide chlorhydrique normal décime et l'on titre l'acide en excès.

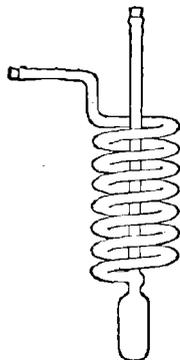


Fig. 97. — Appareil de Sainte - Claire - Deville pour le dosage des hydrocarbures dans le gaz d'éclairage.

Dosage des hydrocarbures aromatiques. — Pour doser ces hydrocarbures d'après SAINTE-CLAIRE-DEVILLE (1889), on fait passer le gaz desséché par du chlorure de calcium à travers des serpentins de verre (fig. 97), qui sont placés dans un mélange réfrigérant de glace et de sel et ainsi maintenus à la température de — 22°. De 1 m³ de gaz on sépare ainsi jusqu'à 48 gr. d'hydrocarbures, qui se composent surtout de benzol, avec un peu de toluène, de xylène et d'homologues supérieurs. Si le gaz refroidi à — 22° est refroidi à — 70°, il se sépare encore 23,5 gr. de benzol. D'après REGNAULT, la tension du benzol à — 22° est égale à 5,1 mm.; si maintenant on calcule pour cette tension s le volume ν qui sature le volume V d'un gaz quelconque à 760 mm. de pression, on a $\nu : V = s : 760$ ou $\nu : 100 = 5,1 : 760$; par conséquent, $\nu = 0,67$ vol. p. 100.

D'après cela, la quantité en poids de vapeur de benzol qui, à — 22°, sature 1 m³ d'un gaz quelconque, est égale 23,5 gr. Les hydrocarbures ainsi séparés du gaz de Paris avaient la composition suivante :

Benzol.....	73,13 p. 100.
Toluène.....	13,00 —
Xylène.....	8,75 —
Résidus de la distillation.....	3,97 —
Perte.....	1,15 —

Voyez pour l'analyse du gaz d'éclairage, p. 99.

Carburation du gaz d'éclairage. — Si le gaz épuré n'a pas le pouvoir éclairant désiré (voy. Eclairage) parce qu'on n'a pas employé de matières pour améliorer sa qualité (voy. p. 113), on y ajoute de la vapeur de benzol, du gaz de matières grasses, du gaz à l'eau carburé, de l'acétylène, etc.

Comme l'addition de 4 gr. de benzol brut à 1 m³ de gaz de houille ordinaire

augmente son pouvoir éclairant de 1 bougie environ, l'amélioration du gaz avec de la vapeur de benzol est avantageuse, par suite du prix peu élevé de cet hydrocarbure.

Le dispositif imaginé par la SOCIÉTÉ DE CONSTRUCTIONS MÉCANIQUES de Berlin-Anhalt se compose de l'appareil carburateur proprement dit A (fig. 98), d'un réservoir B avec dispositif de chargement et indicateur de niveau, d'un appareil de réglage et des tubes et robinets nécessaires. Le carburateur proprement dit A, où se produisent les vapeurs de benzol, consiste en une caisse rectangulaire en fonte avec couvercles mobiles, dans laquelle sont placées des pièces creuses de forme particulière, munies de nervures et qui sont arrosées de benzol. Les nervures sont recouvertes de drap qui s'imbibe de benzol et le dissémine uniformément sur les surfaces d'évaporation. Le gaz pénètre par G et suit par conséquent une marche contraire à celle du benzol;

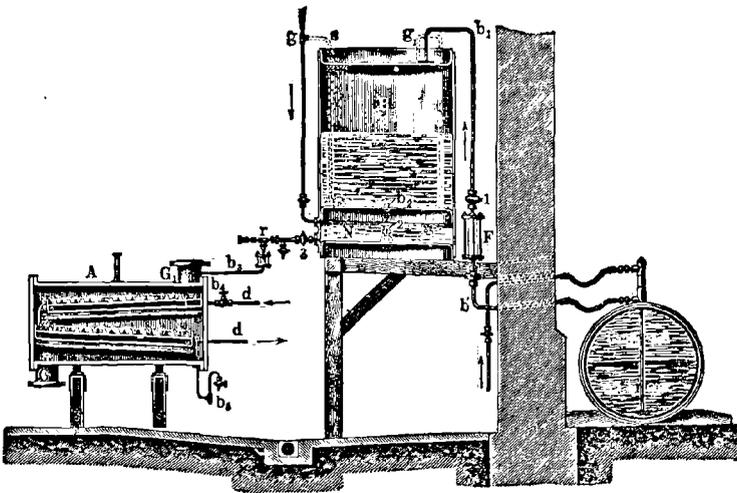


Fig. 98. — Appareil pour la carburation du gaz d'éclairage.

ce dernier et le gaz peuvent par conséquent se mettre en contact intime. Le gaz enrichi sort par G_1 , pour rejoindre ensuite par une voie aussi courte que possible la conduite principale et s'y mélanger avec l'autre gaz non carburé. Le benzol pénètre dans le carburateur en b_1 . b_3 est un robinet d'épreuve, à l'aide duquel on peut vérifier si par hasard du benzol reste inabsorbé. Afin de pouvoir élever la température de vaporisation et pouvoir remplacer la chaleur absorbée par la vaporisation elle-même, on fait passer un courant de vapeur dans les pièces creuses du carburateur. La vapeur pénètre par d et quitte l'appareil par d_1 .

Le réservoir B contient 500 kg. de benzol, de sorte que, suivant la grandeur de l'appareil carburateur, il suffit pour la consommation de un ou plusieurs jours. Ce réservoir a en outre pour but de régler l'écoulement du benzol dans le carburateur de façon qu'il ait toujours lieu sous la même pression, afin que cet écoulement, une fois réglé pour une consommation déterminée, se continue ainsi toujours de la même manière. A cet effet, le réservoir est pourvu d'un dispositif au moyen duquel le niveau N du benzol coulant vers le carburateur est toujours maintenu à la même hauteur. B est un vase complètement fermé, avec double fond. Le benzol est déplacé

par du gaz qui pénètre par le tube g dans le compartiment inférieur de B. Par ce déplacement au moyen de gaz tout danger d'incendie est écarté, parce que le benzol coule toujours dans des vases clos et n'est nulle part en contact avec l'air; la formation de mélanges explosifs est donc ainsi exclue. Si maintenant on ouvre le robinet 3, le benzol s'écoule du compartiment inférieur de B. Mais avant que le niveau du liquide N puisse baisser, du gaz pénètre par le tube g_1 dans le réservoir B et le robinet 2 étant ouvert, fait écouler par le tube b_2 du benzol; le niveau du liquide N s'élevant, ferme de nouveau le tube g_1 . L'indicateur adapté au réservoir B fait connaître en kilogrammes la quantité de benzol à 0,88 de densité contenue dans le réservoir, de sorte que l'on peut de cette façon constater à tout instant la consommation réelle en benzol. Pour régler l'appareil, il suffit de mettre exactement au point la soupape r .

[On peut aussi se servir d'acétylène (voy. p. 140) pour augmenter le pouvoir éclairant du gaz de houille en le mélangeant avec ce dernier dans des proportions variables avec l'intensité lumineuse que l'on désire obtenir. On pourrait alors employer pour la fabrication du gaz de houille des charbons donnant un produit moins riche en carbone et par suite beaucoup moins cher, ce qui, en même temps, procurerait l'avantage de pouvoir obtenir un gaz plus convenable pour le chauffage et la force motrice et par conséquent d'un prix moins élevé. L'acétylène peut être mélangé au gaz à la sortie des gazomètres, ou bien ce dernier peut être distribué pur aux consommateurs, qui alors devront, à sa sortie du compteur, le mélanger avec de l'acétylène produit dans un appareil installé dans leurs maisons.]

WILLSON, de New-York (1897), dans le double but de dessécher et de carburer le gaz de houille, fait passer ce dernier, à la sortie des épurateurs, dans des caisses contenant du *carbure de calcium*; l'eau que renferme le gaz est décomposée par le carbure avec formation de quantités correspondantes d'hydrate de calcium et d'acétylène : $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$, de sorte qu'en sortant de ces caisses le gaz est non seulement complètement débarrassé de vapeur d'eau, mais encore enrichi en carbone, c'est-à-dire rendu plus éclairant.]

[**Gaz portatif.** — On a eu l'idée, il y a déjà longtemps, de comprimer le gaz dans des réservoirs particuliers et de le transporter ainsi réduit à un petit volume chez les consommateurs. Le gaz employé dans ce but est obtenu par distillation du schiste bitumineux désigné sous le nom de *boghead* (voy. p. 31), qui fournit un gaz riche, d'un pouvoir éclairant de beaucoup supérieur à celui de la houille ordinaire. — Le boghead est distillé dans des cornues analogues à celles que l'on emploie pour la fabrication du gaz de houille. En sortant du barillet, le gaz se rend dans des condenseurs, d'où il passe dans des épurateurs contenant de la chaux et de là dans le gazomètre. Aussitôt arrivé dans ce dernier, le gaz est repris par une pompe et refoulé sous une pression de 12 atmosphères dans des cylindres en tôle forte, qui servent à le transporter à domicile; de ces cylindres il est versé chez les consommateurs au moyen d'un tube flexible dans de petits gazomètres à cloche, où il ne se trouve plus qu'à une pression de 4 atmosphères. — L'emploi du *gaz portatif* (*gaz comprimé, gaz de boghead*) ne présente de réels avantages que dans certains cas particuliers, lorsque, pour des raisons particulières, l'établissement de conduits souterrains pour la distribution du gaz exige de très grands détours ou est impossible, ou bien lorsqu'il s'agit d'applications spéciales, comme par exemple l'éclairage des wagons de chemins de fer.]

GAZ A L'EAU CARBURÉ

Le gaz à l'eau carburé est préparé depuis plusieurs années en Amérique en grandes quantités; il a aussi récemment attiré l'attention en Allemagne.

En Amérique, on se sert surtout, pour la fabrication de ce gaz, de l'appareil de LOWE. Dans le générateur A (fig. 99), chargé d'anthracite, on souffle alternativement pendant dix minutes de l'air et de la vapeur d'eau; ce générateur a 4 m. de hauteur. Le gaz pénètre supérieurement dans le premier surchauffeur B garni de briques et haut de 4 m. 20; il passe ensuite dans le second surchauffeur C, haut de 5 m. 70, par sa partie inférieure et en sort ensuite par en haut. Cette combinaison de deux surchauffeurs a pour but de produire une fixation plus parfaite des éléments éclairants, et la plus grande hauteur de C fait que le tirage est meilleur, de

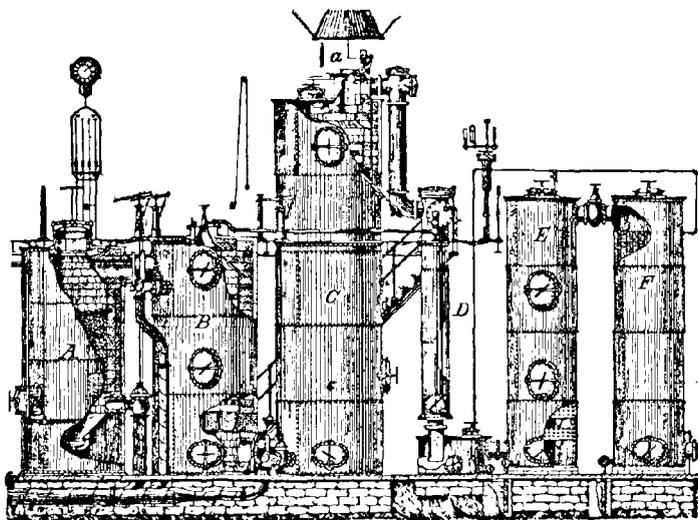


Fig. 99. — Appareil de Lowe.

sorte que, lors du chargement du générateur, le gaz ne s'échappe pas et ne gêne pas les ouvriers. Tant qu'on souffle de l'air, il se produit dans A du gaz de générateur, que l'on enflamme, et maintenant on chauffe B et C; la flamme s'échappe dans l'air par la partie supérieure de C, en *a*. Au bout de dix minutes on arrête le soufflage de l'air, on ferme *a* et on injecte de la vapeur, et deux minutes après on fait couler dans le premier surchauffeur B l'huile carburante, à l'aide d'un grand nombre de tubes distributeurs; au bout de huit autres minutes, on recommence à souffler de l'air. Avec le coke le soufflage de l'air dure six minutes, le soufflage de la vapeur huit minutes. Comme les cylindres B et C sont munis chacun d'une entrée d'air particulière pour la combustion du gaz de générateur, on peut produire dans les deux cylindres des températures différentes, que l'on peut observer par des regards de 25 mm. de diamètre et fermés avec du mica, que l'on a ménagés dans le couvercle des cylindres. Cela est important lorsqu'on emploie de l'huile à gaz lourde, avec laquelle B ne doit pas avoir une allure aussi chaude que C.

Dans une usine à gaz, il existe cinq systèmes d'appareils de LOWE avec cylindres de 4 m. de diamètre et 6 m. de hauteur, dont chacun peut fournir en vingt-quatre heures 1 million 1/2 de pieds cubes de gaz (1 pied cube = 0,028 m³); en outre, il y a dans la même usine 18 appareils TESSIÉ DU MOTAY, qui fournissent à peu près autant de gaz, lequel est mélangé avec celui des appareils LOWE, de sorte que l'on fabrique par jour en hiver 12 millions 1/2 de pieds cubes de gaz; si tout allait bien, on pourrait même arriver à 15 millions. Le gaz sort du générateur avec un pouvoir éclairant de 15 bougies environ qui, dans les surchauffeurs, est porté à 28-30 bougies; on le mélange avec un peu de gaz d'huile, afin d'empêcher les dépôts de naphthaline.

On voit aussi dans le dessin les réfrigérants D et F et le laveur F; vient ensuite l'appareil à épuration par la chaux. Les couvercles des différents cylindres sont soulevés, lors du nettoyage de l'appareil, au moyen de dispositifs mus par l'eau, de sorte que dans cette grande usine à gaz le travail manuel est réduit au minimum.

GLASGOW donne les analyses suivantes :

	GAZ A L'EAU 1895		GAZ A L'EAU 1885		GAZ DE HOUILLE
CO ²	2,20	6,60	0,14	0,30	3,01
O.....	—	0,40	0,06	0,01	0,65
C ² H ⁴	2,80	8,00	11,29	12,80	2,55
C ³ H ⁶	8,00	6,00	—	—	1,21
C ⁶ H ⁶	2,00	2,00	1,35	2,63	1,33
CO	24,20	23,00	28,26	23,58	8,88
CH ⁴	17,83	20,80	18,88	20,95	34,02
H.....	37,95	34,00	37,20	35,88	46,20
Az.....	5,02	5,20	2,64	3,85	2,15
Pouvoir éclairant, bougies.....	28	30	22	26	14

Le gaz à l'eau carburé brûle, à intensité lumineuse égale, avec une flamme plus petite, plus brillante que le gaz d'éclairage ordinaire. Cet avantage du gaz à l'eau carburé est dû à sa grande teneur en oxyde de carbone, qui, par sa densité élevée et la haute température de sa flamme, agit favorablement sur le pouvoir éclairant. Il est à remarquer que le gaz à l'eau renferme à peine le quart de la teneur en soufre du gaz de houille, et le soufre s'y trouve exclusivement sous forme d'hydrogène sulfuré, de sorte que sa quantité peut être très réduite par une simple épuration au peroxyde de fer.

La fabrication simultanée du gaz à l'eau carburé et du gaz d'éclairage ordinaire est le meilleur moyen que l'on puisse employer pour répondre aux demandes subites des consommateurs. Si, par suite d'un froid intense, de variations dans la qualité du charbon ou à cause d'autres circonstances, on ne pouvait plus obtenir un produit de bonne qualité, il suffirait de déplacer la soupape qui déverse l'huile dans le carburateur pour remédier instantanément au manque de qualité. D'un autre côté, si la consommation venait à augmenter subitement, on pourrait mettre en marche, dans l'espace de trois heures, un système de réserve. La quantité et la qua-

lité du gaz peuvent de cette façon être toujours maintenues exactement en rapport avec les demandes, sans qu'il soit nécessaire de s'écarter de la marche normale dans la fabrication du gaz de houille, ce qui permet d'économiser les frais qui, autrement, seraient nécessaires.

GAZ DE BOIS, GAZ DE TOURBE, GAZ D'HUILES, ETC.

Gaz de bois. — LEBON s'est occupé, dès 1799, de préparer du gaz d'éclairage avec le bois, à l'aide de sa thermolampe. Mais cet appareil fut bientôt abandonné, parce que le pouvoir éclairant du gaz ainsi produit était faible, et ne pouvait pas lutter avec celui du gaz de houille, qui apparut peu de temps après. En 1849, PETTENKOFER trouva qu'à la température de la carbonisation du bois, il ne se produit que des gaz qui ne peuvent être d'aucune utilité pour l'éclairage, parce que, outre l'acide carbonique et l'oxyde de carbone, il ne se forme que du gaz des marais, mais pas d'hydrocarbures lourds. Mais si, lors de la carbonisation du bois, on élève la température des vapeurs qui prennent naissance, il se produit une plus grande quantité de gaz, et il s'effectue des décompositions accompagnées de la formation d'hydrocarbures lourds, de telle sorte que le gaz de bois est plus riche en ces corps que le gaz de houille. Actuellement c'est à peine si l'on prépare encore du gaz de bois ; nous n'en dirons donc rien de plus.

Gaz de tourbe. — Lorsqu'on soumet de la tourbe à la distillation sèche, on obtient, exactement comme avec la houille, du gaz, un liquide, du goudron et du charbon (charbon de tourbe).

Du gaz de tourbe épuré offrait, d'après W. REISSIG, la composition suivante :

	I	II
Hydrocarbures lourds.....	9,52 p. 100	13,16 p. 100.
Gaz des marais.....	42,65 "	33,00 "
Hydrogène.....	27,50 "	35,18 "
Oxyde de carbone.....	20,33 "	18,34 "
Acide carbonique et hydrogène sulfuré....	traces	0
Azote.....	—	0,32 "

Le gaz de tourbe ne sera jamais employé en grande quantité.

Gaz de résine. — Si l'on soumet à la distillation le mélange d'essence de térébenthine et de résine connu sous le nom de térébenthine, il reste la colophane. La colophane, telle qu'elle était importée de l'Amérique du Nord en Europe, a été employée pendant quelque temps pour la fabrication du gaz d'éclairage dans plusieurs villes de l'Angleterre et du Continent, mais actuellement elle ne sert plus nulle part à cet usage.

Gaz d'huiles. — Si l'on chauffe fortement les huiles grasses, les résidus de pétrole, l'huile de paraffine, etc., ils sont presque complètement gazéifiés en donnant naissance à un gaz lourd offrant un grand pouvoir éclairant.

Les appareils les plus répandus pour la préparation du gaz d'huiles sont actuellement ceux de J. PINTSCH. Par un tube recourbé en U, on fait écouler lentement l'huile dans le bassin en tôle *e*, renfermé dans la cornue en fonte *d* (fig. 100 et 101) ; l'huile doit se vaporiser complètement dans ce bassin sans qu'il en tombe dans la

cornue, ce qui facilite beaucoup le nettoyage de celle-ci. Les vapeurs d'huile produites dans cette partie de l'appareil et déjà partiellement gazéifiées passent par *i*

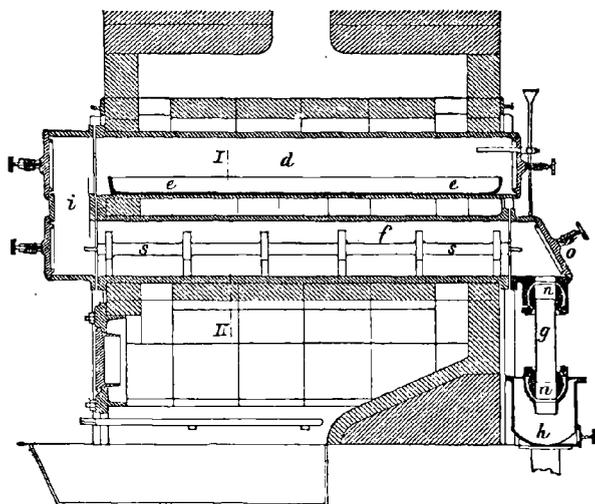


Fig. 100. — Appareil de Pintsch pour la préparation du gaz d'huiles.

dans la cornue inférieure *f* renfermant, afin de favoriser la gazéification, la pièce *s* en argile ou en fer; cette pièce se compose de ponts en forme de disques réunis par une tige longitudinale. Le gaz passe par le tube *g* dans le barillet *h*, où se condensent les



Fig. 101. — Coupe suivant I-I de la figure 55.

vapeurs de goudron. Le tube *g* est muni d'un joint sphérique, afin qu'il puisse suivre la dilatation de la cornue.

HIRZEL fait écouler l'huile dans des cornues en fonte en forme de bouteilles, desquelles le gaz d'éclairage formé sort par un tube s'élevant verticalement (fig. 102

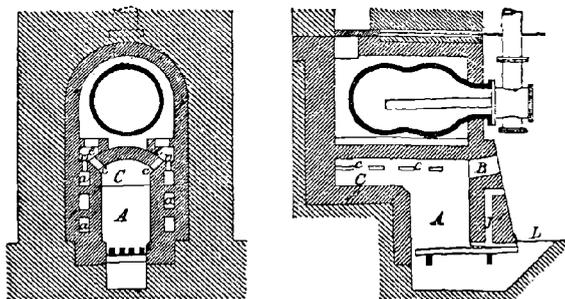


Fig. 102 et 103. — Appareil d'Hirzel pour la préparation du gaz d'huiles.

et 103). Le gaz de chauffage qui prend naissance dans le générateur *A*, chargé par l'ouverture *B*, passe du canal collecteur *C*, par les conduits *c*, dans les canaux *e*, dans lesquels arrive également, par *v*, l'air pour la combustion préalablement échauffé dans les canaux *a*. L'air nécessaire pour la gazéification pénètre par *J* dans le générateur au-des-

sus de la grille, tandis que le cendrier reste fermé par la plaque *L*. D'après HIRZEL, 166 kg. d'huile de paraffine sont nécessaires pour la production de 100 m³ de gaz.

La fabrique de machines de KÜHNLE emploie des cornues cylindriques munies intérieurement de nervures, qui sont chauffées au gaz de générateur. Une cornue du poids de 200 kg. produit par heure, avec 15 kg. d'huile de paraffine ou d'huile de goudron de lignite (d'un poids spécifique de 0, 875), 10 m³ de gaz d'huile,

avec un pouvoir éclairant de 15 bougies pour une consommation horaire de 38 à 40 litres, ce qui fait 375 bougies-heure pour 1 m³.

MACADAM a obtenu, avec 100 litres de différentes huiles de paraffine, 60 à 80 m³ de gaz avec un pouvoir éclairant de 300 à 490 bougies-heure par mètre cube. 100 kilogr. d'*huile de fousel* ont fourni à BRIEM 66 m³ de gaz d'éclairage.

J. MACARTHUR (1888), se basant sur les expériences suivantes, recommande la température rouge sombre pour la *préparation du gaz d'éclairage avec les huiles minérales* :

	ROUGE SOMBRE	ROUGE CLAIR	ROUGE ORANGE CLAIR
Rendement en gaz de 100 l. d'huile.....	m ³ 63,75	m ³ 74,78	m ³ 98,46
— — kg. d'huile.....	73,42	87,31	117,79
Pouvoir éclairant.....	Bougies. 50 à 60	Bougies. 40	Bougies. 20 à 25

La fabrication du gaz d'huiles est très simple et le travail est bon si l'usine est convenablement dirigée. On reconnaît à la couleur des cornues le moment où l'on peut commencer l'introduction de l'huile, et à la couleur du gaz, qui doit être jaune ou brun clair, si la gazéification marche régulièrement. La manière dont se comporte le goudron et l'odeur du gaz ne peuvent fournir d'indications que si l'on a une longue expérience. Dans les grandes usines, on ne s'en tiendra pas à ces observations empiriques, mais il faudra, comme contrôle, effectuer fréquemment des déterminations photométriques avec le gaz produit. La gazéification suivant une marche normale, avec une pression de 40 à 80 mm. d'eau dans l'appareil, on retire de 100 kg. d'huile 50 à 60 m³ de gaz, qui possède un pouvoir éclairant de 11 à 12 lampes HEFNER ¹, ou moins, suivant l'importance du rendement. De même que pour le gaz de houille, ces deux facteurs, le rendement et le pouvoir éclairant, se compensent : si l'un s'élève, l'autre s'abaisse, bien que pas toujours en proportion correspondante. Dans les *déterminations photométriques* pratiquées sur le gaz d'huile, on prend pour base une consommation horaire de 35 litres, tandis que, pour le gaz de houille, cette consommation s'élève, comme on le sait, à 150 litres. Contrairement à cette manière de procéder, qui est généralement usitée dans l'industrie du gaz d'huile, la Direction des chemins de fer prussiens, dans une ordonnance relative au rendement en gaz de l'huile à gaz, a abaissé à 33 litres la consommation horaire, mais sans réduire proportionnellement le pouvoir éclairant exigé avec la consommation horaire primitive.

Si le gaz d'huile doit être employé pour l'*éclairage* de navires, de wagons, de bouées, etc., la fabrique de gaz doit aussi avoir un *atelier de compression*, où le gaz est comprimé dans de grands récipients à environ 12 atmosphères. De ces récipients, on le fait passer sous 10 atmosphères dans le réservoir du wagon destiné à contenir toute la provision ou dans celui de chaque wagon, où il se trouve sous une

1. [Une lampe ou lumière HEFNER (*Hefner-Licht*) = 0,109 carcel; voy. *Photométrie*.]

pression de 6 atmosphères. De là, sous l'action d'un régulateur de pression, il se rend aux brûleurs avec la pression ordinaire. Le réservoir de chaque wagon renferme la quantité de gaz nécessaire pour 33 à 40 heures d'éclairage, soit 1 m³ par flamme à la pression ordinaire. Le gaz d'huile, avec un pouvoir éclairant de 10 à 11 lampes HEFNER, offre, d'après SCHEITHAUER (1897), la composition suivante :

Acide carbonique.....	1,0 p. 100.
Oxygène.....	0,5 —
Hydrocarbures lourds.....	33,0 —
Oxyde de carbone.....	2,5 —
Hydrogène.....	15,0 —
Méthane.....	46,0 —
Azote.....	2,0 —

La puissance calorifique du gaz d'huile s'élève à 10 000-12 000 calories, tandis que son pouvoir éclairant est égal à trois ou quatre fois celui du gaz de houille. La présence d'une petite quantité de matières acides dans les huiles à gaz est sans influence notable sur le produit de la gazéification, une grande quantité de ces substances diminue au contraire la valeur du gaz d'huile. Les bases pyridiques et quinoliques abaissent le rendement en gaz; toutes les huiles de Saxe qui, dans le cours de leur préparation, ont subi un traitement complet par l'acide sulfurique en vue de la fabrication de la paraffine, doivent être regardées comme entièrement privées de bases. Ce sont les substances sulfurées qui se montrent les plus ennuyeuses, et quoique l'huile à gaz arrive à l'usine avec une teneur en soufre plus faible que le charbon à gaz, on n'est pas encore jusqu'à présent parvenu à dépouiller complètement les huiles de leur soufre à l'aide d'un procédé qui puisse être appliqué industriellement. De la teneur en soufre de l'huile, qui oscille entre 0,5 et 1,5 p. 100, un quart à peu près passe dans le gaz brut, tandis que le reste se retrouve dans le goudron et dans le coke. Le soufre se rencontre dans le gaz, suivant le degré de la température de gazéification, sous la forme de combinaisons chimiques différentes. A l'état d'hydrogène sulfuré, il est absorbé par la masse d'épuration; on le trouve en outre sous forme de sulfure de carbone et d'hydrocarbures sulfurés, qui se rencontrent dans le gaz purifié et n'en peuvent pas être éliminés. En général, on peut considérer comme normale une teneur en soufre du gaz purifié de 0,25 à 0,30 gr. par m³. Plus est élevée la température à laquelle l'huile est gazéifiée, plus il se retrouve du soufre de l'huile dans le gaz purifié, et cela avec une faible teneur en hydrogène sulfuré dans le gaz brut. On peut même, en élevant la température de gazéification, obtenir que le gaz brut ne contienne pas d'hydrogène sulfuré et que la teneur en soufre du gaz purifié soit par suite au delà de la limite normale. La même chose a lieu dans les mêmes conditions dans la fabrication du gaz de houille.

Dans toute gazéification normale dans les appareils usités en Allemagne, 50 à 60 p. 100 de l'huile sont convertis en corps gazeiformes, 30 p. 100 environ se retrouvent partie inaltérés, partie transformés en hydrocarbures aromatiques liquides et solides dans le goudron de gaz d'huile, qui s'est condensé dans le barillet et dans le condensateur, tandis que 4 à 6 p. 100 de l'huile restent sous forme de coke dans la cornue ou se précipitent dans les conduites sous forme de noir de fumée.

Du gaz d'huile obtenu par le procédé ordinaire, les hydrocarbures sont séparés sous forme liquide, dès qu'on le soumet à une pression de 12 atmosphères environ, et

100 m³ de gaz comprimé fournissent alors en moyenne 6 à 8 kg. d'hydrocarbures liquides. Il en résulte une perte en pouvoir éclairant qui peut s'élever jusqu'à 25 p. 100. Le produit condensé a à peu près la composition suivante :

Benzol.....	70 p. 100.
Toluène.....	15 —
Homologues aromatiques supérieurs.....	5 —
Homologues de l'éthylène.....	10 —

Avec cette huile, désignée sous le nom d'*hydrocarbon*, on peut préparer industriellement du benzol et séparer les autres éléments par distillation fractionnée. L'hydrocarbon convient aussi pour la carburation du gaz de houille. Le *goudron de gaz d'huile*, tel qu'il se produit dans le processus de gazéification usité, a un poids spécifique de 0,95 à 1,00 et par son aspect et son odeur ressemble au goudron de houille. Il renferme, outre des combinaisons aromatiques — benzol, toluène, naphthaline et quelquefois aussi de petites quantités d'anthracène — de grandes proportions d'hydrocarbures de la série grasse.

Le gaz d'huile est employé depuis l'année 1870 pour l'éclairage des wagons de chemin de fer. Au commencement de 1897, ce mode d'éclairage était appliqué en Allemagne à 15 401 wagons et 2 944 locomotives; en Angleterre à 15 401 wagons; aux États-Unis de l'Amérique du Nord à 7 902 wagons, ce qui fait à peu près, en comprenant les autres pays qui ont également adopté l'éclairage par le gaz d'huile, 75 000 wagons et 3 000 locomotives. Les chemins de fer prussiens seuls consomment annuellement pour cet usage environ 4 millions de m³ de gaz d'huile.

L'administration des chemins de fer de l'État prussien a chargé la Société PINTSCH de faire des expériences avec des mélanges de gaz d'huile et d'acétylène. Le mélange qui s'est montré le plus convenable est celui de 80 p. 100 de gaz d'huile et 20 p. 100 d'acétylène. Le pouvoir éclairant du gaz d'huile comprimé s'élève alors de 6,7 à 20,2 lampes HEFNER, avec une égale consommation horaire.

Gaz d'air. — Si l'on sature l'air atmosphérique avec des vapeurs d'hydrocarbures légers (éther de pétrole, gazoline), on obtient un gaz pouvant servir pour l'éclairage, mais qui ne peut être conduit qu'à de faibles distances et qui notamment ne supporte pas le refroidissement. Différents dispositifs ont été construits pour la préparation du gaz d'air.

[L'appareil de VERDIER se compose d'un ventilateur hydraulique A (fig. 104), dont l'organe essentiel est une cagnardelle mise en mouvement par un contrepoids fixé à l'extrémité d'une corde s'enroulant sur le treuil C, et d'un carburateur E, consistant en une caisse à doubles parois, entre lesquelles se trouve de l'eau, et destiné à recevoir de l'essence de pétrole. L'appareil est, en outre, muni d'un régulateur de pression D', d'un thermomètre M, d'un regard K indiquant le niveau du liquide dans le carburateur, d'un manomètre L notant la pression à laquelle le gaz est produit et d'un tube D conduisant l'air du ventilateur au carburateur. Pour mettre l'appareil en activité, on fait passer la corde du treuil par des poulies de renvoi disposées à cet effet, et on y suspend le poids moteur. On verse ensuite de l'eau dans le ventilateur par un bouchon à vis spécial, jusqu'à ce que le liquide s'écoule par I, préalablement dévissé; les deux bouchons étant remis en place, on remplit le carburateur, au moyen de l'entonnoir G, avec de l'essence de pétrole, jusqu'au

trait de niveau K. Le treuil étant remonté au moyen de la manivelle B et le robinet d'arrêt H ouvert, l'air poussé par le ventilateur pénètre dans le carburateur, traverse l'essence de pétrole contenue dans ce dernier, et sort, après s'être transformé en gaz combustible, par le tube F, qui communique avec les tuyaux de distribution.

L'appareil construit par Adnet se compose d'un carburateur A (fig. 105), d'un ventilateur B, d'une cloche C, et d'un moteur à ressort M. Le carburateur est

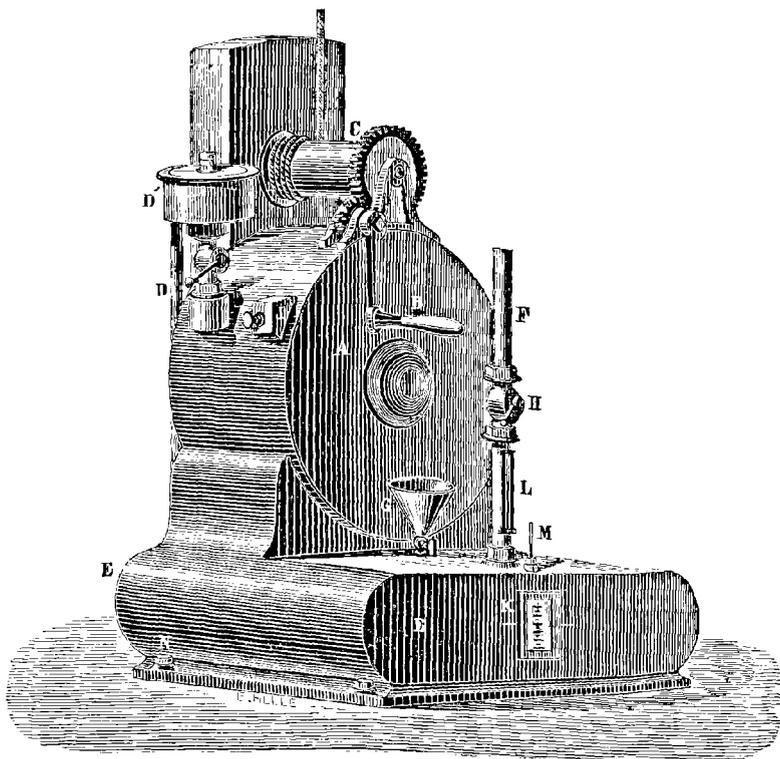


Fig. 104. — Appareil de Verdier pour la fabrication du gaz d'air.

chargé de gazoline par l'ouverture H jusqu'à ce que le liquide commence à couler par le robinet O, que l'on ferme alors, ainsi que H. La cuve C est remplie d'eau jusqu'à 3 cm. de son bord et dans le ventilateur B on verse également de l'eau par l'orifice P, jusqu'à ce que celle-ci s'écoule par N; on ferme alors P et N. Les choses étant ainsi disposées, on monte le moteur à ressort à l'aide de la manivelle M; le ventilateur, ainsi mis en mouvement, produit un courant d'air qui se rend par le tube X dans la cloche C; la pression fait monter celle-ci en entraînant dans un mouvement ascensionnel la soupape régulatrice; de là, l'air sort par le tube S, entre par le robinet Z dans le carburateur, où il se charge de vapeur de gazoline, et vient ensuite sortir à l'état de gaz d'éclairage par le robinet K.

Les appareils de VERDIER et d'ADNET sont tout à fait convenables pour produire

non seulement du gaz d'éclairage, mais encore du gaz de chauffage dans les laboratoires qui n'ont pas le gaz à leur disposition.

Indépendamment de ces deux dispositifs il en existe un grand nombre d'autres,

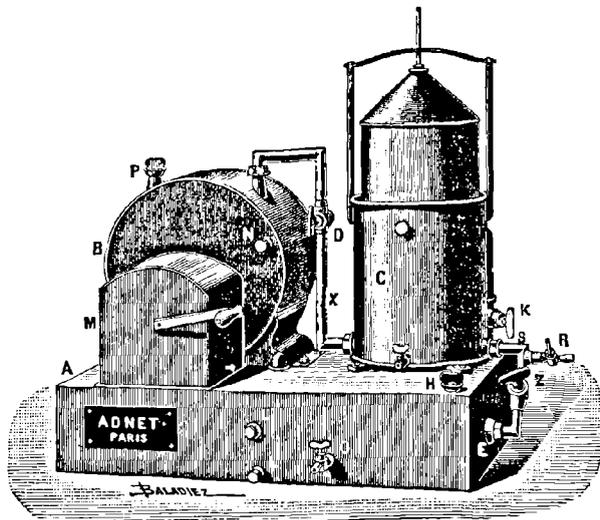


Fig. 105. — Appareil d'Adnet pour la fabrication du gaz d'air.

parmi lesquels nous pouvons citer ceux de WIESNEGG, de FAIGNOT, de LATHAMER et de JAUNEZ.

ACÉTYLÈNE

[L'*acétylène*, corps gazeux composé de carbone et d'hydrogène (C^2H^2), qui autrefois était préparé uniquement dans les laboratoires, a acquis dans ces derniers temps une grande importance comme matière éclairante.

Historique. — L'acétylène a été entrevu dès l'année 1836 par E. DAVY, dans le gaz résultant de l'action de l'eau sur le résidu noir de la préparation du potassium. Quelques années plus tard, l'existence de composés cuivriques explosifs, formés dans différentes circonstances, fut signalée par TORREY, BOETTGER et QUET, composés qui ont été ensuite reconnus comme des combinaisons de l'acétylène. Mais la véritable découverte de ce gaz doit être attribuée à BERTHELOT, qui, dans une série de mémoires présentés à l'Académie des sciences de 1852 à 1863, indiqua la manière de préparer l'acétylène pur, dont il fit connaître les propriétés, en attirant l'attention sur son remarquable pouvoir éclairant. BERTHELOT a d'abord préparé l'acétylène en déshydrogénant l'éthylène C^2H^4 et ses dérivés (alcool, éther, etc.) par l'action de la chaleur rouge : $C^2H^4 = C^2H^2 + H^2$. SAVITSCH a ensuite proposé, pour produire cette déshydrogénation, d'opérer par voie humide, en faisant agir une solution de potasse dans l'alcool amylique sur le bromure d'éthylène. BERTHELOT a plus tard montré qu'on peut obtenir l'acétylène pur par synthèse, c'est-à-dire par combinaison directe du carbone avec l'hydrogène au moyen de l'étincelle électrique ; il a en outre indiqué

un procédé basé sur la combustion incomplète du gaz d'éclairage produite dans un brûleur spécial imaginé par JUNGLEISCH.

Depuis les travaux de BERTHELOT, l'acétylène a été l'objet de nombreuses recherches; mais les résultats donnés par celles-ci n'étaient pas de nature à faire sortir cet hydrocarbure du domaine des laboratoires. Nous devons cependant mentionner les expériences effectuées par WÖHLER à la fin de l'année 1862; ce chimiste, se basant sur la réaction obtenue par DAVY, calcina en présence de charbon un alliage de zinc et de calcium et réussit à obtenir un produit qui, mis en contact avec de l'eau, donna lieu à un dégagement d'acétylène. Ce produit, qui n'était autre chose que du carbure de calcium, devait, bien longtemps après les travaux des savants précités, acquérir une énorme importance en devenant le point de départ de la préparation industrielle du gaz acétylène.

Il nous faut maintenant arriver jusqu'en 1892 pour trouver les travaux de MAQUENNE, puis ceux de TRAVERS (1893); mais ces chimistes n'ayant obtenu dans leurs expériences que du carbure de calcium impur ne purent produire, en décomposant ce dernier par l'eau, qu'un mélange gazeux ne renfermant qu'une faible quantité d'acétylène, que l'on ne pouvait pas songer à employer industriellement.

Pour avoir de l'acétylène pur il fallut donc tout d'abord préparer un carbure de calcium pur et découvrir un procédé qui permit d'obtenir ce dernier industriellement. Ce procédé, dû aux recherches de MOISSAN et de BULLIER, en France, et de WILLSON, en Amérique, est actuellement connu et il sera décrit dans un des chapitres suivants.]

Propriétés de l'acétylène. — L'acétylène est un gaz incolore, d'une odeur éthérée agréable lorsqu'il est pur (MOISSAN), mais fortement alliécée s'il est impur; sa densité est égale à 0,92. C'est de tous les hydrocarbures le plus riche en carbone (92,3 p. 100 en poids), ce qui explique la grande intensité de son pouvoir éclairant. L'acétylène est un corps endothermique, la formation de sa molécule étant accompagnée d'une absorption de chaleur (60,5 calories). Il se décompose dès la température de 780° et, mélangé avec de l'air, s'enflamme à 480°; sa chaleur de combustion est plus élevée que celle des autres gaz qui entrent dans la composition du gaz d'éclairage.

L'acétylène peut être liquéfié à la température de 1° sous une pression de 48 atmosphères, tandis qu'à 38° (température critique) il faut une pression de 68 atmosphères. Liquéfié, l'acétylène est un liquide mobile, plus léger que l'eau, très réfringent; en s'évaporant à l'air, il donne lieu à un abaissement de température tel qu'il se convertit en neige, fondant à — 81°.

Parmi les dissolvants de l'acétylène, nous devons mentionner spécialement l'*acétone*, qui, à la pression atmosphérique ordinaire, peut dissoudre 25 à 30 fois son volume d'acétylène et une proportion bien plus grande encore si l'on augmente la pression, de sorte qu'avec 10 atmosphères, 250 litres de gaz peuvent entrer en dissolution dans 1 litre d'acétone.

D'après les recherches de GRÉHANT, l'acétylène, lorsqu'il est pur, n'est toxique qu'à une dose bien supérieure à celle à laquelle le gaz d'éclairage amène des accidents. L'explosibilité de l'acétylène est moins grande que celle du gaz de houille et du gaz à l'eau; le maximum de la force explosive ne s'obtient que pour un mélange de 12 parties d'air avec 1 partie d'acétylène, tandis que pour le gaz de houille la

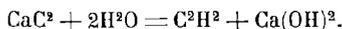
proportion est de 6 parties d'air et de 1 partie de gaz, et pour le gaz à l'eau de 1 partie d'air et de 1 de gaz. Comme l'acétylène est un gaz endothermique, il peut se décomposer spontanément sous l'influence d'un choc violent, en donnant lieu à une vive explosion, ce qui est surtout à craindre avec l'acétylène liquide.

Le *pouvoir éclairant* de l'acétylène est supérieur à celui de toutes les autres matières employées pour l'éclairage, ce dont il est facile de se rendre compte d'après le tableau suivant, dans lequel le pouvoir éclairant des matières autres que l'acétylène est supposé = 1, les autres chiffres représentant celui de l'acétylène :

GAZ DE HOUILLE DANS LE			GAZ D'HUILE	PÉTROLE DANS LE		LUMIÈRE PAR INCANDESCENCE		
BEC EN FENTE	BEC ARGAND	BEC AUER		BRULEUR ROND	BRULEUR PLAT	AU PÉTROLE	A L'ALCOOL	ÉLEC- TRIQUE
15 : 1	7 : 1	3 : 1	8 : 1	9 : 1	16 : 1	6 : 1	7 : 1	4 : 1

L'acétylène produit en brûlant, à volume égal, deux fois et demie plus de chaleur que le gaz de houille; la chaleur dégagée par la combustion de 1 m³ de gaz acétylène est égale à 14 797 calories.]

Préparation de l'acétylène. — Le procédé actuellement employé pour la préparation de l'acétylène consiste à décomposer le carbure de calcium, CaC², par l'eau; le carbone du carbure de calcium s'unit alors avec l'hydrogène de l'eau pour former l'acétylène et le calcium devenu libre se combine avec l'oxygène de l'eau en donnant naissance à de l'hydrate de calcium, conformément à l'équation :



D'après cela, 1 kg. de carbure de calcium pur donne 349 l. d'acétylène, mais le carbure de calcium du commerce n'en fournit que 300 l. environ. Pour chaque quantité de 26 gr. d'acétylène qui se dégage, 48 calories deviennent libres, de sorte que théoriquement il peut se produire une température de 1 100°.

Les appareils déjà très nombreux qui ont été proposés pour la préparation de l'acétylène peuvent être divisés en trois groupes principaux :

1° L'eau tombe goutte à goutte ou s'écoule en un mince filet sur le carbure. Comme ici on peut craindre un échauffement de l'acétylène à la température d'explosion (suivant LEWES, l'échauffement peut aller jusqu'à 700°), et qu'en tout cas l'acétylène est altéré par l'échauffement, ces appareils doivent être rejetés.

2° L'eau en montant vient se mettre en contact avec le carbure et lorsque le dégagement est trop rapide (comme dans le briquet de DÖBEREINER) elle est refoulée.

Dans ces appareils il se produit aussi un échauffement qui, lorsque l'eau se retire, peut devenir très dangereux; en outre, après le retrait de l'eau, celle qui reste adhérente au carbure qui se trouve à l'état de vapeur, donne lieu à un nouveau dégagement de gaz, et la même chose a lieu sous l'influence des vapeurs aqueuses qui, avec une température supérieure à 425°, se séparent de l'hydrate de calcium; il résulte de là que ces appareils ne méritent pas non plus d'être recommandés.

[On peut cependant éviter ces inconvénients en limitant le volume de carbure mis

en contact avec l'eau, comme l'ont fait certains constructeurs, qui, au lieu de mettre toute la charge de carbure dans la même capacité, la disposent dans de petits récipients séparés, placés l'un à côté de l'autre (gazogène BON) ou l'un au-dessus de l'autre (gazogène DEROY); l'eau ne peut alors pénétrer que dans un seul compartiment à la fois et la quantité de carbure mouillé se trouve ainsi limitée. Le résultat obtenu est encore meilleur, si l'on a soin de se servir de carbure de calcium glucosé (voy. plus loin). Dans l'appareil construit par DEROY et représenté par la figure 106, l'arrivée de l'eau est réglée par un jeu de balance entre la pression du gaz et le poids d'une colonne d'eau de hauteur déterminée. L'eau contenue dans le réservoir A alimente un godet à niveau constant, d'où elle se rend par le tube *t* au robinet R, à

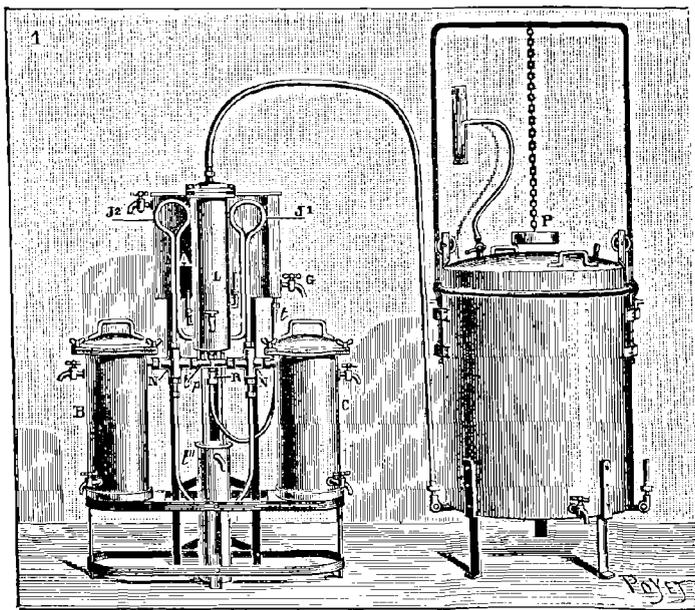


Fig. 106. — Appareil Deroy pour la préparation de l'acétylène.

l'aide duquel on peut la diriger sur l'un ou l'autre des générateurs B et C. Si elle est, par exemple, dirigée sur B, elle passe dans le tube *t'* et tombe au fond du cylindre B, dans lequel se trouve un seau divisé en compartiments superposés chargés de carbure. L'eau, en montant peu à peu dans le cylindre, vient se mettre en contact avec le carbure, et le gaz ainsi dégagé passe par *N'*, puis par le tube recourbé J et le laveur épurateur L, avant de se rendre au gazomètre. Lorsqu'il s'est produit une quantité de gaz suffisante pour que sa pression soit égale à celle qui résulte du poids de la colonne d'eau, entre le godet à niveau constant et le robinet R, ou la dépasse, l'eau est refoulée et la production cesse d'elle-même, pour ne reprendre que lorsque le volume de gaz emmagasiné diminue par suite de la consommation. L'eau s'élève ainsi peu à peu en B et décompose successivement tout le carbure; lorsqu'il en est ainsi, elle atteint le niveau du tube *t''*, elle s'écoule par celui-ci et gagne la nourrice *N''* pour tomber dans le générateur C, où les mêmes

opérations se succèdent. La production du gaz est ainsi obtenue automatiquement, sans qu'on ait même besoin de tourner un seul robinet.]

3^e Le carbure de calcium tombe dans une grande quantité d'eau. Avec ces appareils toute élévation nuisible de température est évitée, de sorte qu'ils sont sans danger (en admettant naturellement qu'ils soient maniés convenablement).

[L'appareil imaginé par COUSIN et DE PERRODIL est basé sur ce principe. Le carbure est placé dans une trémie T (fig. 107), qu'on peut recharger pendant que l'appareil est en marche par un entonnoir muni d'un robinet G. Un obturateur conique S, qui fait mouvoir une tige reliée à la cloche C, ferme l'ouverture inférieure de la trémie, lorsqu'il s'est formé une quantité suffisante de gaz, et le laisse au contraire tomber dans le réservoir à eau B, quand la cloche descend trop bas, c'est-à-dire ne contient presque plus de gaz. L'acétylène qui se rassemble dans la cloche C se rend aux becs qui doivent le brûler par le tube à robinet qui se trouve à droite de la figure. Comme on le voit, l'appareil fonctionne automatiquement; il suffit de renouveler de temps en temps les provisions de carbure dans la trémie T, ainsi que l'eau du réservoir B, après avoir évacué par le robinet B' la chaux qui s'est accumulée sur le fond de B.

L'appareil de PICTET (voy. p. 138), ceux de PINTSCH et de la *Société internationale de l'acétylène*, par exemple, appartiennent aussi à cette catégorie.

Afin de rendre plus régulière la décomposition du carbure de calcium par l'eau et aussi pour diminuer le volume de la chaux résultant de la décomposition, LÉTANG et SERPOLLET enrobent le carbure concassé en menus morceaux dans une gaine de glucose, après lui avoir fait subir une longue immersion dans le pétrole; le carbure ainsi préparé est désigné sous le nom d'*acétylile*. Lorsqu'on l'immerge dans de l'eau, l'acétylène se dégage avec une régularité parfaite, et dès que l'eau est éloignée du carbure tout dégagement s'arrête; en outre, la chaux produite est transformée par le glucose en une masse fluide, n'occupant que la moitié environ du

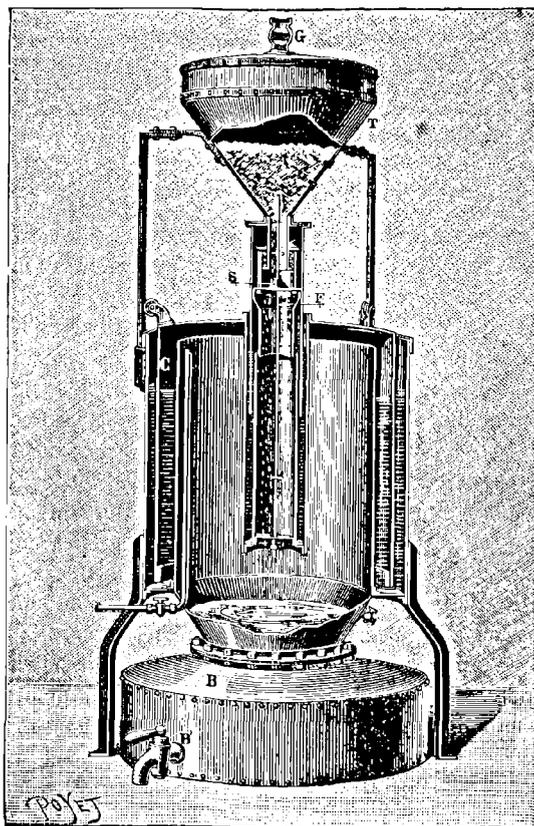


Fig. 107. — Appareil à acétylène de Cousin et de Perrodil.

volume du carbure décomposé, tandis que le volume de la chaux provenant de carbure non glucosé est double de celui que ce dernier occupait primitivement.]

La purification de l'acétylène à sa sortie de l'appareil générateur offre une grande importance, si l'on veut avoir un bel éclairage et un gaz inoffensif. De l'acétylène préparé avec trois bonnes sortes commerciales de carbure de calcium avait, d'après WOLFF (1898), la composition suivante :

	(Amérique.)	(Allemagne.)	(Suisse.)
Acétylène	98,41	99,01	98,63
Oxygène	0,87	0,55	0,63
Azote.....	0,42	0,20	0,34
Hydrogène.....	0,09	0,07	0,16
Hydrogène sulfuré.....	0,08	0,07	0,10
Hydrogène phosphoré.....	0,05	0,03	0,03
Ammoniaque.....	0,08	0,07	0,11

Indépendamment de ces substances, on trouve quelquefois aussi de l'hydrogène silicié, de l'hydrogène arsenié et des combinaisons organiques sulfurées. La présence de l'oxygène, de l'azote et de l'hydrogène en si petites quantités est sans danger et peut être négligée. Mais l'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène phosphoré dans les proportions précédentes peuvent déjà occasionner des accidents et leur élimination est par suite indispensable. La présence de l'ammoniaque peut donner lieu à la formation d'acétylure de cuivre explosible. L'hydrogène phosphoré est le corps dont la présence offre le plus de danger. D'abord il attaque si fortement les conduites, les robinets, les soupapes et les brûleurs, en général toutes les pièces métalliques, surtout celles qui sont en cuivre ou en alliages de cuivre, qu'au bout de peu de temps elles sont déjà usées. Les parties mobiles dans les robinets, les régulateurs de pression, etc., en souffrent tellement qu'elles deviennent complètement inserviables. Les impuretés ont aussi pour conséquence la formation de produits de combustion nuisibles et la diminution du pouvoir éclairant; ainsi, l'acide phosphorique qui se produit par la combustion remplit l'air d'une vapeur grise, qui incommode les organes respiratoires. Mais le plus grand danger est dans l'inflammation spontanée que peut subir l'hydrogène phosphoré et surtout l'hydrogène silicié.

Pour purifier l'acétylène, FRANK (1898) a recommandé des solutions métalliques acides, LUNGE (1897) le chlorure de chaux; WOLFF (1898) élimine d'abord l'ammoniaque. La figure 108 représente un appareil à acétylène avec dispositif d'épuration d'après ce système. Il se compose du gazogène, de l'épurateur et du gazomètre. Le gazogène A est construit d'après le système PICRET. Le carbure est jeté avec la main dans la trémie de chargement *a*, et glissant sur le plan incliné *b*, il vient tomber sur la grille en pente *c*. Le gaz qui se dégage monte verticalement et la fermeture hydraulique l'empêche de sortir par le tuyau de chargement B. A ce dernier, est adapté un robinet de trop-plein G et sur le couvercle du gazogène le tube de trop-plein H avec robinet J, tube qui conduit dans le canal de chargement. Le tube abducteur K débouche dans l'appareil épurateur, tandis qu'un second tube conduit directement au gazomètre; tous les deux peuvent être fermés par des robinets. Lorsque le gazogène doit être nettoyé, ces deux robinets sont fermés et le robinet J ouvert. On fait ensuite arriver de l'eau jusqu'à ce que A soit plein; tout le gaz est ainsi expulsé du gazogène et évacué par la cheminée. L'eau

ayant été écoulée, le gazogène est maintenant rempli d'air et ne contient pas de traces d'acétylène.

Si, après le nettoyage, l'appareil doit être chargé à nouveau, on y fait d'abord arriver de l'eau en quantité telle qu'elle déborde par la trémie de chargement, de façon que le gazogène en soit complètement rempli et que l'air soit totalement expulsé. On ferme ensuite le robinet *J* et l'on ouvre le robinet établissant la communication directe avec le gazomètre. De ce dernier, le gaz passe dans le gazogène et refoule de l'eau par le tube de trop-plein, jusqu'à ce que la pression du gaz soit

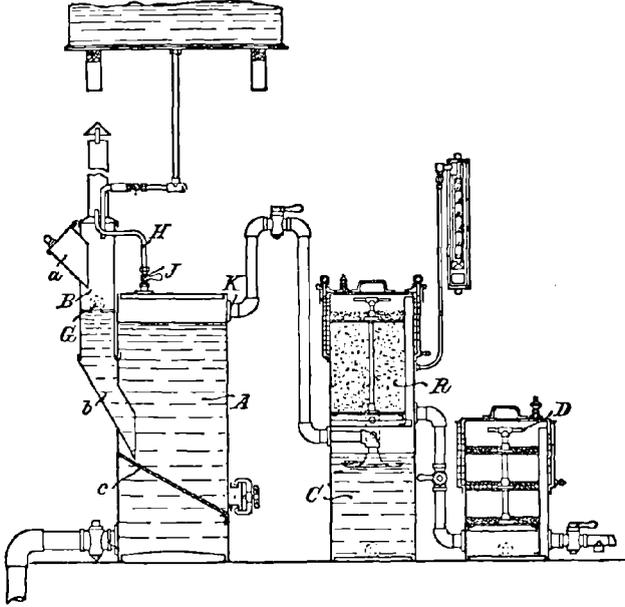


Fig. 108. — Appareil à acétylène avec épurateur.

devenue égale à la colonne d'eau. L'espace qui se trouve au-dessus du niveau de l'eau est ainsi rempli de gaz pur.

Si maintenant on projette du carbure dans le gazogène, il s'écoulera d'abord encore un peu d'eau par le tube de trop-plein, jusqu'à ce que l'eau ait atteint le niveau convenable pour le fonctionnement normal; on ferme alors le robinet de trop-plein. De cette façon il se dégage dès le début de l'acétylène pur, exempt d'air, et le gazogène ne peut jamais contenir que de l'air ou de l'acétylène, mais jamais un mélange explosif.

Du gazogène, l'acétylène est conduit dans le laveur *c*, où il traverse une solution de chlorure de calcium, qui le dépouille de l'ammoniaque et d'une partie de l'hydrogène sulfuré. L'élimination de l'hydrogène phosphoré, qui n'est pas attaqué par cette solution, a lieu dans l'épurateur *R*. Ce dernier contient du chlorure de chaux seul ou mélangé avec d'autres substances, disposées de façon que le gaz puisse se mettre en contact aussi intime que possible avec l'agent épurateur. Pour les petites installations un épurateur est suffisant, tandis que dans les grandes on doit en établir plusieurs, les uns derrière les autres. Le gaz est ensuite desséché

dans l'exsiccateur B et dépouillé des vapeurs de chlore entraînées, puis dirigé dans un gazomètre, etc.

L'acétylène peut également être produit dans l'appareil même où il doit être brûlé. On a en effet construit dans ce but différents appareils ou *lampes à acétylène*, dont il sera ultérieurement question. (Voy. *Éclairage par l'acétylène*.)

Des appareils spécialement destinés à la préparation de l'*acétylène liquide* ont été imaginés, par exemple, par DICKERSON et SICKERT, et par R. PICTET. Dans le dispositif de PICTET, l'acétylène est préparé sous une cloche reposant sur un vase dont l'eau se renouvelle sans interruption et dans laquelle on jette de temps en temps des morceaux de carbure de calcium. Le gaz ainsi dégagé traverse deux séries de vases contenant, le premier, du chlorure de calcium à 0°, le second, de l'acide sulfurique à — 21°, après quoi il passe dans un gazomètre. De là il est liquéfié par des compresseurs réfrigérants et emmagasiné dans des tubes en acier nickelé, pouvant supporter une pression de 260 kg. L'emploi pour l'éclairage de l'acétylène liquide, proposé par PICTET, n'a pu entrer dans la pratique, à cause des dangers que présente le maniement de ce corps.

C'est pour cela que G. CLAUDE et A. HESS ont eu l'idée d'utiliser le grand pouvoir dissolvant de l'acétone pour l'acétylène (voy. p. 134) et d'emmagasiner dans un petit volume de ce liquide un grand volume d'acétylène, soit, avec une pression de 12 atmosphères, 300 l. de gaz dans 1 l. d'acétone. Pour se servir du gaz ainsi dissous sous pression, il suffit d'ouvrir le robinet du récipient qui le renferme, après l'avoir mis en communication avec un ou plusieurs becs; le gaz se dégage alors naturellement et se rend aux brûleurs qu'il doit alimenter. L'acétylène ainsi dissous dans l'acétone est loin de présenter les dangers de l'acétylène liquéfié; mais on doit aussi reconnaître que tous les inconvénients de l'emploi de cette matière éclairante, bien qu'avec l'acétylène sous cette forme ils ne puissent pas être bien grands, ne sont pas encore totalement éliminés; c'est du moins ce qui résulte des expériences de BERTHELOT et VIEILLE (1897). La Société de l'acétylène dissous a cherché récemment à rendre tout à fait sans danger l'emploi de l'acétylène en dissolution dans l'acétone, en absorbant le liquide dans des briques poreuses remplissant exactement la capacité des récipients et percées de canaux permettant la facile diffusion du gaz; ces briques, qui sont fabriquées par un procédé tout spécial, présentent 75 à 80 p. 100 de vide.

Lorsqu'on essaie l'acétylène, il faut, d'après ce qui a été dit précédemment, rechercher surtout s'il renferme de l'hydrogène phosphoré et de l'hydrogène sulfuré.

Actuellement, l'acétylène est surtout employé pour l'éclairage (voy. plus loin); nous avons dit précédemment (p. 124) qu'on avait proposé de s'en servir pour augmenter le pouvoir éclairant du gaz de houille. L'acétylène sert aussi depuis quelque temps pour la fabrication du noir de fumée (procédé HUBOV) et la préparation industrielle du diiodoforme, C²I⁴. On a également proposé de l'employer pour la fabrication de l'alcool, pour carburer le fer et le transformer en acier (O. N. WIRT) et pour actionner des *moteurs à gaz*. Enfin, on s'en sert aussi avec succès pour le chauffage des réchauds de cuisine, des fers à repasser, des fers à souder, etc.

PÉTROLE

Historique. — D'après HÉRODOTE, le pétrole de l'île de Zante, nommé par lui *pissasphalte*, était employé pour l'embaumement des cadavres. PLINE et DIOSCORIDE écrivent que le pétrole d'Agrigente, en Sicile, était employé pour l'éclairage. Les sources de pétrole du Hanovre étaient probablement connues des premiers colons de cette contrée; de quelques-unes d'entre elles, on extrait depuis 500 ans le pétrole employé pour préparer des huiles de graissage et des médicaments. La petite source qui se trouve près de Tergernsee est connue depuis 1430. La présence du pétrole en Galicie, à Rangoon, à Bakou est aussi connue depuis des siècles; mais sa grande valeur ne fut généralement reconnue que lorsque C.-H. BISSEL, ayant proposé d'atteindre les veines souterraines d'huile à l'aide de puits artésiens, DRAKE eut creusé le premier trou de sonde près de Titusville, le 27 août 1859.

Il y a quelques années, on a trouvé dans le voisinage de Titusville des puits ronds, ayant jusqu'à 9 m. de profondeur et 2 m. de diamètre, qui étaient étayés et avaient été creusés assez profondément pour atteindre une veine renfermant du pétrole. Ces puits étaient généralement remplis de terre et couverts d'humus, dans lequel s'étendaient les racines d'arbres très vieux, de sorte que ces travaux avaient dû être entrepris il y a plus de 500 ans. Des découvertes analogues ont été faites dans l'Ohio et le Canada. D'après HÖFER, ces travaux doivent être attribués à un peuple qui habitait ces contrées avant les Indiens; ce peuple, qui exploitait déjà le cuivre au Lac Supérieur et le minerai de plomb près de Lexington, avait des poteries vernissées et peintes, et l'usage du bronze pour la confection des armes et des bijoux y était généralement répandu, mais plus tard il disparut complètement. Sur une carte de 1670, on trouve inscrit, dans le voisinage de la localité actuelle de Cuba (N. Y.), *Fontaine de bitume*, et sur une autre carte de 1755 est écrit le mot *petroleum*, à l'embouchure de l'Oil Creek actuel dans le fleuve Alleghany. La présence du pétrole en Pensylvanie a été mentionnée pour la première fois par CHARLEVOIX dans un journal en 1721; ce dernier rapporte que, d'après le dire du capitaine DE JONCAIRE, il y avait sur les bords du principal affluent de l'Ohio, l'Alleghany, une source renfermant une substance oléagineuse, qui était employée pour apaiser les douleurs de toutes sortes. En 1750, le commandant du Fort Duquesne, maintenant Pittsbourg, parle dans un rapport au général MONTCALM d'une cérémonie des Indiens Seneca, qui se réunissaient chaque année et faisaient des feux de joie en allumant l'huile sortant du sol. L'huile de Seneca, retirée des sources en y plongeant des couvertures de laine ou à l'aide de cuillers, était employée presque exclusivement pour la guérison des plaies, etc., et vendue à un prix élevé. Un litre de pétrole coûtait encore 23 fr. 75 au commencement de ce siècle. Mais le prix du litre d'huile s'abaissa rapidement, de telle sorte qu'en 1843 il ne valait plus à Pittsbourg que 1 fr. 25; cependant les quantités extraites étaient toujours relativement faibles, et de nombreuses tentatives faites pour brûler l'huile dans les lampes ordinaires restèrent sans résultats.

En 1814, sur les bords du fleuve Muskingum, on creusa deux puits pour extraire du sel, mais l'eau qui en sortit donna un sel complètement inserviable, à cause de l'huile bitumineuse qui jaillissait en même temps que l'eau salée. Un autre trou de sonde pratiqué en 1829 donna une telle quantité d'huile que les localités environ-

nantes furent mises en danger par suite de l'inflammation de celle-ci. Pendant ce temps, l'industrie des huiles minérales devenait florissante en Allemagne et en Autriche, et dans l'année 1850, la première fabrique d'huile de goudron fut ouverte en Amérique; cela conduisit à l'invention de lampes spéciales, qui rendirent plus facile et plus rapide la diffusion du pétrole comme matière éclairante. Lorsque, comme on l'a dit, DRAKE eut, le 17 août 1859, creusé à 22 m. de profondeur le premier trou de sonde, qui lui fournissait chaque jour 30 hectolitres d'huile d'une valeur de 2 775 francs environ, on vit naître la *fièvre de l'huile*, qui s'accrut encore quand FUNK, en février 1861, obtint la première source jaillissante en Pensylvanie, source de laquelle s'échappait par jour 477 hectolitres d'huile, et qui atteignit son maximum lorsque le *Puits Philippe* donna par jour jusqu'à 3 000 barils (4 770 hectolitres). D'innombrables trous de sonde furent forés avec l'aide de la vapeur par les milliers de spéculateurs qui envahirent le pays, des villes entières furent érigées avec une rapidité extraordinaire, des fortunes immenses furent acquises — mais bientôt perdues, lorsque, la production s'étant élevée tout à coup à 2 000 000 de barils (1 baril ou barrel = 159 litres), le prix du baril, pris sur le lieu même de production, descendit à 10 cents (= 50 centimes), de sorte que l'huile d'un grand nombre de sources jaillissantes était déversée dans le cours d'eau le plus voisin. Par suite de cette énorme dépréciation, la consommation du pétrole augmenta rapidement. Les 38 fabriques d'huile minérale établies dans les ports de mer, dont 2 traitaient l'alberfite du Nouveau-Brunswick et les autres le boghead d'Écosse, se servirent alors exclusivement du pétrole comme matière première et exportèrent bientôt en Europe, sous les noms de *kérosine*, de *Pitt-oil* ou de *pétrole raffiné*, de grandes quantités de cette nouvelle matière éclairante.

Les résultats sans exemple obtenus dans l'Amérique du Nord firent que l'attention fut aussi attirée sur les gisements de pétrole de l'Europe, et d'abord sur ceux de la *Galicie*. L'huile de pétrole, nommée *ropa*, semble avoir été découverte dans cette contrée au XII^e siècle. En 1848, des juifs apportèrent à Lemberg de cette huile vert noir, que les pharmaciens LUKASIEWICZ et ZEH reconnurent comme du pétrole brut, qu'ils distillèrent et livrèrent comme huile de pétrole. Elle était employée presque exclusivement comme médicament; ce n'est qu'en 1853 qu'ils parvinrent à séparer de l'huile brute un distillatum huileux propre pour l'éclairage. A. SCHREINER et L. STIERMANN, de Drohobicz, s'étant engagés à livrer annuellement 10 000 kilogrammes d'huile brute à la société du chemin de fer du Nord de l'Autriche, l'extraction du pétrole subit un tel accroissement que, dans l'année 1859, cette société put déjà se procurer en Galicie toute la quantité d'huile dont elle avait besoin, soit environ 55 000 kg. La découverte des gisements d'huile de l'Amérique donna une vive impulsion à cette industrie; en 1859, HEINDL parvint à dépouiller l'huile de Galicie de son odeur pénétrante; en 1863, WAGEMANN érigea à Vienne sa raffinerie, et l'extraction du pétrole et de l'ozokérite prit un tel accroissement qu'elle s'éleva actuellement à 180 000 tonnes.

Lorsqu'en 1862 le pétrole fut aussi introduit en Russie, NOVOSILZOFF, se souvenant des sources d'huile qui, vingt ans auparavant, avaient été découvertes lors de l'expédition dans le Caucase, résolut d'exploiter ces sources. Les premiers sondages effectués dans le district de Taman avec des ingénieurs et des ouvriers américains ne donnèrent pas un résultat favorable. En 1865, l'ingénieur KIND, puis le géologue

HUGO HOFFMANN firent de nouvelles tentatives. Le 4 février 1856, on rencontra une roche dure; bientôt après il se produisit plusieurs explosions violentes, qui lancèrent à une très grande hauteur dans l'air les instruments de forage, puis apparut un jet d'huile, qui s'éleva d'abord à une hauteur de 50 m. environ. Lorsque ce trou de sonde eut été foré un peu plus profondément par KIND, il fournit par jour plus de 800 tonnes d'huile ou annuellement pour une valeur de 8 760 000 roubles. La source Mammouth à Bakou a donné au début, avec un jet de 67 m. de hauteur, 500 tonnes d'huile par heure.

État naturel. — Parmi les gisements de pétrole de l'Allemagne, ceux de la province de Hanovre sont les plus importants. HARPER évalue à 5 000 000 de tonnes la quantité de pétrole existant dans cette contrée, près de Wieze notamment. Dans les prairies des environs d'œdessa et d'Edemissen, l'huile se rassemble dans des trous, dits fosses à graisse (*Fettlöcher*), où on vient la puiser. Dans le voisinage de Hanovre se trouve un petit puits creusé dans l'argile renfermant une huile un peu foncée, qui est employée comme graisse à voitures. A peine à 1 kilomètre de là, se trouve le gisement d'asphalte de Limmer, qui appartient au Jura supérieur. On trouve en outre de l'asphalte près de Vorwohle et du bitume près de Verden. Les sondages pratiqués près de Heide, dans le Holstein, ont aussi donné des quantités considérables de pétrole; la craie blanche dans laquelle se trouve le gisement a une puissance de 300 mètres et contient 13 p. 100 d'huile, de sorte que l'importance de ce gisement peut être évaluée à 15 000 000 de tonnes environ. — Parmi les autres gisements de pétrole de l'Allemagne nous devons mentionner ceux de l'Alsace près de Haguenau, Lobsann, Pechelbronn et Schwabweiler. D'après LE BEL et MOSLER, ici c'est surtout le sable miocène qui est imprégné d'huile. Depuis 1785 à Pechelbronn, depuis 1841 à Schwabweiler, on extrait à l'aide de puits profonds de 68 à 81 m. aussi bien le pétrole épais qui s'y rassemble que le sable imprégné d'huile que l'on distille à Schwabweiler. Depuis 1889, on extrait le pétrole de trous de sonde profonds de 150 à 300 m., dont quelques-uns fournissent des sources jaillissantes.

En Autriche, c'est surtout la Galicie qui est importante. Sur le versant méridional des Carpathes, en Hongrie, se trouvent des gisements de pétrole qui ne sont pas encore exploités. On a en outre trouvé du pétrole dans la Basse-Autriche, à Salzbourg, en Carinthie, dans le Tyrol, la Croatie, la Dalmatie et les Frontières militaires.

La Roumanie a du pétrole dans le district de Prahova notamment; on extrait annuellement environ 100 000 tonnes d'huile brute, qui sont traitées principalement à Braïla. On a en outre découvert du pétrole à Mojanestiu, dans la Moldavie.

La Grèce possède du pétrole, dans l'île de Zante, près de Keri; une société extrait chaque année d'un puits, à l'aide de pompes, environ 400 barils.

La Russie a du pétrole en Crimée, dans le Caucase, notamment dans le gouvernement de Bakou, dans la presqu'île d'Apscheron, renommée par le feu sacré, à Tiflis, etc. On a en outre découvert des sources de pétrole en Sibérie et à Chandor dans le gouvernement du Wolga. A Bakou, on voit quelquefois jaillir des sources d'huile à 60 m. de hauteur et une grande partie du naphthe s'écoule sans être utilisée.

En Asie, on trouve aussi de l'huile de pétrole, dans les Indes orientales, sur les bords de l'Euphrate, près de Doulokee en Perse, en Birmanie (Rangoon), près de Yeanu-Gyong, à Java, en Chine et au Japon.

On a découvert dans l'Afrique centrale un pétrole très riche en paraffine. On

aurait également trouvé du pétrole dans l'*Australie méridionale*, à Gimarocho, ainsi que dans la *Nouvelle-Zélande*.

En *Amérique*, on rencontre du pétrole à Cuba, à la Trinité et à la Barbade, au Mexique, au Vénézuéla, dans la République de l'Équateur, au Pérou, dans la Bolivie, au Brésil, et enfin, tout récemment, des sources abondantes de pétrole ont été découvertes dans la province argentine de Jujuy. Mais c'est surtout l'Amérique du Nord qui est riche en pétrole. La véritable région de l'huile de la Pensylvanie est une langue de terre étroite, longue de 100 kilomètres environ, qui s'étend suivant la direction S.-S.-E.-N.-N.-O. entre le lac Érié et Pittsburg. L'Ohio n'a fourni en 1876 que 31 762 barils, mais 1 2471 965 en 1889. Entre le lac Érié et le lac Huron, dans le comté d'Enniskillen, notamment dans les districts de Bothwell, de Lambion et de Kent, se trouve le gisement le plus important du Canada. Le sud de l'Ohio, la Virginie occidentale, le Kentucky, le Tennessee ne fournissent que peu d'huile. La République argentine et le Vénézuéla méritent d'attirer l'attention.

Formation du pétrole. — Les opinions relatives à la formation du pétrole sont encore très divergentes. D'après BERTHELOT, il doit se former dans l'intérieur de la terre, aux dépens de l'acide carbonique et des métaux alcalins, des acétylures, qui donnent avec l'hydrogène de l'acétylène (C^2H^2), lequel donne naissance à du pétrole et à des produits goudronneux. Cette hypothèse, ainsi que celle de MENDELEJEFF et d'autres analogues sont peu vraisemblables.

La formation du pétrole par décomposition d'organismes est plus probable. D'après T. ST. HUNT, ce sont exclusivement des plantes marines, des algues notamment, dont la décomposition lente sous l'eau de la mer, d'où provient le sel, a donné naissance à des gaz et à des substances bitumineuses, qui ont formé le pétrole renfermé entre les couches argileuses de l'écorce terrestre. On objecte à cette opinion que souvent aussi le pétrole sort immédiatement des couches de charbon qui n'ont évidemment été formées qu'aux dépens des végétaux terrestres. Dans un grand nombre de mines de charbon, le pétrole ressué et s'écoule de la roche qu'il imprègne. WINDAKIEWICZ regarde aussi le pétrole comme d'origine purement végétale, parce qu'il ne contient pas d'ammoniaque.

HÖFER considère au contraire que la formation du pétrole a eu pour point de départ des restes *animaux* (sauriens, poissons, mollusques), aux dépens desquels l'huile brute a pris naissance avec le concours de la chaleur terrestre, par une distillation lente sous une certaine pression. — BERTHELOT avait déjà avancé, il y a longtemps, que dans le Caucase le naphte résultait de la décomposition de mollusques. — D'après MÜLLER (1878), les innombrables cadavres des animaux de chaque période de création s'accumulèrent au fond de la mer primitive, ils furent couverts de limon et par une lente décomposition ils donnèrent naissance au pétrole. Suivant FRAAS, les dépôts bitumineux (asphalte, etc.) qui se trouvent en Syrie proviennent du monde des mers de la craie. L'asphalte accompagné de pétrole, qu'on rencontre à Limmer, près de Hanovre, dans la couche supérieure de la formation jurassique, est également d'origine animale. Cette théorie a été récemment fortement appuyée par les expériences d'ENGLER, qui a montré que des matières grasses animales peuvent être transformées en pétrole artificiel par distillation sous pression. La présence dans l'écorce terrestre de puissants dépôts de calcaire coquillier, de restes de poissons, etc., semble prouver l'existence d'une connexion entre les produits de la

décomposition de débris animaux et le pétrole, et d'autant plus que presque partout nous voyons apparaître avec ces derniers de l'eau, qui se distingue par une teneur en sel particulièrement élevée.

Extraction du pétrole. — Le pétrole est presque exclusivement extrait au moyen de trous de sonde profonds. Il est à remarquer que la région oléifère supérieure de la Pensylvanie, située au nord de Franklin, autrefois si productive, a été presque complètement épuisée dans l'espace de dix années, de sorte que la région inférieure située au sud est la seule qui fournisse du pétrole. Les sources du Canada tarirent au bout de trois ans, en moyenne. Comme le produit total d'une source s'élève en moyenne à 10 540 hectolitres, mais que 15 p. 100 des forages effectués en Pensylvanie demeurèrent sans résultat, HÖFER évalue le coût d'un hectolitre d'huile brute à la source à 7 fr. 25; après transport à l'aide de tuyaux en fer, le prix revient sur le wagon à 8 fr. 15, soit pour un baril (159 litres) à 12 fr. 90. Pour la Galicie, le prix de 100 kg. d'huile brute revient, d'après STRIPPELMANN, à 7 fr. 60.

La production de l'huile brute en Pensylvanie s'est élevée de 1859 : 2000 barils (de 159 litres) à 1889 à 21 millions de barils. Les *États-Unis* ont produit en 1896, d'après ROTHWELL, 8364631 tonnes de pétrole.

La production du pétrole dans le monde entier s'est élevée à peu près aux chiffres suivants, en :

1870.....	840 000 tonnes
1875.....	1 940 000 —
1880.....	4 310 000 —
1885.....	5 200 000 —
1890.....	12 000 000 —
1895.....	14 000 000 —
1896.....	15 000 000 —

Sur ces quantités, la *Russie* (Caucase) a fourni, en :

1860.....	1 500 tonnes
1870.....	28 728 —
1880.....	358 300 —
1890.....	3 985 911 —
1896.....	6 650 000 —

En *Allemagne*, la production du pétrole, qui était de 1309 tonnes en 1880, s'est élevée en 1896 à 20 395 tonnes.

La *Galicie* a fourni, en 1880, 32 000 tonnes de pétrole, en 1890, 130 000 tonnes, en 1896, 183 600 tonnes; la *Roumanie* produit annuellement 100 000 tonnes environ.

Propriétés et composition du pétrole. — Les pétroles sont généralement liquides, quelques-uns ont une consistance plus ou moins visqueuse, parfois presque solide; les pétroles liquides sont souvent limpides comme de l'eau et leur coloration plus ou moins foncée peut aller jusqu'au noir; ils ont souvent un reflet bleuâtre; leur poids spécifique oscille généralement entre 0,80 et 0,96.

D'après BOUSSINGAULT, le pétrole de Pechelbronn contient des hydrocarbures de la série C^nH^{2n-2} , le *pétrolène* correspond à la formule C^9H^{16} ; BLANCHET et SELL ont trouvé dans leurs recherches des combinaisons C^nH^{2n} et C^nH^{2n+2} , WARREN DE LA RUE et MÜLLER, C^nH^{2n} et C^nH^{2n+1} . L'huile de Sehnde correspond à C^nH^{2n} , ou à la série C^nH^{2n+2} , d'après les recherches d'UELSMANN. BUSSENIUS aurait préparé avec les

produits bouillant entre 90 et 140° un trinitropétrole $C^8H^7(AzO^2)^3$, principalement composé, d'après EISENSTUCK, de $C^9H^7(AzO^2)^3$ et $C^8H^7(AzO^2)^3$. D'après LE BELL, le pétrole du Bas-Rhin se compose d'hydrocarbures des séries du gaz des marais et de l'éthylène; JOFFRE a trouvé dans le pétrole de Buxière-le-Grue et de Cordesse des hydrocarbures, dont les uns, ceux qui étaient absorbés par l'acide sulfurique, appartenaient à la série C^nH^{2n} et les autres, ceux qui n'étaient pas dissous par cet acide, appartenaient à la série C^nH^{2n+2} et notamment les termes C^8H^{18} à $C^{17}H^{36}$. Dans l'huile de Pensylvanie, WARREN a trouvé C^6H^{14} , PELOUZE et CAHOURS, comme élément le plus volatil, C^5H^{12} , LEFEBVRE C^4H^{10} et C^3H^8 , RONALDS C^3H^8 et C^2H^6 .

D'après les recherches de CHANDLER et SCHORLEMMER, l'huile contient les hydrocarbures suivants :

NOMS (C^nH^{n+1})	FORMULES	POINT d'ébullition	POIDS spécifique	NOMS (C^nH^{2n})	FORMULES	POINT d'ébullition	POIDS spécifique
Éthane	C^2H^6	Gaz	—	Éthylène	C^2H^4	Gaz	0,978
Propane	C^3H^8	— 17°	—	Propylène	C^3H^6	— 18°	—
Butane	C^4H^{10}	+ 1	0,600	Butylène	C^4H^8	+ 3	—
Pentane	C^5H^{12}	30	0,628	Amylène	C^5H^{10}	35	0,663
Hexane	C^6H^{14}	69	0,664	Hexylène	C^6H^{12}	69	—
Heptane	C^7H^{16}	97,5	0,699	Heptylène	C^7H^{14}	95	—
Octane	C^8H^{18}	125	0,703	Octylène	C^8H^{16}	104	—
Nonane	C^9H^{20}	136	0,741	Nonylène	C^9H^{18}	140	—
Décane	$C^{10}H^{22}$	158	0,770	Décacylène	$C^{10}H^{20}$	160	—
Endécane	$C^{11}H^{24}$	182	0,765	Endécacylène	$C^{11}H^{22}$	195	0,782
Dodécane	$C^{12}H^{26}$	198	0,776	Dodécacylène	$C^{12}H^{24}$	216	—
Tridécane	$C^{13}H^{28}$	216	0,792	Décatritylène	$C^{13}H^{26}$	235	0,791
Tétradécane	$C^{14}H^{30}$	238	—	Cétène	$C^{16}H^{32}$	275	—
Pentadécane	$C^{15}H^{32}$	258	—	?	$C^{20}H^{40}$	—	—
Hexadécane	$C^{16}H^{34}$	288	—	Cérotène	$C^{27}H^{54}$	—	—
Octadécane	$C^{18}H^{38}$	317	—	Mélène	$C^{30}H^{60}$	375	—
Eicosane	$C^{20}H^{42}$	—	—				
Paraffine	$C^{27}H^{56}$	—	—				
Paraffine	$C^{30}H^{62}$	370	—				

Les hydrocarbures paraffineux anormaux prédominent dans l'éther de pétrole russe. Les hydrocarbures normaux de la série du benzol ont été également rencontrés dans toutes les huiles; la naphthaline et ses dérivés, ainsi que les produits de condensation des naphènes pauvres en hydrogène devraient être répandus de la même manière. ZALOZIECKI (1894) a trouvé des naphènes et des terpènes dans le pétrole. La présence de phénols et d'acides organiques est constante, mais l'étude de ces corps aurait besoin d'être faite d'une manière plus approfondie. Parmi les acides, on doit rencontrer des isomères des acides oléiques (acides naphènes-carboniques), ainsi que des acides gras. Comme la quantité de ces acides, varie aussi la teneur des pétroles en substances bitumineuses, qui doivent être regardées comme des produits d'oxydation. Enfin, tous les pétroles renferment du soufre, qui, d'après les recherches de MABERY et SMITH, serait engagé dans des combinaisons de la formule $(C^nH^{2n+1})_2S$, identiques avec les sulfures de diméthyle, de méthyléthyle, de diéthyle, etc.; quelques pétroles renferment aussi de l'azote, dans une proportion qui varierait entre 0,02 et 1,1 p. 100.

En soumettant le pétrole brut américain à la distillation fractionnée, on obtient en moyenne les produits suivants :

	POUR 100	POINT D'ÉBULLITION	POIDS SPÉCIFIQUE
Rhigolène.....	—	— 18°	0,625
Gazoline.....	1,5	— 49	0,665
Naphte.....	10	82 à 150°	0,706 à 0,742
Benzine.....	4	—	—
Kérosène.....	55	176°	0,804
Huile paraffineuse.....	19,5	300	0,85 à 0,88
Résidu et perte.....	10	—	—

ENGLER a employé dans ses expériences de distillation fractionnée des pétroles l'appareil représenté par la figure 109. A est un ballon de 6,5 cm. de diamètre, avec un col large de 1,5 cm. et long de 15 cm.; la hauteur du tube de dégagement des vapeurs au-dessus du renflement du ballon est égale à 6,5 cm. Comme réfrigérant, on emploie un tube en cuivre *b* de 1 cm. de diamètre intérieur et d'une longueur totale de 45 cm.; la burette à robinet de verre *c* renfermée dans le cylindre B, où circule un courant d'eau froide, sert pour recevoir le distillat. Les fractions peuvent avec ce dispositif être facilement séparées et pesées dans le petit ballon C, placé au-dessous de la burette. Pour chaque distillation, on prit 100 cm³ d'huile et on distilla assez rapidement pour faire passer par minute 2 à 2,5 cm³. Chaque fois que la température d'une fraction était atteinte, on éloignait la lampe, on laissait le thermomètre baisser jusqu'à 20° au moins et on chauffait de nouveau jusqu'au point de la même fraction tant qu'il passait encore des quantités sensibles de distillat. Analysés de cette façon, différents pétroles décomposés en fractions de 20 en 20° ont donné en grammes les résultats rassemblés dans le tableau de la page suivante (en bas).

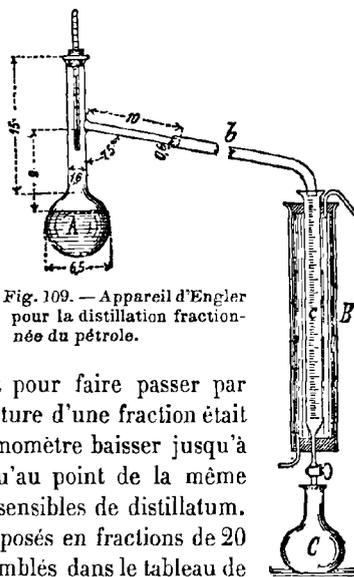


Fig. 109. — Appareil d'Engler pour la distillation fractionnée du pétrole.

Si l'on additionne les parties entrant en ébullition au-dessous de 300°, on voit que, des pétroles ordinaires, celui de Tegerensee est le plus léger (67 vol. p. 100); vient ensuite, parmi les pétroles allemands, celui de la nouvelle source (n° 213) de Péchelbroon (39 vol. p. 100); le pétrole d'Oelheimer (32 vol. p. 100) et celui de l'ancienne source (n° 146) de Péchelbroon sont à peu près également pesants. Le pétrole du puits récemment foré à Ohlungen, près Haguenua, se rapproche beaucoup de la nouvelle source de Péchelbroon.

Les différents pétroles bruts sont par conséquent des mélanges très différents d'hydrocarbures à points d'ébullition différents.

Raffinage du pétrole brut. — D'après ENGLER, 100 parties de pétrole brut renferment :

	Pensylvanie.	Galicie.	Roumanie.	Alsace.
Huiles légères.....	10 à 20	3 à 6	4	—
Huile d'éclairage...	60 à 75	55 à 65	60 à 70	35 à 40
Résidus.....	5 à 10	30 à 40	25 à 35	55 à 60

Raffinage du pétrole brut à Bakou. — Dans les grandes raffineries de Bakou, on ne trouve, d'après ENGLER, que les trois formes suivantes de chaudières : 1° La *chaudière en tôle verticale*, de forme cylindrique, à peu près aussi haute que large, avec fond bombé supérieurement et chapiteau ordinaire, conduisant au réfrigérant; la chaudière étant remplie aux trois quarts ou aux quatre cinquièmes renferme 80 à 100 quintaux. Chauffage avec résidus de naphte.

2° La *chaudière-wagon* (A, fig. 110 et 111) a la forme d'une caisse en tôle rivée,

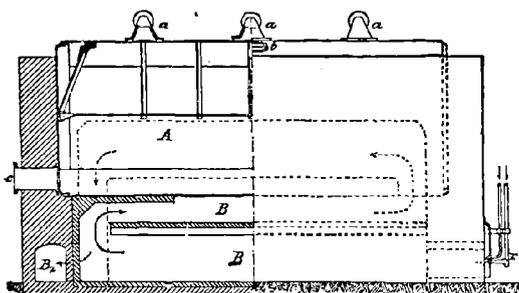


Fig. 110. — Chaudière-wagon pour la distillation du pétrole brut à Bakou.

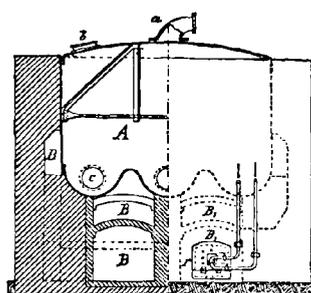


Fig. 111. — Chaudière-wagon; coupe transversale.

longue de 7 m., large de 4 m. et haute de 3 m. (du point le plus bas jusqu'au chapiteau); son fond présente suivant la largeur trois ondulations, son couvercle est bombé supérieurement et elle est munie de trois chapiteaux *a*, qui conduisent les vapeurs aux réfrigérants; *b* est un trou d'homme; *c* trois ouvertures pour l'écoulement des résidus. B et B₁ sont les carneaux pour les gaz de la combustion. Deux

PÉTROLE BRUT DE	POIDS SPÉCIFIQUE à 17°	COMMENCEMENT de l'ébullition	TEMPÉRATURES													
			Jusqu'à 130°	130-150°	150-170°	170-190°	190-210°	210-230°	230-250°	250-270°	270-290°	290-300°	Jusqu'à 150° (ESSENCES)	150-300° (HUILES À BRULER)	AU-DESSUS de 300° (résidus)	
Péchelbronn (Alsace) I, puits 146.	0,906	155					0,9	1,4	3,2	4,4	4,9	5,4	4,6	—	24,8	—
Péchelbronn II, puits 213.....	0,885	98	4,3	2,8	3	3,2	2,9	2,9	2,4	3,6	3,7	2,6	7,1	24,3	—	—
Oelheim (Hanovre).	0,899	170	—	—	—	3,2	2,6	4,8	3,4	4,3	4,3	1,8	—	24,4	—	—
Tegnernsee	0,815	55	11,7	6,1	4,8	4,2	3,7	4,3	4,5	5,1	4,7	2,9	17,8	34,4	—	—
Pensylvanie I.....	0,8175	82	10	4,6	4	4	4,1	4,5	3,8	5	4,0	1,7	14,6	31,1	—	—
Pensylvanie II....	0,8010	74	16,8	4,7	3,2	3,3	4,8	4,3	4,2	3	3,9	2,5	21,5	29,2	—	—
Galicie (Sloboda)..	0,8235	90	11,3	7,6	7,6	5,2	5,3	5,6	5,5	5,6	2,8	0,45	18,9	38,05	—	—
Bakou (Bibi-Eybot).	0,8590	91	11	5,7	4,9	5,1	4,1	4,2	4,2	4,7	3,1	0,9	16,7	31,2	—	—
Bakou (Balekhani-Sabuntichi).....	0,810	105	2,7	3,4	4,3	4	4,3	4,1	5,6	4,1	4,6	1,6	6,1	32,6	—	—

brûleurs à résidus r (voy. p. 151) servent pour le chauffage; la flamme qui s'en échappe parcourt les carnaux suivant la direction des flèches (fig. 110) et s'échappe finalement, par B_2 , dans la cheminée. On aide la distillation en injectant de la vapeur en tension. — Avec une pareille chaudière de 350 hectolitres environ de capacité et chargée de 300 quintaux d'huile brute, on peut en vingt-quatre heures effectuer deux distillations et demie, par conséquent distiller 700 à 800 quintaux de naphte brut, ce qui correspond à une production journalière approximative de 200 à 250 quintaux de kérosine.

3° La troisième sorte de chaudière — la *chaudière cylindrique* — présente la forme d'un cylindre (fig. 112 et 113). Elle est en tôle de 10 mm. d'épaisseur; sa longueur varie entre 5 et 6 m., son diamètre entre 2 et 3 m.; les plus petites, remplies aux trois quarts ou aux quatre cinquièmes, contiennent environ 150 quintaux

(= 1000 pouds), les plus grandes 270 quintaux. La chaudière A repose à ses deux extrémités sur des barres de fer fixées dans la maçonnerie et elle est en outre maintenue par une série d'oreilles rivées sur ses parois et également prises dans la maçonnerie. Afin d'empêcher le débordement du liquide, la chaudière est

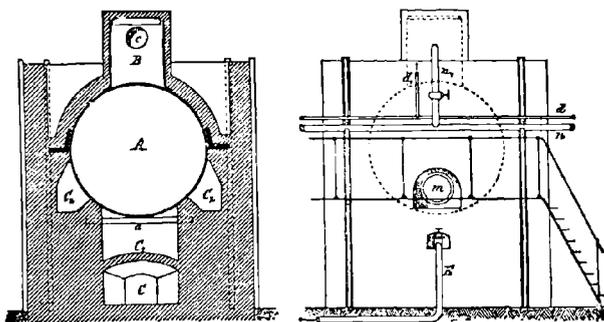


Fig. 112 et 113. — Chaudière cylindrique pour la distillation du pétrole brut à Bakou.

surmontée d'un dôme B, duquel les vapeurs d'huile se dégagent, par l'orifice c , dans un tube en fer de même diamètre, par lequel elles sont ensuite conduites au réfrigérant. Le brûleur à résidus est introduit par C, sa flamme passe d'abord sous la voûte, ensuite sur celle-ci et arrive en C_1 , puis suivant une direction opposée elle passe immédiatement sous la chaudière et, arrivée en avant de celle-ci, elle se divise pour suivre de chaque côté de la chaudière la direction primitive et se rendre par C_2 dans un canal commun et dans la cheminée. Si on laisse arriver la flamme immédiatement au-dessous de la chaudière, c'est-à-dire sans protéger celle-ci par une voûte, le brûleur doit se trouver à 1,75 m. au moins au-dessous de la chaudière, à cause de la haute température développée par les résidus. Dans la plupart des raffineries, il y a toujours un grand nombre de chaudières distillatoires établies les unes à côté des autres et derrière lesquelles se trouve un tuyau commun n , portant vis-à-vis de chaque chaudière un embranchement n_1 servant à introduire dans celle-ci le naphte à distiller; il y a en outre, à côté de n , un tube à vapeur d , avec un embranchement d' , permettant d'injecter dans la chaudière de la vapeur en tension. E est un tube adapté dans le point le plus bas de la chaudière et par lequel on écoule les résidus. Le trou d'homme m sert pour le nettoyage.

Les réfrigérants employés pour la distillation de la kérosine sont des réfrigérants à eau; dans la plupart des fabriques, ils sont établis derrière les chaudières, et, à l'aide de tubes en fer, ils communiquent immédiatement avec les chapiteaux des chaudières ou par l'intermédiaire d'un ou deux déflegmateurs.

Parmi les autres appareils distillatoires nous devons mentionner la chaudière tubulaire de POPELKA. Dans la partie inférieure de cette chaudière, qui présente une forme elliptique, est établi un tube de chauffage *a* (fig. 114 et 115) soudé d'un bout à l'autre, à l'extrémité duquel se trouve soudé un tube ondulé *b* et qui est soudé lui-même en avant et en arrière à des plaques munies d'ouvertures correspondant au diamètre des tubes, plaques qui sont rivées sur la chaudière. L'intercalation de ce fragment de tube ondulé a pour but de permettre la dilatation du tube de chauffage. Pour la même raison les fonds *g, g* de la chaudière sont plats. On obtient ainsi un premier carneau dans lequel il ne se trouve ni rivets, ni couture. Le deuxième carneau *c* longe les parois latérales de la chaudière et, également ici, les gaz du foyer ne rencontrent, avec une longueur de chaudière allant jusqu'à 7 m., à l'exception de

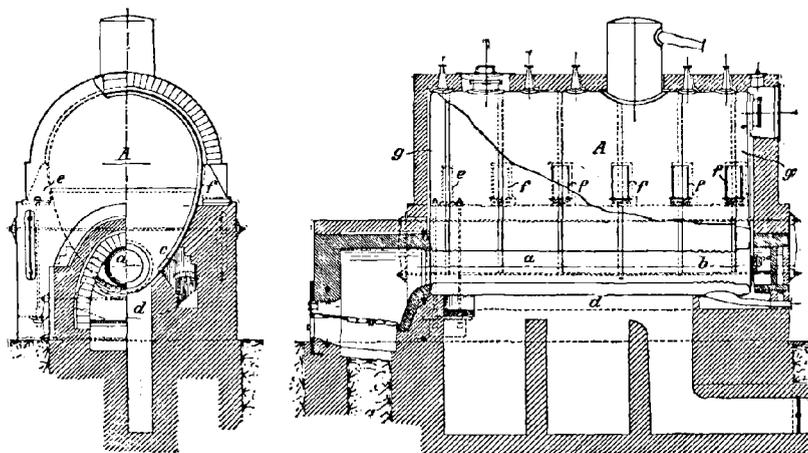


Fig. 114 et 115. — Chaudière tubulaire de Popelka pour la distillation du pétrole brut; coupe transversale et coupe longitudinale.

quelques rivets de fond, ni couture transversale, ni rivets. La même chose a lieu pour le troisième carneau *d*, qui se trouve au-dessous de la chaudière. Par suite du bouillonnement continu du pétrole brut au-dessus du tube de chauffage et de la forme convexe de ce dernier, le coke qui se sépare doit se rassembler sur le point le plus bas de la chaudière, où la tôle, qui se trouve dans le troisième carneau, ne peut pas brûler. Afin de permettre la libre dilatation de la chaudière, et cependant préserver le foyer des effets destructeurs, la première paire de pattes *e* près du foyer est fixée immobile dans la maçonnerie, tandis que les autres reposent sur des appuis mobiles.

Chauffage par les résidus. — Le bois et le charbon faisant presque complètement défaut dans les environs de Bakou, on a pensé, dès le début, dans les raffineries de cette contrée, à employer comme combustible les abondants résidus (55 à 60 p. 100) à point d'ébullition élevé que donne la distillation, résidus auxquels les ouvriers tartares donnent le nom de *massud* et les russes celui d'*astatki*. On emploie pour la distillation de 100 parties de naphthe brut pour kérosine 3 à 4 parties de résidus.

Le brûleur à résidus, appelé *forsunka* dans le pays, est employé sous les formes les plus différentes. Dans tous les appareils, les résidus sont pulvérisés par de la vapeur d'eau en tension et ensuite brûlés. La pulvérisation par l'air n'a pas été

adoptée; l'air pénétrant librement suffit pour la combustion complète et on peut ainsi obtenir des flammes avec une température à laquelle la fonte entrerait en fusion. Pour cette raison, le fond des chaudières, les tubes de chauffage, etc., doivent être préservés du contact immédiat de la flamme des brûleurs. Les figures 116 et 117 représentent un brûleur très employé à Bakou; il se compose d'un tube en fer D de 26 mm. de diamètre intérieur, aplati à son extrémité antérieure, de façon qu'il ne reste plus qu'une fente de 1/2 à 1 mm. environ, par laquelle peut être poussée la vapeur d'eau amenée dans ce tube. Les résidus arrivent par le tube N, et l'huile épaisse qui s'en écoule se répand en A, puis vient sortir au-dessus de l'orifice d'échappement de la vapeur et, après avoir été pulvérisée par celle-ci, elle est brûlée. Les figures 110 et 111 montrent comment ce brûleur est disposé sous une

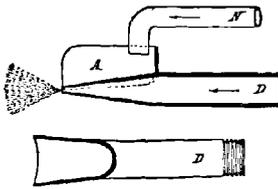


Fig. 116 et 117. — Brûleur pour résidus de pétrole.

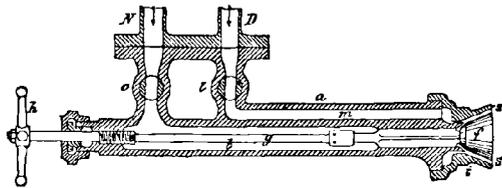


Fig. 118. — Brûleur pour résidus de pétrole, système Brand.

chaudière à distillation. A l'aide des robinets qui se trouvent sur le prolongement des tubes N et D, on règle convenablement l'afflux de la vapeur et des résidus.

Un deuxième brûleur (système BRAND) fréquemment employé, est représenté par la figure 118. La pièce en laiton coulé *a* est traversée par les deux canaux *b* et *m*; par *b* arrivent les résidus introduits par N, par *m* la vapeur d'eau injectée par D. Les résidus s'échappent par une fente annulaire, dont on peut régler l'ouverture, à l'aide du cône *f*, que l'on fait mouvoir au moyen de la tige *g* et de la poignée *h*, tandis que la vapeur se dégage par une autre fente entourant la première. Les résidus et la vapeur se mélangent entre le cône *f* et la pièce *i*, et ils s'échappent par *s* sous forme d'un faisceau conique que l'on enflamme. L'afflux de la vapeur et des résidus n'est pas réglé à l'aide des robinets *o* et *l*, qui sont complètement ouverts pendant que le brûleur fonctionne, mais en faisant varier la position du cône *f*. Le chauffage au moyen des brûleurs offre les avantages suivants : les brûleurs produisent une très haute température, l'approvisionnement de combustible n'exige qu'un petit espace et il en est de même pour le foyer ; le maniement et le réglage sont faciles, enfin la combustion a lieu sans fumée.

On emploie, pour la *distillation intermittente*, dans les petites usines les chaudières verticales décrites précédemment, dans les grandes raffineries aussi bien ces dernières que les chaudières-wagons, mais depuis quelque temps les chaudières cylindriques sont devenues d'un usage presque général. Dans toutes les petites usines, le naphte est amené immédiatement du réservoir en tôle dans la chaudière distillatoire, le brûleur est allumé et la distillation ainsi mise en train est continuée tant qu'il passe de l'huile d'éclairage.

Toute grande raffinerie possède un ou plusieurs réservoirs établis à l'air libre, dans lesquels le naphte doit toujours être abandonné au repos pendant quelques jours avant la distillation, afin que le dépôt du sable, de l'eau, etc., puisse s'effectuer complète-

ment. Ces réservoirs sont placés assez haut pour que le naphte s'écoule de lui-même dans l'appareil distillatoire par une conduite adaptée à leur fond, ou bien le naphte est élevé au moyen de pompes adaptées sur le trajet de la conduite. En outre, dans les usines bien installées, le liquide ne coule pas immédiatement dans la chaudière distillatoire, mais il est préalablement réchauffé à 80-130°, à l'aide des résidus très chauds provenant des distillations précédentes. A cet effet, on fait passer le naphte brut dans des tubes qui se trouvent dans de grands réservoirs contenant les résidus, ou bien, au contraire, les résidus sortant de la chaudière distillatoire traversent, avant de se rendre aux réservoirs où ils sont emmagasinés, des tubes en fer établis dans de grandes caisses en tôle, dans lesquelles se trouve le naphte brut à distiller. Ce réchauffage procure une économie de combustible et il préserve la chaudière d'un refroidissement trop subit, lorsque, l'opération étant terminée, elle est chargée à nouveau. La chaudière distillatoire est remplie de naphte brut froid ou réchauffé aux trois quarts ou aux quatre cinquièmes de sa capacité réelle. On allume le brûleur pendant le chargement et on ne l'éteint que lorsque les dernières portions de kérosine sont passées. La vapeur en tension généralement employée pour la distillation de la kérosine est introduite peu de temps après qu'on a commencé à chauffer ou seulement plus tard, et ordinairement elle est injectée dans le naphte au moyen d'un tube criblé de trous et qui s'étend dans toute la longueur de la chaudière. Les vapeurs qui se dégagent de celle-ci passent immédiatement dans le réfrigérant, ou d'abord, comme on l'a déjà dit, dans les séparateurs, où sont retenues les parties lourdes. Pendant que l'huile s'écoule, on essaie continuellement son poids spécifique, et suivant ce dernier on dirige le produit dans des gouttières qui conduisent aux réservoirs à benzines ou à kérosines. Rarement pour les benzines, mais généralement pour les kérosines, on partage encore le produit en différentes sous-fractions, par le mélange desquelles, dans des proportions déterminées, on obtient les différentes marques commerciales; les sortes plus fines ne se composant que des fractions moyennes des produits dits de cœur, les moindres des premières et des dernières fractions, les produits de cœur en étant exclus, et les moyennes étant obtenues en mélangeant entre elles les fractions les plus différentes.

Les résidus, qui ont une température de plus de 300°, sont écoulés par une sou-pape dans des réservoirs en maçonnerie bien cimentée, où ils arrivent directement ou après que l'on a utilisé leur chaleur pour réchauffer le naphte brut. Afin que la chaudière vide se refroidisse, on la laisse ouverte pendant quelque temps, puis on la remplit à nouveau. En vingt-quatre heures, on peut effectuer en moyenne deux et demie ou tout au plus trois distillations. La quantité d'huile brute chargée à chaque distillation s'élève pour les chaudières verticales (dans les grandes fabriques) à 80-100 quintaux, pour les chaudières-wagons à 300-400 quintaux et pour les chaudières cylindriques à 170-270 quintaux; il est facile avec ces nombres de calculer le rendement journalier, en admettant que l'huile brute donne 27 à 33 p. 100 de kérosine.

La *distillation continue* a lieu dans des chaudières horizontales qui contiennent 170 à 200 quintaux de naphte; 18 de ces chaudières, établies en série l'une à côté de l'autre, forment toujours un système; le naphte à distiller coule dans la première chaudière, d'où il passe dans la deuxième et ainsi de suite, pour sortir, sous forme de résidus, de la dernière ou dix-huitième, après avoir été dépourvu des huiles légères et des huiles d'éclairage. Chaque chaudière est établie à quelques centi-

mètres plus bas que celle qui la précède. Les quatre premières chaudières sont un peu plus grandes que les 14 suivantes, elles ont un foyer comme celui des chaudières de Cornouailles et elles servent pour la distillation de la benzine, et en général des huiles légères ; c'est pour cela qu'on les nomme *chaudières à benzine*, tandis que dans les suivantes, les *chaudières à kérosine*, on distille l'huile d'éclairage. Leur forme générale correspond à celle de la chaudière représentée par les figures 112 et 113 et décrite page 149.

Épuration de la kérosine. — L'épuration *chimique*, que dans les raffineries de Bakou on a l'habitude de faire subir à la kérosine obtenue par distillation, consiste en un traitement de l'huile par l'acide sulfurique, la soude caustique et l'eau. Les appareils se composent de deux réservoirs cylindriques placés l'un au-dessus de l'autre, avec fond conique inférieurement et soupape de vidange dans le point le plus bas de celui-ci, de façon que l'on puisse faire passer commodément le contenu du réservoir supérieur dans l'inférieur et de ce dernier l'envoyer où il doit être emmagasiné. Suivant l'importance de la fabrique, un pareil réservoir contient, dans les grandes raffineries, 1000 à 2000 quintaux de kérosine. Le réservoir supérieur, qui sert pour le traitement de l'huile par l'acide sulfurique, est revêtu de plomb ; en outre, il se trouve au-dessus de lui une couronne tubulaire en plomb percée de petits trous, par lesquels on peut faire écouler l'acide sulfurique ; il y a de plus une croix rotative pour l'eau, analogue à la roue de SEGNER ; et enfin, comme tout le dispositif se trouve à l'air libre, chaque réservoir est muni d'un toit en tôle, qui repose immédiatement sur le réservoir, ou mieux, est établi à 50 cm. ou 1 m. au-dessus de lui. Afin de mettre à l'abri des vapeurs qui se dégagent pendant l'épuration chimique, l'intervalle entre le réservoir et le couvercle est aussi fermé avec des carreaux de verre et il y a dans le couvercle des soupapes qui sont ouvertes pendant l'opération. Le mélange de l'huile avec les agents chimiques a lieu au moyen d'air envoyé par une pompe foulante dans un tube vertical en plomb ou en fer plongeant jusqu'au point le plus bas du fond du réservoir et qui se termine inférieurement par plusieurs branches rayonnées ou, comme c'est le cas le plus fréquent, qui est simplement coupé droit.

L'épuration commence par l'*acidification de l'huile* par mélange intime de celle-ci avec de l'acide sulfurique concentré à 92 p. 100 au moins d'hydrate. La quantité d'acide sulfurique est variable et on doit la prendre d'autant plus grande que l'huile a été distillée plus rapidement. La quantité la plus faible qui ait été employée était égale à 0,6 p. 100 du poids de l'huile ; dans les opérations bien conduites, elle n'a pas été au-dessus de 0,9 p. 100, et elle n'a dépassé 1 p. 100 qu'exceptionnellement.

L'acide sulfurique s'écoule lentement de la couronne tubulaire pendant que l'huile est agitée par l'air injecté ; cela fait, on mélange encore pendant une heure et demie à deux heures, ce qui produit l'échauffement de l'huile, accompagné d'un dégagement d'acide sulfureux. On laisse reposer, on évacue par un tube particulier l'acide sulfurique qui s'est rassemblé au fond, afin de l'utiliser pour une opération suivante, et on mélange la kérosine une seconde fois avec de nouvel acide. Par conséquent, le même acide sulfurique est employé 2 fois et la kérosine est lavée 2 fois avec de l'acide. La deuxième acidification est suivie d'un lavage à l'eau froide, dans lequel celle-ci n'est que projetée à l'aide de la croix rotative et non mélangée avec l'huile, parce que la séparation exigerait trop de temps.

Après un repos d'une heure, on fait écouler le liquide en le recevant dans le réservoir inférieur, pour le soumettre au traitement par la *lessive de soude*. Il convient pour cette opération d'employer d'abord une lessive forte (à 1,28-1,35 de densité), puis une lessive plus faible, afin de faciliter la clarification, c'est-à-dire de procéder à deux lixiviations successives. La quantité de lessive de soude à employer dépend de la teneur en acide; si l'acidification a été bien faite, on ne doit pas employer plus de 0,3 p. 100 de lessive alcaline. Il y en a qui vont jusqu'à réaction exactement neutre au papier de tournesol. Après le traitement par la soude, il ne faut plus laver avec de l'eau, parce que la petite quantité de savon de soude dissous se décomposerait et occasionnerait un trouble difficile à faire disparaître.

L'appareil *mélangeur* recommandé par la BADISCHE ANILIN-UND SODAFABRIK se compose du cylindre D^3 (fig. 119), dans lequel débouchent deux buses coniques

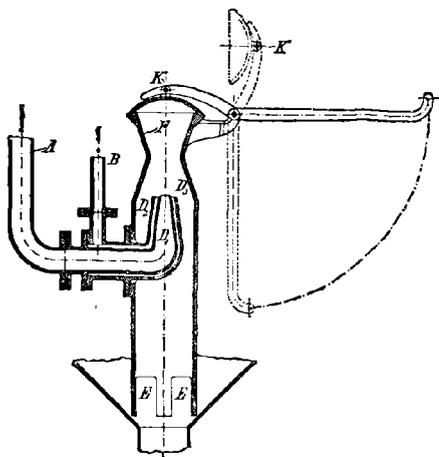


Fig. 119. — Appareil mélangeur pour l'épuration de la kérosine.

D_1 et D_2 placées l'une dans l'autre. Dans la buse intérieure D_1 , de l'air, un gaz ou un liquide comprimés, sont introduits par le tube A, tandis que dans l'intervalle entre les buses D_1 et D_2 , l'acide à pulvériser est amené par le tube B. Au-dessus des orifices des buses, le cylindre D_3 présente un rétrécissement conique et au-dessus de ce dernier il s'élargit en formant un entonnoir F, qui peut être fermé par la soupape K. L'extrémité inférieure de D_3 est pourvue de fentes E, afin de laisser pénétrer le liquide à purifier.

L'appareil est placé dans le point le plus bas d'une chaudière remplie d'huile brute ou des produits de la distillation de celle-ci, le cylindre D_3 s'emplit d'huile,

et l'on met l'appareil en activité en refoulant par A sous pression, et par conséquent par la buse intérieure D_1 , de l'air ou du gaz. La soupape K étant ouverte, le jet ainsi produit donne lieu à un vif mouvement ascendant de l'huile dans l'appareil, de E vers F. Le distillatum à purifier monte donc au centre de l'appareil agitateur et retombe ensuite dans le point le plus bas, où en E il est aspiré dans l'appareil et rentre ensuite de nouveau dans le mouvement circulaire. L'acide sulfurique fumant est amené par la conduite B. Au moment où il arrive entre les surfaces de contact du courant d'air ou du gaz venant de D_1 et du courant d'huile qui existe en D_3 , courants de vitesse différente, il est entraîné, finement divisé entre ces surfaces et mélangé dans cet état de pulvérisation à l'huile, qui monte dans l'appareil. Lorsque la pulvérisation est terminée, on ferme la soupape et par A on laisse pénétrer dans l'appareil une quantité d'air comprimé suffisante pour que en s'échappant par F, il se produise dans l'huile un mouvement de bouillonnement. On arrive de cette façon à obtenir une prompt agglomération des fines particules des résines sulfuriques et ensuite leur dépôt rapide, lorsqu'on a supprimé l'agitation par l'air. Dans la période de clarification, on ferme la soupape A, afin d'empêcher les combinaisons rési-

neuses de pénétrer dans l'appareil et dans les buses. L'appareil est disposé de façon que les résines sulfuriques qui se séparent de l'huile s'en écoulent partout.

Avec l'acide sulfurique fumant, on consomme $1/4$ à $1/3$ d'acide de moins que lorsqu'on se sert d'acide ordinaire. La teneur en anhydride la plus convenable de l'acide fumant qui doit être employé oscille pour la benzine entre 20 et 60 p. 100, pour le pétrole entre 10 et 20 p. 100, pour l'huile de graissage entre 5 et 20 p. 100, pour la *vaseline* entre 20 et 30 p. 100.

Les résines acides (produits de sulfuration) qui peuvent n'avoir pas été séparées par l'acide fumant et peuvent par suite altérer encore la pureté de l'huile sont faciles à éliminer; il suffit, après avoir évacué les résines ordinaires, de traiter le mélange impur avec une petite quantité d'acide sulfurique ordinaire et ensuite de laver avec de l'eau et des alcalis.

Avec ce procédé, on obtient de meilleurs résultats que lorsqu'on se sert d'acide sulfurique concentré ordinaire ou d'acide fumant sans avoir recours à cet appareil. L'huile raffinée est surtout beaucoup plus limpide que celle que l'on obtient avec les deux derniers procédés. Ensuite, le produit raffiné exposé pendant longtemps à la lumière devient toujours plus clair, tandis que la plupart des distillatums purifiés par l'acide sulfurique concentré ordinaire ne blanchissent que peu au début, mais ils se colorent bientôt et deviennent jaunes. Enfin, dans l'épuration avec l'acide fumant d'après la présente méthode, la perte en huile est beaucoup moindre qu'avec les procédés de raffinage usités jusqu'ici.

Un *pétrole de Galicie distillé sous pression*, d'un poids spécifique de 0,820 est, en vue de sa déshydratation, préalablement acidifié à la manière ordinaire avec 0,25 p. 100 environ d'acide sulfurique à 60° B., puis l'acide et les résines sulfuriques sont décantés. Une partie du pétrole est ensuite refoulée dans l'appareil à pulvérisation et pendant ce temps on fait couler dans ce dernier 1 p. 100 d'acide sulfurique fumant avec une teneur de 10 p. 100 en anhydride libre. L'incorporation de l'acide dans le pétrole étant terminée, on laisse entrer l'air et, lorsque la résine sulfurique s'est séparée de l'huile, on en décante la majeure partie, puis on travaille avec 0,5 à 1 p. 100 d'acide sulfurique concentré ordinaire d'après la manière précédemment décrite ou bien en agitant avec de l'air et laissant couler la quantité d'acide indiquée. Après la séparation de la résine, on peut dans le même vase ou dans un deuxième procéder au lavage à l'eau et aux alcalis.

Le *distillatum du pétrole non distillé sous pression* est déshydraté par une acidification préalable, puis, après l'élimination de l'acide, l'appareil à mélanger est mis en activité avec de l'air comprimé et 1 p. 100 d'acide sulfurique fumant avec une teneur en anhydride libre de 20 p. 100 est incorporé dans le pétrole traversant l'appareil. Après avoir fermé la soupape, on sépare l'un de l'autre les deux éléments du mélange en laissant se continuer, mais plus faiblement, l'agitation produite par l'air, et, les résines ayant été décantées, on termine l'épuration par des lavages à l'eau et aux alcalis.

Pour les huiles qui sont oxydées par l'oxygène de l'air, on peut employer pour opérer le mélange un gaz indifférent, par exemple l'acide carbonique ou de l'air désoxydé ou des gaz s'échappant de la terre (méthane, éthane, etc.).

La *benzine* déshydratée par acidification préalable est agitée spontanément si l'on se sert du pulvérisateur (appareil à mélanger) et pendant ce temps on y incorpore

0,50 à 0,25 p. 100 d'acide sulfurique fumant avec une teneur de 20 à 60 p. 100 en anhydride libre; après clarification du mélange et élimination de la résine sulfurique, la benzine est lavée aux alcalis.

D'après des indications plus récentes de la BADISCHE ANILIN-UND SODAFABRIK, l'emploi de l'acide sulfurique fumant pour le raffinage des pétroles ou des produits de leur distillation a présenté certains inconvénients; ainsi, par exemple, les huiles lourdes et les huiles distillées sous pression prenaient, après le traitement par l'acide fumant, une coloration foncée et avaient une odeur désagréable. On a trouvé que ces inconvénients étaient dus à des produits de l'action de l'acide fumant, qui peuvent être désignés brièvement sous le nom de produits de sulfuration et qui lors du traitement par l'acide sulfurique fumant restent en dissolution dans l'huile et se dédoublent, lors du lavage et de la lixiviation, en acide et corps dits résineux; ces corps dissous dans l'huile communiquent à celle-ci sa coloration foncée et une odeur désagréable. On a en outre découvert que ces produits de sulfuration peuvent être facilement éliminés; à cet effet, le distillatum, soumis à l'action de l'acide sulfurique fumant et débarrassé des résines ordinaires qui se sont séparées, est traité suivant la manière habituelle avec une petite quantité d'acide sulfurique ordinaire (contenant 75 à 100 p. 100 H^2SO^4) et ensuite lavé à l'eau et aux alcalis. Le nouveau procédé permet donc avec de petites quantités d'acide fumant et d'acide ordinaire d'obtenir des huiles raffinées avec une pureté très grande et par suite de remplacer l'épuration au moyen de l'acide sulfurique ordinaire seul par un mode de traitement meilleur et moins coûteux (traitement par l'acide sulfurique fumant, suivi d'un traitement par l'acide ordinaire).

Par exemple, 10 tonnes de *benzine brute* de Galicie (poids spécifique 0,730), préalablement déshydratée avec 25 kg. d'acide sulfurique ordinaire et traitée par 50 kg. d'acide sulfurique fumant à 60 p. 100 d'anhydride libre, sont mélangées aussi intimement que possible avec 25 kg. d'acide sulfurique concentré ordinaire (92 p. 100 H^2SO^4) et ensuite lavées à l'eau et aux alcalis, après élimination des résines sulfuriques. 50 tonnes de *pétrole de Galicie* distillé sous pression (poids spécifique 0,825), déshydraté à la manière ordinaire et intimement mélangé à l'aide d'un appareil à buses avec 500 kg. d'acide fumant à 20 p. 100, sont, après élimination des résines sulfuriques, mélangées encore intimement avec 250 kg. d'acide sulfurique concentré (94 p. 100 H^2SO^4). Après avoir extrait de cette manière du distillatum les produits de sulfuration qui étaient encore restés en dissolution et les avoir séparés sous forme de résine sulfurique, on lave à l'eau et aux alcalis.

15 tonnes d'*huile de graissage américaine* (poids spécifique 0,905), déshydratée et traitée par 450 kg. d'acide sulfurique fumant à 5 p. 100, sont mélangés par agitation au moyen d'air avec 300 kg. d'acide sulfurique à 92-96 p. 100 H^2SO^4 , et après élimination de la résine sulfurique ainsi séparée (de la dissolution dans l'acide sulfurique concentré des produits de sulfuration restés après le traitement par l'acide fumant), le raffinage est terminé par un lavage à l'eau et aux alcalis. 20 tonnes d'*huile de graissage russe* (poids spécifique 0,930), qui après déshydratation avaient été traitées par 800 kg. d'acide fumant à 5 p. 100, sont mélangées intimement avec 200 kg. d'acide sulfurique concentré, et après élimination de la solution résineuse, le raffinage est terminé comme à l'ordinaire. 10 tonnes d'*huile paraffneuse de Galicie* (distillatum obtenu sous pression, du poids spécifique

de 0,902), après avoir été traitées à l'état déshydraté par 700 kg. d'acide sulfurique fumant à 10 p. 100 et séparées des résines sulfuriques, sont intimement mélangées avec 200 kg. d'acide sulfurique (85 p. 100 H²SO⁴); la solution des corps résineux dans l'acide est séparée et le raffinage est achevé comme à l'ordinaire par lavages à l'eau et aux alcalis.

Raffinage du pétrole brut à Pêchebroon. — A *Pêchebroon*, la distillation et le fractionnement de l'huile brute ont lieu d'après la densité. On obtient les produits suivants : *a.* Huiles à traiter pour huile d'éclairage ; *b.* Huiles vertes lourdes à paraffine ; *c.* Coke très dense restant sur le fond de la chaudière, lorsqu'on n'a pas de débouchés pour le goudron ; dans le cas contraire, on obtient du goudron et moins d'huile paraffineuse.

Le traitement des huiles à brûler a lieu avec 4 p. 100 d'acide sulfurique et par lavage avec une solution de carbonate de soude cristallisé.

Vient ensuite une nouvelle distillation dans les chaudières des huiles travaillées, opération qui fournit ; *a.* Des produits d'un poids spécifique de 0,65 à 0,70 ; *b.* Des produits de 0,70 à 0,745 de densité ; *c.* Des huiles à 0,800 ; *d.* Des huiles lourdes à brûler à 0,825 de densité ; *e.* Des huiles de graissage paraffineuse lourdes ; et *f.* Des goudrons mous. Les huiles *a, b, c* et *d* sont purifiées à l'acide et à la soude et ensuite vendues. Les huiles paraffineuses lourdes vertes et rouges *b* et *c* sont envoyées dans des réservoirs en tôle qui sont refroidis. La *paraffine* cristallise, et après soutirage de l'huile, on met la masse de paraffine dans des sacs, que l'on soumet d'abord à l'action d'une presse à main, puis à celle d'une presse plus énergique et enfin à celle d'une presse hydraulique. Les produits qui s'écoulent des presses sont mélangés avec les huiles soutirées et vendus ; on traite le mélange d'huile pour *huile de graissage* et les huiles vertes sont employées pour la préparation de gaz riche. Les fabricants de bougies achètent à l'état brut les paraffines vertes et blanches. Les fractions avec 0,65-0,70 de densité qui passent en petite quantité au début de la distillation des huiles portent le nom de benzines et, sont employées à Saarbrück dans les lampes de sûreté (consommation annuelle 3000 quintaux). Les quantités qui passent ensuite sont les essences proprement dites ; puis viennent les huiles à brûler à 0,80 de densité, avec une inflammabilité supérieure à 36°. Les pétroles avec densité de 0,825 à 0,830 forment les premières quantités des huiles lourdes. — Toutes ces huiles sont incolores, avec reflet bleuâtre et sans odeur. Les huiles sont traitées pour huile de graissage avec des huiles russes et des huiles végétales. — Le goudron, résidu de cette deuxième distillation, qui reste au fond de la chaudière, est difficile à vendre. — De 100 kg. d'huile brute, on retire en tout 84 litres de produits ayant une valeur de 13 fr. 09.

Dans la *raffinerie principale*, la distillation a lieu dans des chaudières verticales en tôle avec fond en fonte, qui sont renflées extérieurement et contiennent 100 à 150 quintaux d'huile. Elles sont établies sur un foyer et munies supérieurement d'un dôme avec plusieurs tubulures, sur lesquelles sont rivés les conduits amenant l'huile à raffiner et les cols de cygne pour le dégagement des vapeurs. Celles-ci sont condensées dans des serpentins contenus dans des caisses à eau. La distillation est conduite très lentement, afin d'éviter toute décomposition et de permettre un fractionnement d'après la densité. Une opération dure, suivant la grandeur de la chaudière, 10 à 15 jours ; on maintient la température nécessaire à l'aide du foyer

et au moyen de vapeur surchauffée dans de petits tubes en fer contournés en spirale, qui se trouvent dans une chambre en maçonnerie au-dessus d'un foyer particulier. Chaque chaudière à distillation possède un appareil pour le surchauffage de la vapeur. Avec les huiles brutes on distille, jusqu'à ce que la chaudière soit vide. Après chaque opération, on enlève le coke qui s'est formé sur le fond de la chaudière; sa quantité s'élève à 2-7 p. 100 du poids de la charge. La raffinerie de Sulz a voulu purifier les huiles dans le vide, mais elle n'a pas obtenu de résultats satisfaisants. Le traitement et l'épuration des huiles ont lieu à Sulz dans de grandes cuves cylindriques avec tubes perforés sur le fond. Le mélange des huiles avec l'acide ou la soude est effectué au moyen d'air comprimé.

Raffinage du pétrole aux États-Unis. — Les indications suivantes ont été données sur le *traitement du pétrole aux États-Unis*. On pompe l'huile dans une grande cornue en acier ou en fer doux et on expulse les huiles légères en chauffant à feu nu et avec de la vapeur surchauffée. On distille d'abord le *naphte* (*naphta*), puis le *pétrole blanc* (*white oil distillate*), enfin un produit plus jaune, le *pétrole ordinaire* (*common oil distillate*). Le résidu qui reste dans la chaudière, le *goudron* (*tar*), est pompé dans une chaudière particulière (*tar still*), où l'on expulse complètement l'huile. Il passe d'abord une huile légère de peu de valeur (*light paraffine oil*) et finalement un produit ayant au contraire de la valeur (*heavy paraffine oil*). Dans la chaudière, il reste un coke, que l'on enlève lorsqu'il s'en est rassemblé une grande quantité. La plupart de ces huiles sont purifiées par une nouvelle distillation ou simplement un traitement chimique.

1. *Traitement du naphte.* — Le naphte provenant de la distillation de l'huile brute est fractionné dans une cornue particulière (*naphta still*). On recueille : la *gazoline légère* en cinq fractions, ce qui vient ensuite, le *naphte lourd*, également en cinq fractions. Dans la chaudière il reste un résidu consistant en *huile éclairante*.

a. *Gazoline légère (light gasoline distillate) :*

1 ^{re} fraction de gazoline redistillée.	Densité moyenne.	90° B. à 15°.
2° — — —	—	88
3° — — —	—	87
4° — — —	—	86
5° — — —	—	76

b. *Naphte lourd (heavy naphta distillate) :*

1 ^{re} fraction de naphte désodorisé.	Densité moyenne.	74 à 76° B. à 15°.
2° — — —	—	67,5 à 76
3° — — —	—	63
4° — — —	—	61 à 62
5° — — — redistillé.	—	68 à 63

c. *Résidu.* Il reste dans la cornue, et lorsqu'il s'en est rassemblé de grandes quantités, on le traite pour les huiles d'éclairage *water white* et *standard white*. Les produits, très volatils, préparés avec le naphte, sont employés comme dissolvants de façons très différentes. Ainsi, les *gazolines*, suivant leur qualité exprimée par leur poids spécifique, servent pour dissoudre le vernis (comme succédané de la térében-

thine), pour dissoudre la laque du Japon, le caoutchouc, pour préparer le ciment de caoutchouc, comme huile pour lampes à souder, pour l'extraction de l'huile de toutes sortes de semences oléagineuses.

2. *Traitement du pétrole blanc (white oil distillate)*. — Cette huile est le produit le plus important de la fabrication, c'est le point de départ de la préparation des différentes huiles d'éclairage (*illuminating oils*). Suivant que l'on veut produire une huile plus ou moins inflammable, on ajoute, lors de la distillation du naphle brut, plus ou moins des hydrocarbures légers possédant un point d'ébullition élevé et avec cela un point d'inflammation également élevé. La table suivante montre quelle quantité pour cent de telle ou telle qualité d'huile éclairante avec tel ou tel point d'inflammation on peut retirer de l'huile brute :

DÉSIGNATION DES HUILES	POINT D'INFLAMMATION Degrés Fahrenheit.	RENDEMENTS P. 100 rapportés à l'huile brute.
Standard white.....	110 (43° C)	10
Standard white.....	120	15
Standard white.....	150	29
Water white.....	110	3
Water white.....	120	3
Water white.....	150	12
Head-Light.....	175	2
Mineral seal.....	300	1

Les huiles d'éclairage les plus usitées sont :

	Points d'inflammation.			
	110	120	130	140° Fahrenheit.
Standard white.....	110	120	130	140°
Water white.....	110	120	130	140° —

Indépendamment de ces huiles, on en rencontre encore un certain nombre sur le marché. On a toujours affaire à des hydrocarbures à point d'ébullition plus ou moins élevé. Les huiles d'éclairage sont brûlées notamment dans l'ouest de l'Europe, tandis que l'Amérique elle-même n'en consomme que peu.

3. *Traitement du pétrole ordinaire (common oil distillate)*. — Il est distillé de nouveau et donne alors du pétrole blanc et une huile paraffineuse légère. Le premier donne de l'huile d'éclairage à point d'inflammation élevé, la seconde sert pour le chauffage.

4. *Huile paraffineuse légère (light paraffine oil)*. — Elle est brûlée sous les chaudières à vapeur.

5. *Traitement de l'huile paraffineuse lourde (heavy distillate)*. — L'huile paraffineuse lourde est la matière de la préparation des huiles de graissage et de la paraffine; afin de séparer la paraffine, l'huile acidifiée par l'acide sulfurique et lessivée est exposée pendant longtemps à une basse température.

Pour désulfurer le pétrole, HEUSLER a recommandé le chlorure d'aluminium (1895), mais l'emploi de ce chlorure n'a pas donné de bons résultats. SOMMER (1896) indique le sulfate de cuivre. On recommande, surtout pour l'huile dite de Lima,

l'acide azoteux (1895), mais le procédé de FRASCH (1894), basé sur l'emploi de sels métalliques, est bien préférable.

Le rendement que fournit la distillation de pétrole en les différents produits varie beaucoup avec la manière dont on travaille. Plus on prend de benzine et d'huiles lourdes pour la préparation de l'huile à brûler proprement dite, bouillant de 150 à 290°, plus on obtient de cette dernière, mais plus aussi sa qualité est moindre, et inversement. C'est pour cela que les indications relatives au rendement des différentes raffineries ne présentent aucune concordance. Les chiffres suivants sont les moyennes des résultats obtenus à Bakou :

Benzine (avec gazoline).....	5	à	7	p. 100.
Kérosine I (huile à brûler).....	27		33	—
Kérosine II (huile solaire).....	5		8	—
Résidus.....	50		60	—

En général, il faut 3,5 parties de naphte brut pour obtenir une partie de kérosine. Plus on distille rapidement, plus la kérosine obtenue est mauvaise. Les *points d'ébullition* sont à peu près les suivants : pour la benzine, jusqu'à 150°; pour la kérosine I, 150 à 270°; pour la kérosine II, 270 à 300°. A Bakou, on désigne sous le nom de *gazoline* la partie de la benzine bouillant au-dessus de 100°, par conséquent la partie lourde, qui forme environ les 2/3 de toute la fraction bouillant au-dessous de 150°. Les poids spécifiques des différentes fractions s'élèvent rapidement avec la température. Dans une distillation faite en grand, dans laquelle on recueille les différentes fractions de 5 en 5°, la portion de 50 à 55° offrait un poids spécifique de 0,658, tandis que le poids spécifique de la fraction de 150 à 155° était égal à 0,764 et celui de la fraction de 265 à 270° était de 0,8537 (déterminé à 15°). La température d'inflammation de l'huile entre 150 à 270° était égale à 30°. D'après l'indication de REDWOOD, le rendement d'après la température d'inflammation s'élève aux chiffres suivants dans les usines de la Société Caspienne :

	Poids spécifique.	Inflammation.	Rendement.
Kérosine sorte extra.....	0,815	30°	20 p. 100.
Kérosine sorte I.....	0,820	25	33 —
Kérosine sorte II.....	0,821 — 0,822	22	38 —

Avec la kérosine II on prépare, par mélange avec de la gazoline, une huile d'éclairage de peu de valeur. — Dans la raffinerie NOBEL, le rendement en kérosine avec point d'inflammation à 32° s'élève à 27 p. 100, celui en la même huile s'enflammant à 50° est égal à 23 p. 100, et les poids spécifiques s'élèvent pour la benzine à 0,754, pour la gazoline à 0,787, pour la kérosine à 0,820-0,822.

Les frais pour 1 quintal (= 100 kilogr.) d'*huile à brûler* (kérosine) sont les suivants :

3,5 quintaux de naphte brut.....	2 fr. 20
Acide sulfurique.....	0 19
Soude caustique.....	0 14
Main-d'œuvre.....	0 07
Administration.....	0 08
Réparation des chaudières.....	0 23
Amortissement 15 p. 100.....	0 30
Total.....	3 fr. 21

A l'huile à brûler il convient d'ajouter comme rendement 50 p. 100, soit 1,7 quintal environ des résidus, qui actuellement ont une valeur de 50 à 63 centimes le quintal; en outre, 6 p. 100 des résidus sont employés dans la fabrique pour le chauffage (distillation, chaudières à vapeur, etc.). La main-d'œuvre s'élève à 50 francs par homme et par mois; elle n'a par conséquent rien d'exagéré et les Tartares de la contrée qui s'occupent surtout des travaux ordinaires forment un personnel d'ouvriers très convenable et très habile. D'après RAGOSINE, il faut pour obtenir en marks la somme nécessaire pour subvenir aux *frais de premier établissement d'une raffinerie*, s'il s'agit d'une grande usine avec une production annuelle de plus de 80 000 quintaux, multiplier par 1,2 le chiffre de la production en quintaux. L'établissement d'une fabrique pour une production annuelle de 100 000 quintaux revient d'après cela à 120 000 marks (= 150 000 fr.). Les frais, abstraction faite des appareils, sont relativement peu élevés, parce que, à cause de la rareté des pluies, les chaudières, les cornues, les réservoirs, etc., sont établis à l'air libre, par conséquent sans toiture. Pour les petites fabriques, il faut multiplier par un nombre supérieur à 1,2, lequel peut aller jusqu'à 1,8.

Les résidus de la distillation de la kérosine dans les raffineries de Bakou constituent une matière tout à fait convenable pour la préparation des *huiles de graissage*. Ces résidus offrent un poids spécifique de 0,900 à 0,910, ils sont encore assez fluides et si, comparés aux résidus américains, ils ne renferment qu'une quantité extrêmement faible de *paraffine*, quantité dont l'extraction ne serait pas rémunératrice, ils fournissent cependant à la distillation une proportion notable d'huiles qui, grâce à leur grande viscosité, leur résistance au froid, etc., donnent les huiles lubrifiantes minérales, qui actuellement sont certainement les plus estimées. Seul, le naphte trouvé à Tscheleken offre une teneur en paraffine relativement grande, qui peut s'élever jusqu'à 6 p. 100, tandis que, d'après REDWOOD, la plus grande richesse en paraffine du naphte de Bakou trouvée jusqu'à présent n'a pas dépassé 0,25 p. 100.

Préparation de l'huile minérale de graissage. — VEITH recommande pour la préparation de l'huile minérale de graissage un surchauffeur de vapeur, dans lequel un tube en fer forgé est recouvert de fonte; l'enveloppe extérieure en fonte n'est que difficilement perforée par le feu, c'est tout au plus s'il peut s'y produire des fissures, mais comme elle est coulée sur le tube en fer, elle est soutenue par ce dernier, qui de son côté, n'étant pas touché par la flamme, ne peut pas brûler. La vapeur surchauffée pénètre dans la chaudière et en sort par un tuyau bifurqué. Les trous dont le tuyau est pourvu doivent être disposés de façon qu'une portion de la vapeur qui en sort soit forcée de toucher le fond de la chaudière, afin d'empêcher l'huile d'y brûler et d'expulser les derniers restes lourds, pendant qu'une autre portion s'échappe partie latéralement, partie vers le haut de la chaudière. La température de la vapeur surchauffée est entre 220 et 270°. Le refroidissement offre une grande importance pour l'obtention d'huiles de bonne qualité, car malgré l'emploi de chaudières horizontales et de forme ovale, comme cela a lieu depuis quelque temps (afin de réduire autant que possible la hauteur du liquide), malgré le surchauffage suffisant et convenable de la vapeur, les huiles laissaient encore à désirer.

VEITH emploie une chaudière A (fig. 120) avec un chapiteau B et un tube CC,

qui a d'abord un diamètre de 40 cm., puis va en se rétrécissant et prend ensuite la forme d'un serpentín en pente. Dans les points 1, 2 et 3 se trouve la sortie des huiles liquéfiées qui coulent dans les trois récipients D et de là dans les réservoirs. Le serpentín réfrigérant E est pour les produits les plus légers; F est le tuyau de vidange des résidus qui ne sont pas distillables; *a* et *b* sont les ajutages auxquels s'adaptent le tuyau de vapeur et la conduite pour l'huile, *c* est le trou d'homme. Lorsque le résidu de l'huile brute, duquel l'huile est extraite, est suffisamment réchauffé (ordinairement à 120-130°), on fait arriver la vapeur surchauffée. Le surchauffeur est chauffé quelques heures avant la mise en marche et la vapeur y est introduite. Lorsque la vapeur perd sa couleur gris blanc et est bleue et transparente au robinet d'épreuve, elle est suffisamment surchauffée pour pénétrer dans la chaudière. Avec l'introduction graduelle de la vapeur commence la distillation; les

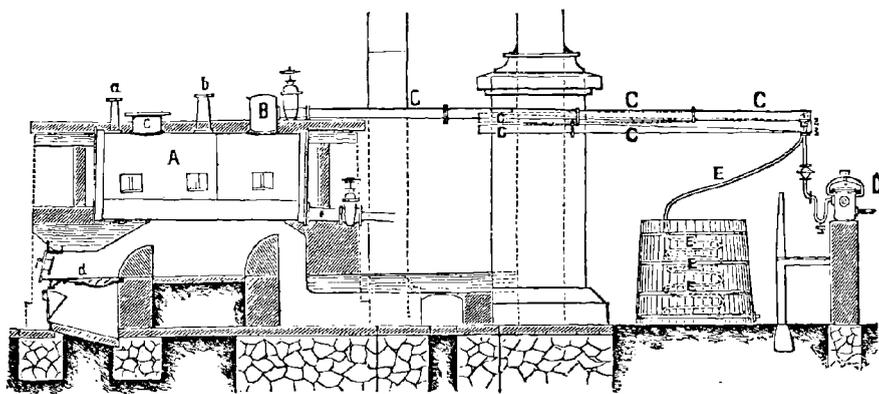


Fig. 120. — Appareil de Veith pour la préparation des huiles de graissage.

vapeurs d'huile pénètrent dans le serpentín CC, refroidi par l'air. Au début, les huiles légères se liquéfient au niveau de la première issue; au bout d'une demi-heure à une heure, les produits de condensation apparaissent aux différentes issues, de telle sorte que maintenant cette séparation naturelle des huiles peut être maintenue exactement jusqu'à la fin de la distillation. La différence des poids spécifiques des différentes fractions va jusqu'à 15/1000° entre deux fractions consécutives. Avec ce refroidissement, les huiles sont à la première sortie presque complètement exemptes d'eau et il en est de même aux issues suivantes, tandis que l'eau ne se condense en grande quantité qu'avec les huiles les plus légères et qu'à l'extrémité du serpentín il ne sort que de la vapeur d'eau pure.

*Dans la distillation d'huiles minérales et de leurs résidus à l'aide de vapeur d'eau surchauffée, en vue de l'obtention d'huile de graissage, il arrive souvent, d'après PIETSCH, que le vide produit dans le réfrigérant *e* à *e*₂ (fig. 121) par l'injection d'eau rend l'action de cette dernière trop énergique et par suite de cela le distillatum est projeté par saccades hors du serpentín réfrigérant. Pour remédier à cet inconvénient, on dispose devant l'extrémité du tube *h* ou la pomme *k*, sur le tube *e*₂ une soupape d'air *n*, dont l'action est réglée par un ressort à boudin.*

Usages du pétrole. — Le *pétrole raffiné* est surtout employé pour l'éclairage

dans des lampes (voy. p. 190). Comme dans les lampes à pétrole la température de l'huile peut s'élever jusqu'à 40°, il n'y a pas d'huile d'éclairage tout à fait exempte de danger, si elle dégage des vapeurs combustibles au-dessous de 40°.

L'essai du pétrole destiné à l'éclairage est maintenant effectué à l'aide de l'appareil perfectionné d'ABEL. L'huile essayée avec cet appareil ne doit pas donner de vapeurs inflammables au-dessous de 21°. On peut aussi se servir de l'appareil de SALLERON et URBAIN, mais celui d'ABEL donne des résultats plus précis¹.

Les produits plus légers du pétrole, *gazole*, *naphte*, *ligroïne*, sont souvent employés pour l'éclairage; ils sont alors brûlés dans des lampes particulières, ou bien

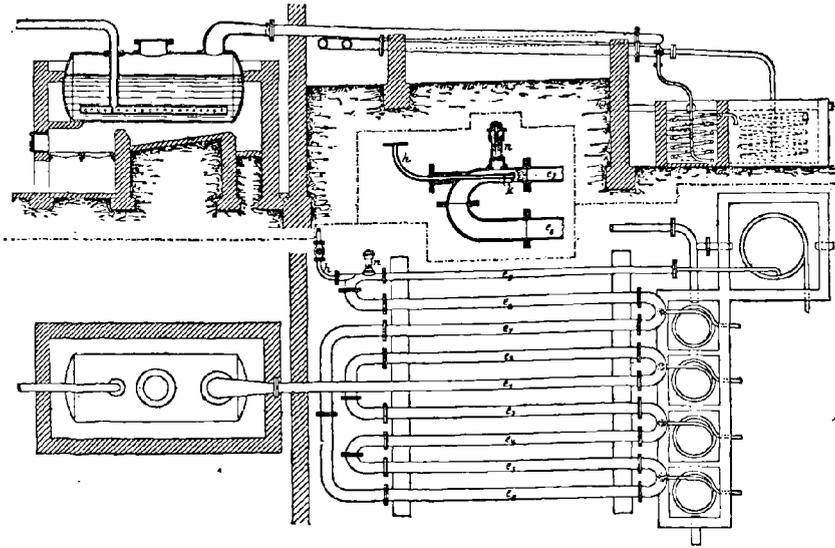


Fig. 121. — Appareil de Pietsch pour la distillation des huiles minérales et de leurs résidus par la vapeur d'eau surchauffée.

on s'en sert pour saturer de matières éclairantes l'air atmosphérique ou l'hydrogène (p. 131).

Pour obtenir du *gaz d'éclairage*, on distille le pétrole brut dans des cornues, mais le plus souvent on se sert dans ce but des huiles lourdes qui sont moins convenables pour d'autres usages et des résidus provenant de la rectification (p. 127). Le pétrole est en outre employé pour le *chauffage* dans les fourneaux à pétrole que l'on connaît; on s'en sert aussi pour le chauffage des chaudières à vapeur, etc. (voy. p. 79).

Le *cymogène* condensé par compression et qui bout à 0° sert pour la préparation de la glace artificielle; le *rhigolène* ou *rhyolane* bouillant à 18° est employé comme anesthésique, le *naphte* (*éther de pétrole*, *canadol*) pour l'extraction des graisses et des huiles grasses, la *benzine* pour enlever les peintures et les vernis sur les vêtements.

1. Voy. F. MIROX, *Les huiles minérales*, p. 185. MASSON et C^{ie}.

CHANDLER distingue :

Poids spécifique.	Point d'ébullition.	
0,65 à 0,66	40 à 70°	<i>Éther de pétrole</i> (kérosélène, rhigolène, Sherwood-oil), dissolvant pour les résines, le caoutchouc et l'huile; employé aussi pour l'anesthésie dans les opérations chirurgicales et pour la production du froid.
0,66 à 0,69	70 à 90°	<i>Gazolines</i> ou gazolènes (<i>canadol</i>), pour l'extraction des huiles des graines, etc.; pour le dégraissage de la laine et les machines à gaz d'air.
0,69 à 0,70	80 à 110°	<i>Naphte</i> ou <i>benzine</i> (eau à détacher, <i>Safety oil</i> , <i>Danforth's oil</i> ; pour falsifier le kérosène et en grande quantité pour le chauffage).
0,71 à 0,73	80 à 120°	<i>Ligroïnes</i> . Pour brûler dans les lampes à ligroïne et pour préparer du gaz d'éclairage.
0,73 à 0,75	120 à 170°	<i>Huile à dégraisser</i> . Pour nettoyer des parties de machines, etc.; comme succédané de l'essence de térébenthine, pour délayer les couleurs à l'huile, les laques, etc.

INDUSTRIES DE LA PARAFFINE ET DES HUILES MINÉRALES

Historique. — La paraffine a été isolée, mais à l'état impur, sous le nom de *graisse minérale*, en 1819, par BUCHNER du pétrole de Tegernsee. Elle a été étudiée avec plus de soin par REICHENBACH, qui en 1830 la sépara du goudron de hêtre et qui, à cause de son peu d'affinité pour les autres corps, lui donna le nom de paraffine (*parum affinis*). SELIGUE la prépara en 1832 sur une grande échelle avec les produits de la distillation de schistes bitumineux; en 1847, NOBLÉE érigea près de Hambourg une fabrique pour la distillation du Wemys-coal écossais, puis du charbon de boghead, et en 1849 une autre usine fut établie près de Bonn pour la distillation du schiste; YOUNG introduisit cette industrie en Angleterre, où elle devint très florissante. En Allemagne, la distillation du lignite a pris un grand développement à partir de 1856.

La paraffine est extraite du pétrole, de la cire minérale et des produits de la distillation du lignite et des schistes bitumineux.

1. **Extraction de la paraffine du pétrole.** — Il a déjà (p. 159) été question de l'extraction de la paraffine du pétrole (la paraffine du pétrole porte le nom de *belmontine*). Nous devons aussi mentionner la paraffine molle, appelée *vaseline*, qui est extraite d'un grand nombre de pétroles par filtration sur du noir animal, etc., et est employée pour le graissage d'objets métalliques, des robinets, pour préparer des pommades, etc.

2. **Extraction de la paraffine de la cire minérale.** — La cire minérale (ozokérite, *neft-gil*) se rencontre surtout en Galicie (Boryslaw, où on l'extrait depuis 1834), on en trouve également en Hongrie, en Moldavie, au Caucase, dans l'Amérique du Nord. Les masses extraites sont fondues et le produit brut obtenu, après dépôt des matières étrangères, est soumis à la distillation fractionnée, en vue de l'extraction de la paraffine. L'ozokérite de Boryslaw a donné :

	I	II
Benzine, 0,710 à 0,750.....	4,32	3,50
Kérosine, 0,780 à 0,820.....	25,65	27,83
Huile de graissage 0,895.....	7,64	6,95
Paraffine.....	56,54	52,27
Coke.....	2,85	4,60
Perte.....	3,00	4,82

La paraffine séparée par expression est purifiée par l'acide sulfurique. Cependant la majeure partie de la cire minérale est purifiée, sans distillation, par chauffage avec de l'acide sulfurique et traitement par une poudre décolorante (résidu de la préparation du prussiate de potasse, etc.) et employée sous le nom de *cérésine*, après avoir été ou non décolorée, notamment comme succédané de la cire d'abeilles.

3. Extraction de la paraffine par distillation du lignite. — L'extraction de la paraffine par distillation du lignite constitue une importante branche d'industrie dans la province de Saxe. Le lignite terreux employé (pyropissite), qui se distingue par une teneur élevée en hydrogène, se rencontre surtout entre Weissenfels et Zeitz, près Halle, à Eisleben et Aschersleben. Il existe également en France quelques petites usines distillant le lignite.

On emploie maintenant généralement pour la distillation du lignite des cornues verticales qui renferment un système d'anneaux coniques (fig. 122) fixés à l'axe central *c*, à l'aide des pièces *b*. C'est dans l'espace annulaire entre ces anneaux et le cylindre vertical qu'a lieu la distillation. Le lignite chargé en *A* descend dans cet espace au fur et à mesure que les résidus sont retirés en *F*, tandis que les produits de la distillation passent par les fentes qui se trouvent entre les anneaux dans l'espace intérieur et arrivent par le tube *C* dans le barillet *D* et le réfrigérant. Les

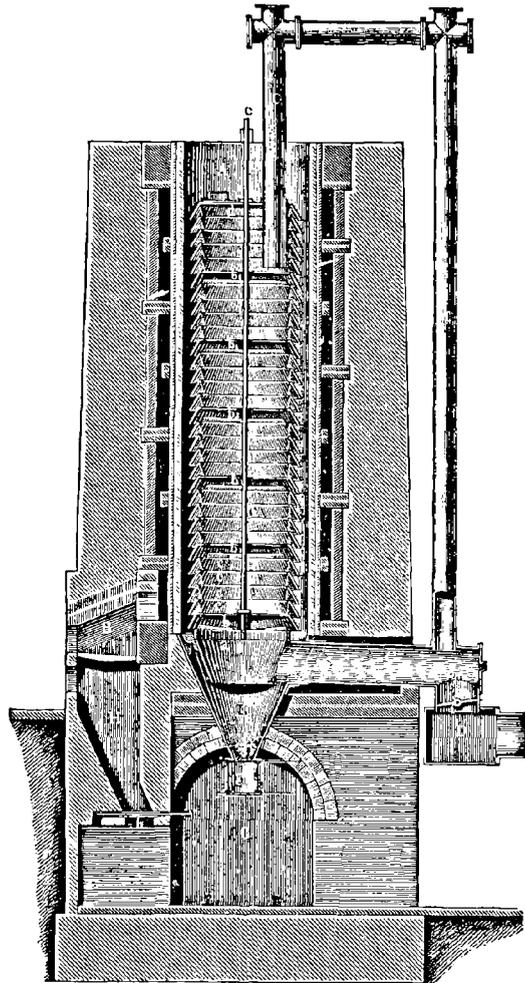


Fig. 122. — Appareil pour la distillation du lignite (Saxe).

gaz sortant du foyer B sont dirigés autour du cylindre, qu'ils contournent en suivant un trajet spiraliforme, afin de le chauffer uniformément. Les gaz de la distillation offrent la composition suivante.

Acide carbonique.....	10 à 20	p. 100.
Hydrocarbures lourds.....	1	2 —
Oxyde de carbone.....	5	15 —
Méthane.....	10	25 —
Hydrogène.....	10	30 —
Oxygène.....	1	3 —
Azote.....	10	30 —
Hydrogène sulfuré.....	1	3 —

Ils sont employés depuis quelques années avec beaucoup d'avantage pour le chauffage des cornues; on s'en sert aussi depuis peu pour actionner des *machines à gaz*. Les résidus de la distillation servent dans les petits ménages pour les cheminées de cuisine.

L'usine Concordia, près Nachterstedt, possède 32 cornues verticales ou cylindres de 8 m. de hauteur et de 1,5 m. de diamètre intérieur. Ces cylindres sont construits en briques réfractaires, à l'exception de leur extrémité supérieure qui est en fer sur une hauteur de 1 m., et ils contiennent chacun intérieurement 45 pièces coniques ou cloches en fonte superposées de façon à figurer des jalousies. Le lignite chargé par en haut tombe dans l'intervalle, large de 15 cm., qui existe entre les cloches et les parois du cylindre; là, il distille tout en descendant peu à peu vers la partie inférieure du cylindre, où il est retiré sous forme de coke et recueilli dans des wagonnets. Le coke est éteint dans des étouffoirs en tôle ondulée; il constitue un des produits principaux de la distillation du lignite. Les gaz résultant de la distillation se dégagent dans les cloches, desquelles ils sont aspirés et refoulés dans un appareil à condensation par l'air, qui est en fer et offre une surface aussi grande que possible. Le goudron condensé dans cet appareil est livré à la fabrique de paraffine, tandis que les gaz servent pour le chauffage du cylindre de distillation, de sorte que le chauffage direct par le charbon n'est nécessaire que pour le quart du cylindre. En 1894, on a distillé 536 000 hectolitres de lignite avec une dépense en charbon de 59 600 hectolitres pour le chauffage de l'appareil distillatoire et de 37 500 hectolitres pour le chauffage des chaudières, et on a préparé avec cette quantité de lignite 20 740

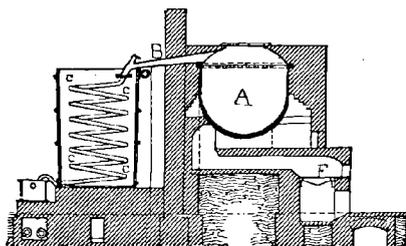


Fig. 123. — Cornue pour la distillation du goudron.

quintaux de goudron, d'un poids spécifique de 0,865, et 141 500 quintaux de coke, ce qui fait par hectolitre de lignite 3,89 quintaux de goudron et 26,4 kilogrammes de coke.

Le *goudron* séparé de l'eau (sans valeur) est généralement distillé dans des cornues en fonte A (fig. 123) de 2 à 3 m³ de capacité et munies d'un chapiteau B peu élevé et d'un réfrigérant c. Depuis quelque temps, la distillation est effectuée *dans le vide*. Le fond de la cornue employée pour cela est muni d'une ouverture de 8 cm. de diamètre avec collet extérieur, sur

lequel est vissé un tube L (fig. 124), qui au-dessous du foyer est fermé par un robinet H. Il est protégé contre l'action du feu par une maçonnerie en pierre annulaire. La cornue est maintenue à une certaine distance du foyer par 17 à 18 pierres saillantes, prises dans la maçonnerie. Comme le montrent les figures 125 et 126, le serpentín réfrigérant K débouche dans une pièce à trois voies W, dont les deux voies latérales communiquent chacune avec un récipient cylindrique M, de 15 hectolitres de capacité. Le récipient est muni extérieurement d'un regard *a*, qui permet de reconnaître lorsque le vase est plein. A son fond est en outre adapté un tube *b* avec robinet, par lequel on écoule le distillat. Maintenant, en aspirant dans les récipients à l'aide d'un aspirateur à air de KÖNIG ou d'une pompe à air, ou y produit, ainsi que dans la cornue, une diminution de pression; le récipient est pourvu de robinets *c*, afin d'établir la communication avec l'aspirateur et l'atmosphère extérieure et, lors de la vidange du récipient, de permettre la rentrée de l'air. Les

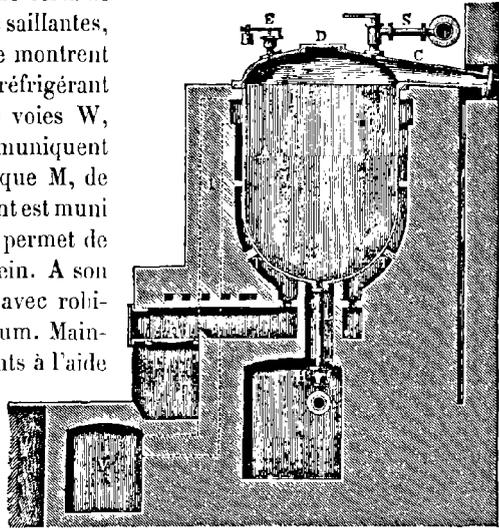


Fig. 124. — Cornue pour la distillation dans le vide.

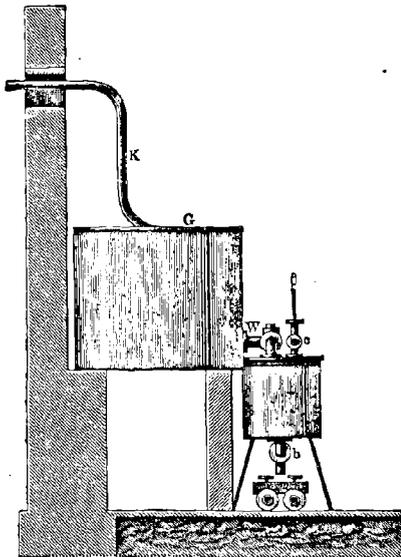


Fig. 125. — Réfrigérant et récipients; vue latérale.

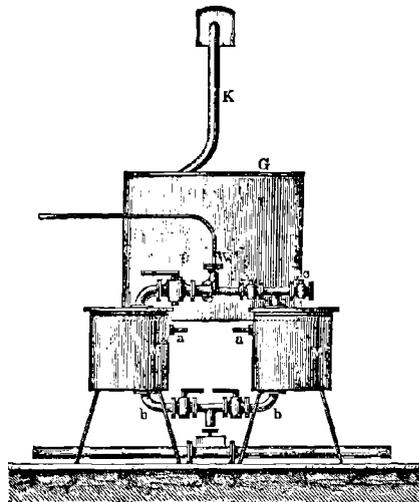


Fig. 126. — Réfrigérant et récipients; vue antérieure.

récipients sont alternativement en activité. Lorsqu'on distille dans l'un, on évacue le distillat de l'autre. La pompe à air est moins convenable que l'aspirateur

KÖRTING, parce que le métal étant attaqué par les gaz chauds, elle a plus fréquemment besoin de réparations. Les gaz aspirés passent par le serpentin du réfrigérant placé devant l'aspirateur, là ils sont dépouillés des vapeurs aqueuses et lorsqu'ils ne trouvent pas emploi ils se dégagent dans l'air. La cornue communique à l'aide d'un tube étroit avec un vacuomètre à mercure, qui indique le vide existant dans le vase. Dans son couvercle débouche le tuyau de chargement S, qui peut être fermé à l'aide d'un robinet.

Au début de la distillation, on travaille avec un vide modéré et on laisse le premier distillatum éprouver une légère décomposition. On augmente ensuite le vide et, dès que la paraffine apparaît, on distille dans un vide correspondant à une colonne de mercure de 40 à 50 cm. Au bout de 6 à 7 heures, trois quarts de la charge sont distillés; on laisse alors refroidir le résidu pendant 1 heure 1/2 et ensuite on l'écoule dans la chaudière à résidus, d'où après 4 heures environ il est envoyé au moyen d'air comprimé dans les cornues à résidus, pour y être distillé à siccité, après mélange avec 0,25 à 0,50 p. 100 de chaux. Immédiatement après l'évacuation du résidu, les cornues à goudron sont rechargées, de sorte qu'on y distille par semaine, y compris le travail de nuit, 15 à 16 charges. Au bout de 2 ou 3 semaines, les cornues sont ouvertes et débarrassées de la petite quantité de coke et de suie qui s'y est déposée. Les cornues ainsi établies et la maçonnerie qui les entoure conservent la chaleur qui s'y est accumulée et sont par cela même, abstraction faite de l'économie de combustible, à l'abri de l'action de l'air froid, qui est souvent très nuisible aux appareils. Tout le processus s'accomplit dans un espace clos; par suite, les gaz et les vapeurs ne peuvent pas incommoder les ouvriers. 20 quintaux de goudron exigent en moyenne pour leur distillation, la cornue à résidu comprise, 8 à 9 hectolitres de charbon. Le schéma suivant (fig. 127) indique le traitement ultérieur.

Dans la fabrique Concordia, par exemple (voy. p. 166), le goudron est décomposé par distillation dans 8 cornues en fonte de 3000 kg. de capacité en *paraffine* et en huile. Les huiles distillent d'abord, et tant qu'une goutte du distillatum ne se solidifie pas avec de la glace; dès que cela se produit, la distillation de la paraffine commence; celle-ci est recueillie à part et versée dans des boîtes, où on l'abandonne à cristallisation pendant 8 jours. Les *écailles de paraffine* sont ensuite séparées de l'huile au moyen de filtres-presses; l'huile retourne à la distillation, les écailles sont comprimées dans des presses hydrauliques, jusqu'à ce qu'elles soient presque exemptes d'huile; elle sont ensuite fondues et mélangées avec du photogène, afin d'éliminer les huiles de couleur foncée. Après refroidissement et cristallisation, la paraffine est exposée à une pression hydraulique de 150 à 300 atmosphères, suivant le point de fusion. Cette épuration est répétée, si c'est nécessaire, et finalement les tourteaux presque blancs sont de nouveau fondus, puis traités par la vapeur directe pendant 10 à 12 heures, afin d'expulser le photogène, et ensuite décolorés par le charbon et filtrés. Le filtratum est versé dans des moules en tôle, où on le laisse se solidifier; la masse est ensuite nettoyée et emballée.

Les *huiles* obtenues en premier lieu, lors de la distillation, sont dépouillées de la créosote et des résines pyrogénées par traitement au moyen d'acide sulfurique et d'une lessive de soude, et elles sont ensuite séparées par distillation fractionnée; on obtient de cette façon du photogène, de l'huile solaire, de l'huile jaune, de l'huile

à dégraisser et surtout l'huile à gaz, qui est employée, par exemple, dans les chemins de fer pour l'éclairage des wagons, ainsi que pour préparer de l'huile de graissage et du noir de fumée fin. A Nachterstedt, on a traité, en 1894, 12 900 quintaux de goudron en employant 76 300 hectolitres de charbon, 150 quintaux d'acide

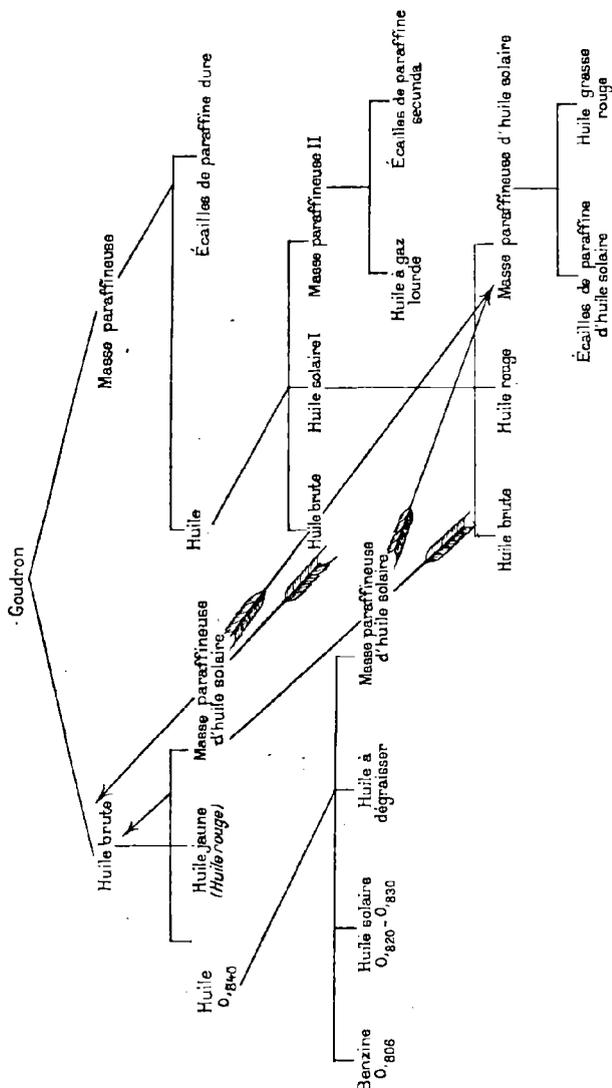


Fig. 137. — Schéma de la distillation du goudron de lignite.

sulfurique, 70 quintaux de soude caustique et 30 quintaux de poudre décolorante, et on a obtenu comme principaux produits 6800 quintaux d'huile à gaz = 52,8 p. 100, 680 quintaux de paraffine molle = 3,3 p. 100 et 1123 quintaux de paraffine dure = 8, 8 p. 100.

Le traitement du goudron de lignite dans la fabrique de paraffine de RIEBECK, comprend, d'après KREY, les opérations suivantes : 1° la distillation, 2° le traite-

ment par des substances chimiques, 3° la cristallisation et 4° la séparation de la paraffine d'avec l'huile par compression. Dans la fabrique de *Webau* la distillation a lieu dans le vide depuis 1884¹.

Cette dernière fabrique a trois ateliers de distillation ; dans le principal, le goudron et l'huile lourde et leurs résidus sont distillés dans 26 cornues ; un second atelier renferme 7 cornues pour la distillation des huiles légères et 2 pour leurs résidus. Dans le troisième atelier, 4 cornues travaillent les déchets du traitement des huiles minérales par les agents chimiques. Ces dernières cornues ne sont pas disposées pour distiller dans le vide. — Dans l'atelier principal, de 84 m. de longueur et 12, 5 m. de largeur, les 26 cornues sont établies l'une à côté de l'autre ; la maçonnerie des cornues est séparée par un mur du local où se trouvent les appareils condensateurs (voy. les figures 124 à 126) ; ce local a 30 réfrigérants juxtaposés, 26 pour les 26 cornues et 4 pour la réfrigération des aspirateurs KÖRTING, qui servent pour la production du vide lors de la distillation. Chaque cornue a deux récipients, qui, alternativement en communication avec la cornue et l'aspirateur, reçoivent le distillatum. Dès qu'un récipient est plein (environ 150 kg.), la communication mentionnée est établie avec l'autre, qui maintenant reçoit le distillatum. Pendant que ce dernier se remplit, on vide le premier, et lorsqu'il est vidé, l'autre est déjà prêt à être vidé de nouveau. Un vacuomètre à mercure, dont le réfrigérant est muni, indique le vide existant dans la cornue, lequel, lors de la distillation des fractions contenant de la paraffine, doit être égal à 40-50 cm. de mercure. Tous les serpentins sont en fonte ; ils ont 65 mm. de diamètre et leur surface réfrigérante est de 8 à 10 m² ; ils sont établis dans des réfrigérants en fer. Les récipients se vident dans des conduites, qui amènent les distillatums dans des réservoirs, où ils restent en attendant qu'ils soient travaillés. Cette méthode présente encore le précieux avantage de permettre d'opérer dans des appareils clos et en outre l'élimination des résidus solides (l'enlèvement du coke des cornues) est réduite au quart. Les ouvriers, qui étaient autrefois fortement incommodés par les gaz et les vapeurs, ne le sont plus du tout maintenant (ils étaient promptement atteints d'ophtalmies). (Voy. p. 167.) Les cornues pour le goudron (9) et pour les huiles lourdes (6) sont munies dans leur point le plus bas d'un robinet de vidange par lequel, à l'aide d'une conduite tubulaire, on envoie les résidus dans les trois chaudières destinées à les recevoir. Le contenu de ces dernières est refoulé par pression dans les cornues à résidus, et il y est distillé jusqu'à siccité (jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du coke). La distillation des résidus de goudron a lieu sur de la chaux. Afin d'obtenir un fractionnement plus précis, les cornues à distiller les huiles légères sont munies de colonnes (de 2 m. de hauteur), analogues à celles dont sont pourvus les appareils à distiller l'alcool. La distillation des huiles légères a lieu sur de la soude caustique.

Après la première séparation du goudron par distillation fractionnée en *huile brute* et *masses paraffineuses brutes*, les huiles minérales ont besoin, abstraction faite du traitement par l'acide sulfurique et la soude, d'être distillées deux, trois ou même quatre fois, suivant l'usage auquel elles doivent être employées et la pureté

1. D'après SCHUMANN, dans la distillation ordinaire du goudron, de la paraffine est détruite, de sorte qu'on devrait chercher à extraire cette substance du goudron sans distillation. SCHEIBAUER trouve au contraire que, suivant le mode de distillation, de la paraffine est formée ou détruite.

qu'elles doivent offrir. A la deuxième distillation, il se produit déjà des *huiles à gaz* de couleur claire, constituant un produit marchand, tandis que la troisième distillation fournit de la *benzine*, de l'*huile d'éclairage* ou *huile solaire*, de l'*huile à dégraisser*, des *huiles à gaz* claires et foncées. La quatrième distillation donne aussi de ces dernières avec des huiles grasses. La distillation est pratiquée aussi bien pour le raffinage de l'huile que pour concentrer dans la solution la paraffine dissoute et l'en extraire. Certaines portions des déchets du traitement par l'acide sulfurique et la soude sont également soumises à la distillation; celle-ci n'a pas lieu dans le vide, mais par injection de vapeur surchauffée au fond de la cornue. A Webau, quatre cornues sont consacrées à ce travail, et elles produisent par mois 60 tonnes d'*huile créosotée* et 50 tonnes d'*asphalte*. Des cornues, ce dernier est refoulé directement dans des moules par pression.

La distillation à la vapeur, sans autre chauffage de la cornue, est surtout employée lors de la préparation des huiles légères (de la *benzine*). Pour la distillation propre-

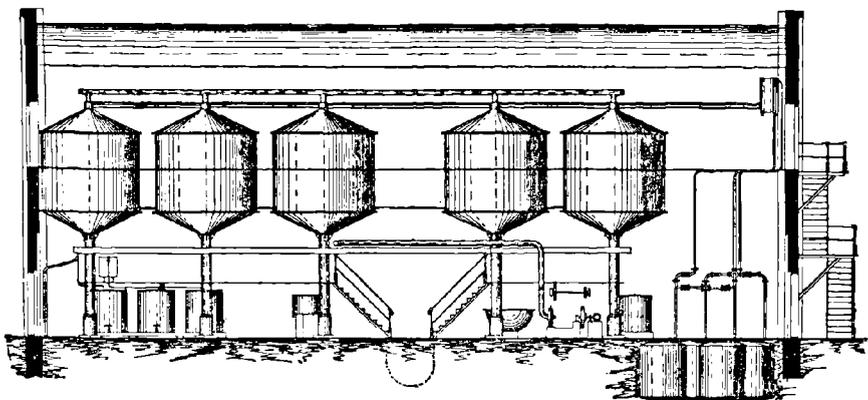


Fig. 128. — Atelier de traitement des huiles minérales par l'acide sulfurique et la soude (usine de Webau); élévation.

ment dite du goudron et de l'huile (dans le vide et à feu nu), on n'opère pas en s'aidant de la vapeur.

La distillation¹ est complétée par le *traitement* des produits par l'*acide sulfurique* et la *soude caustique*. Ces deux agents chimiques à des degrés de concentration variés, le premier sous forme d'acide à 66° et 50° Baumé (= 1,842 et 1,530 de densité) et à l'occasion aussi à l'état d'acide fumant; la soude s'emploie à 32-40° Baumé (= 1,357 de densité).

A Webau, l'atelier où a lieu le traitement par les agents chimiques a 25 m. de longueur et 11 m. de largeur; il renferme 40 vases cylindriques clos, dont le couvercle est muni d'un regard fermé par une soupape (fig. 128 et 129). Ces

1. Un procédé de distillation, qui a pour objet la préparation d'huiles légères par décomposition d'huiles lourdes de peu de valeur, consiste à effectuer la distillation sous haute pression. Ce procédé (dû à Квех) est appliqué à Webau avec deux appareils. Comme le marché des huiles à gaz est devenu meilleur, l'emploi du procédé ne peut prendre immédiatement une grande extension.

vases sont en fer doux, avec revêtement intérieur en plomb laminé. Les agents chimiques se trouvent dans des monte-jus qui sont établis dans le sol, et ils sont refoulés, au moyen d'air comprimé, dans des vases jaugés, qui sont placés à un niveau plus élevé que l'orifice de chargement des vases cylindriques, où doit avoir lieu le mélange des huiles avec ces agents. Ces derniers vases reposent sur des colonnes de 3,7 m. de hauteur et ils portent dans le milieu de leur périphérie un anneau en fer à cornière; à ce dernier est rivé un plancher en fer, qui divise l'atelier en deux parties superposées, complètement séparées l'une de l'autre. Sous les vases se trouvent des gouttières destinées à recevoir et à éconduire les agents chimiques chargés de produits goudronneux qui se rassemblent au fond des vases. Chaque

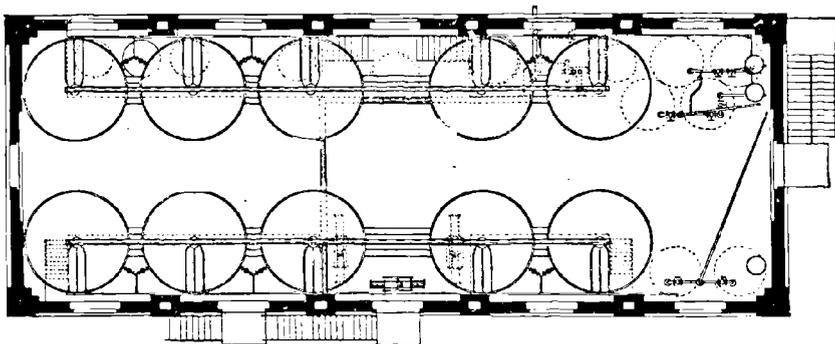


Fig. 129. — Atelier de traitement des huiles minérales par l'acide sulfurique et la soude (usine de Webau); plan.

vase contient 18 tonnes, par conséquent la charge de 6 ou 9 cornues, et pour les remplir on laisse simplement couler l'huile par la soupape de chargement dont ils sont munis, parce qu'ils sont établis à un niveau convenable pour cela. Le mélange de l'acide sulfurique ou de la soude avec les huiles est produit par insufflation d'air. Il faut pour le service de tout l'atelier, dans lequel on traite par jour environ 250 à 300 tonnes d'huiles minérales de toutes sortes, deux ouvriers seulement (un pour le jour et un pour la nuit).

Le traitement par l'acide sulfurique enlève aux huiles minérales les substances basiques et dissout notamment les hydrocarbures lourds non saturés et les résines; il se produit aussi une oxydation partielle, que l'on reconnaît au dégagement d'acide sulfureux. Lorsqu'on se sert d'acide sulfurique concentré, le produit du traitement est noir et épais. On le décompose alors au moyen d'une injection de vapeur dans des vases clos mis en communication avec un réfrigérant, on décante l'acide séparé et on distille ensuite les résines précipitées avec de la vapeur d'eau surchauffée.

Les substances acides, désignées sous le nom de *créosote*, sont enlevées aux huiles minérales par la lessive de soude; elles appartiennent en partie à la série du phénol. Il n'y a pas de phénol, mais les trois créosols y existent; v. BOYER (1890) a trouvé le *créosol* dans la fraction à point d'ébullition élevé. Si l'on étend la solution de *créosotate de soude* de six fois son volume d'eau, des huiles à poids spécifique très élevé se séparent. La solution débarrassée de ces huiles peut alors être étendue d'une quantité d'eau quelconque sans se troubler. Le créosotate de soude est

employé tel quel pour l'imprégnation des bois de mine, ou bien il est décomposé par des acides étendus et la créosote brute séparée est vendue. Le *soufre* se rencontre en quantités variables; on en a trouvé dans le goudron brut 0,4 à 4 p. 100; malheureusement on ne connaît pas encore de moyen pour l'éliminer complètement.

Les *produits* fournis par l'huile de goudron de lignite sont les suivants :

Huile de goudron de lignite légère (nommée aussi à tort *benzine*), d'un poids spécifique de 0,790 à 0,800.

Huile solaire, huile d'éclairage, 0,825 à 0,830, bouillant jusqu'à 260°.

Huiles à dégraisser, huile à extraire, 0,850 à 0,860, point d'inflammation 100°, presque incolores ou légèrement jaunes, bouillant jusqu'à 280°.

Huiles paraffineuses claires ou rouges pour différents usages, ainsi que pour *préparer du gaz*, 0,860 à 0,880, bouillant jusqu'à 300°.

Huiles paraffineuses foncées, servant comme *huiles à gaz* et pour la *fabrication de la graisse pour voitures*, 0,880 à 0,925, couleur variant du brun rouge au noir.

Huiles grasses, huiles paraffineuses jaunes et rouge jaune, 0,880 à 0,900, servant pour préparer des matières lubrifiantes de meilleure qualité.

Produits créosotés, brai de lignite, goudron.

Des huiles paraffineuses obtenues lors de la distillation, on extrait la *paraffine* par refroidissement et cristallisation. Les masses paraffineuses fournies par la distillation du goudron sont refroidies au moyen d'eau à 18° environ, dans des caisses d'une capacité de 27 kg. environ. Dans ces mêmes vases (dont environ 5500 sont en service), les masses paraffineuses qui proviennent des deuxième et troisième distillations sont refroidies à 0° environ, mais à l'aide de solutions salines qui ont été refroidies à environ — 5° dans des machines à glace, et elles donnent des paraffines fondant à 42-48°. Les masses des troisième et quatrième distillations, qui donnent des paraffines avec point de fusion au-dessous de 42°, sont abandonnées à cristallisation au froid de l'hiver dans de grands vases cylindriques (de 40 à 50 quintaux de capacité).

Les solutions salines employées pour le refroidissement des masses de paraffine molle cristallisées dans les caisses sont refroidies dans des *machines à glace*. De la caisse, la paraffine tombe dans une auge, où elle est divisée à l'aide d'un appareil mélangeur et ensuite envoyée dans les filtres-presses, qui lui enlèvent une portion de l'huile qui l'imprègne. Les tourteaux des filtres-presses sont soumis à une pression de 80 à 100 atmosphères dans des presses hydrauliques verticales. Les nouveaux tourteaux ainsi obtenus contiennent déjà environ 90 p. 100 de paraffine. On les fond à plusieurs reprises en y ajoutant des huiles légères de goudron de lignite; on les laisse se solidifier, on les presse et finalement on élimine les particules d'huiles légères adhérentes en les traitant par la vapeur dans des cornues munies de réfrigérants pour la condensation de la benzine ainsi expulsée.

Le traitement final de la paraffine est sa *décoloration à l'aide de charbon animal* ou de la poudre dite décolorante (résidu de la fabrication du prussiate de potasse). Cette opération est effectuée dans de grands vases cylindriques par mélange avec de l'air desséché et filtré. L'agent décolorant est séparé par filtration à travers du papier, qui est ensuite lessivé.

4. **Distillation du schiste bitumineux.** — Dans les environs d'Autun (Saône-

et-Loire)¹, on distille annuellement environ 200 000 tonnes de schistes bitumineux dans des cornues verticales en fer; celles-ci sont chauffées avec les résidus de la distillation et les gaz incondensables. 100 kg. de schiste donnent 4 à 6 litres

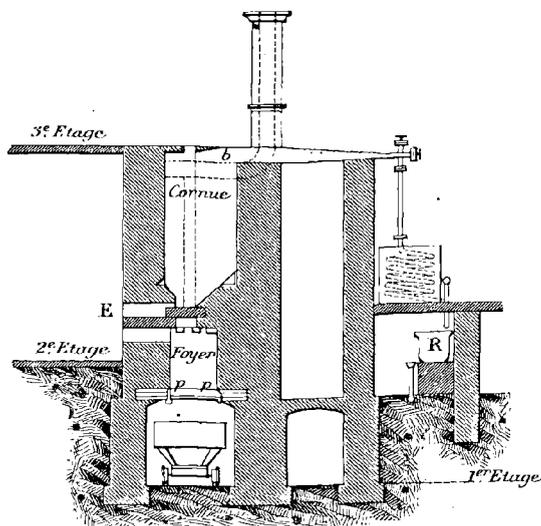


Fig. 130. — Cornue française pour la distillation du schiste.

sont épaisses de 3 cm. et sa capacité est de 1,5 m³. Elle est pourvue supérieurement de deux orifices, l'un pour la charge, l'autre pour le dégagement des produits de la distillation; un troisième orifice placé inférieurement sert pour la décharge. Le fond du foyer consiste en une porte *pp* en fer, à deux vantaux, s'ouvrant sur une galerie où se trouvent des wagonnets, dans lesquels on reçoit les résidus de la combustion pour les conduire au dehors. Le foyer étant ainsi débarrassé des résidus, la porte *pp* est refermée et un ouvrier, ouvrant le registre *E* qui ferme la cornue, fait tomber le schiste distillé dans le foyer, où il entre

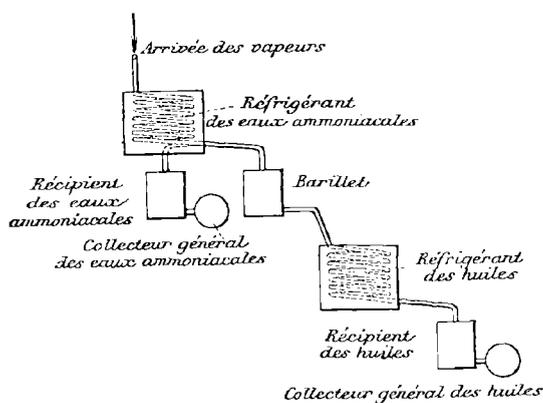


Fig. 131. -- Condenseurs de la cornue française.

bientôt en ignition. Une distillation dure 24 heures. Les produits ammoniacaux qui se dégagent dans les premières heures sont condensés dans un premier serpentin et recueillis dans un récipient clos *R*. La condensation des huiles a lieu dans un second serpentin et le produit s'écoule dans des réservoirs clos (fig. 131), tandis que

1. [On rencontre également des schistes bitumineux dans le département de l'Allier, près Buxières-la-Grue, dans le terrain houiller des environs de Fréjus, à Borde (Var), dans le bassin houiller de Vouvant (Vendée) et à Vagnas, dans l'Ardeche.]

les gaz incondensables sont amenés aux foyers des cornues, au chauffage desquelles ils concourent¹.]

L'industrie de l'huile de schiste est beaucoup plus importante en Écosse. Le schiste bitumineux est distillé presque au rouge sombre dans des cornues verticales. La plus répandue est la cornue de YOUNG et BEILBY, dont la partie inférieure est en matériaux réfractaires, tandis que la supérieure est en fonte. La figure 132 montre une coupe verticale de l'appareil et une coupe transversale de sa partie inférieure. Elle est chauffée avec des gaz de la distillation. Afin d'augmenter le rendement en ammoniac, en goudron et en gaz, on introduit de la vapeur d'eau dans la partie inférieure des cornues; l'introduction d'air pour brûler le carbone des résidus de la distillation ne s'est guère conservée. Une tonne de schiste donne environ 135 litres de goudron, qui fournissent :

Huile d'éclairage.....	38 à 50 litres.
Huile de graissage.....	15 25 —
Paraffine brute.....	13 19 kilog.
Sulfate d'ammonium.....	16 27 —

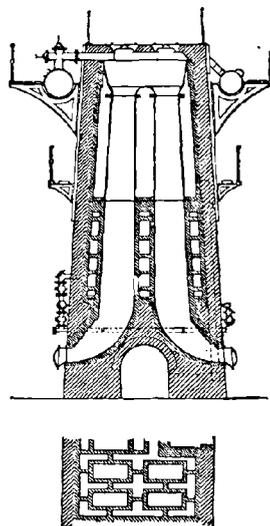


Fig. 132. — Cornue écossaise pour la distillation du schiste.

On traite annuellement environ 2 millions de tonnes de schiste.

Propriétés et usages de la paraffine. — La paraffine purifiée est une substance blanche analogue à la cire, inodore et insipide, faiblement grasse au toucher; elle est plus dure que le suif, mais plus molle que la cire. Elle se dissout facilement dans le sulfure de carbone et la benzine, difficilement dans l'acide acétique cristallisable et l'alcool éthylique. La paraffine de lignite, dite paraffine en écailles, se compose, d'après KRAFFT (1888), des paraffines normales suivantes :

PARAFFINE NORMALE	POINT DE FUSION	POINT D'ÉBULLITION à 15 ^{mm} de pression.	POIDS SPÉCIFIQUE aussitôt après la fusion.
Heptadécane, C ¹⁷ H ³⁶	22°,5	170°	0,7767
Octadécane, C ¹⁸ H ³⁸	28	181,5	0,7768
Nonadécane, C ¹⁹ H ⁴⁰	32	193	0,7774
Eicosane, C ²⁰ H ⁴²	36,7	205	0,7779
Héneicosane, C ²¹ H ⁴⁴	40,4	215	0,7783
Docosane, C ²² H ⁴⁶	44,4	224,5	0,7782
Tricosane, C ²³ H ⁴⁸	47,7	234	0,7785

Mais, suivant KREY (1890), la paraffine contient aussi quelques unités pour cent d'hydrocarbures non saturés. Le poids spécifique (eau = 1000) de la paraffine fondue aux différentes températures est, d'après REDWOOD (1889) :

1. Voy. F. MINON, *Les huiles minérales*, p. 126 et suivantes. MASSON et C^o.

TEMPÉRATURE	POINT DE FUSION DES DIFFÉRENTES SORTES						
	42°,2	45°,5	49°,1	50°,1	50°,5	53°,5	56°,2
71°,1	770,69	771,93	773,91	770,79	770,23	775,73	777,23
68,3	771,19	773,30	775,31	771,49	771,63	776,53	778,53
65,5	773,09	774,73	776,57	773,19	772,83	778,03	780,03
62,8	775,09	776,20	777,77	775,19	774,63	779,73	781,53
60,0	776,79	777,63	778,47	776,89	776,33	781,53	783,33
57,2	778,99	779,53	781,47	778,89	778,43	783,03	—
54,5	780,49	781,13	782,67	780,29	779,73	—	—
51,7	781,99	783,43	784,41	—	—	—	—
48,9	783,59	784,73	—	—	—	—	—
46,1	785,29	—	—	—	—	—	—

Poids spécifique de la paraffine solide à 15°,5 :

Température du point de fusion :	41°,1	44°	49°,1	50°,1	52°	55°
Poids spécifique :	875,25	882,30	893,95	901,05	903,50	908,65

La paraffine est surtout employée pour fabriquer des *bougies* (voyez p. 186). On l'a en outre proposée pour le graissage, pour la conservation du bois, pour empêcher le sirop d'écumer et de monter pendant sa cuisson dans les chaudières à évaporation dans le vide, pour conserver la viande, pour le graissage du cuir, pour rendre les tissus imperméables, pour le satinage et le lissage du papier glacé comme succédané de la cire, dans la préparation du papier ciré et de l'acide stéarique, pour imbiber les objets en plâtre, à la place du soufre, pour imprégner les allumettes, dans la fabrication des jouets pour la confection des têtes de poupées, pour l'imprégnation des cuves à fermentation en bois dans les brasseries et les distilleries, etc.

B. — ÉCLAIRAGE

GÉNÉRALITÉS

Lorsqu'on chauffe des corps solides, ils commencent à luire faiblement dans l'obscurité à 400° environ, vers 600° ils deviennent rouges, à 900-1000° ils passent au rouge-blanc, tandis que les gaz ne luisent pas encore à 1500-2000°. La *lueur de la flamme* ne peut pas par conséquent être due à l'incandescence des produits de la combustion, comme semblerait l'indiquer l'examen de la flamme elle-même. Si l'on fait en sorte que les gaz qui viennent brûler se mélangent plus rapidement, la flamme devient plus courte — parce que le processus de la combustion s'accomplit avec une rapidité plus grande, — et en même temps plus chaude — parce qu'il se mélange moins d'air froid avec les gaz en combustion. De même, la flamme devient plus courte et plus chaude lorsque, avant la combustion, les gaz sont fortement échauffés. Comme les produits de la combustion conservent encore

pendant quelque temps presque la température de la flamme, le contraire d'après SIEMENS, devrait avoir lieu, si les gaz étaient éclairants par eux-mêmes. Mais la lueur de la flamme s'arrête à une ligne nettement limitée au-dessus de celle-là et qui évidemment coïncide avec l'achèvement de l'action chimique. C'est, par conséquent, cette action elle-même, et non l'échauffement des produits de la combustion par cette action, qui est la cause de la lueur de la flamme. Si l'on admet que les molécules gazeuses sont entourées d'une enveloppe d'éther, il doit aussi, lors de la combinaison chimique de deux ou plusieurs de ces molécules, se produire un arrangement différent des enveloppes éthérées de celles-ci. Le mouvement des particules de l'éther ainsi produit se traduit par des oscillations qui peuvent devenir les points de départ des ondes lumineuses et calorifiques.

De la flamme. — On peut, dans la flamme d'une bougie, distinguer quatre couches. Le noyau obscur *a* (fig. 133) est formé par le gaz résultant de la gazéification des corps combustibles (acide stéarique, suif, paraffine, etc.) montés dans la mèche par capillarité, gaz qui peuvent être enflammés à la pointe d'un tube de verre *A* introduit dans la flamme. L'air se dirigeant surtout vers l'axe de la flamme, la partie bleu d'azur *b* n'a qu'une température peu élevée. Dans l'enveloppe éclairante *c*, l'oxygène de l'air ne suffit qu'en partie pour la combustion, tandis que, dans la couche non éclairante *d*, les produits de l'oxydation incomplète brûlent dans l'air en excès.

D'après DAVY, la lueur éclairante de la flamme est produite par le carbone solide séparé dans l'enveloppe *c*, carbone qui est porté au rouge blanc par la combustion de l'hydrogène, etc. Suivant KERSTEN, la combustion n'a pas lieu à l'intérieur, mais seulement dans la partie extérieure *d* et dans la portion de l'enveloppe éclairante qui la touche immédiatement, car on ne peut admettre que la moindre quantité d'oxygène puisse pénétrer à travers une couche d'hydrogène et de carbone chauffés au rouge; les produits de la combustion que l'on observe à l'intérieur ne se sont pas formés dans cette partie, ils n'y sont arrivés que par diffusion. C'est par conséquent de l'enveloppe extérieure, qui est le centre de la combustion, que provient toute la chaleur de la flamme. La température de l'intérieur et de l'enveloppe extérieure augmente naturellement de haut en bas dans de fortes proportions, et c'est pour cela que la partie éclairante, dans laquelle le carbone se sépare sous l'influence de la chaleur, forme inférieurement une enveloppe mince au noyau obscur, mais qui plus bas, à la température à laquelle se dédoublent les hydrocarbures en leurs éléments, s'étend jusque dans le milieu; elle remplit tout l'intérieur; aussi a-t-on ici une flamme éclairant dans toute son épaisseur. Le carbone libre se rapproche de l'enveloppe extérieure riche en oxygène, il brûle en se transformant en acide carbonique, et il éclaire surtout pendant cette combustion, et d'autant plus que celle-ci est plus vive. Par conséquent, dans l'enveloppe externe, l'oxyde de carbone et l'hydrogène brûlent tout d'abord; si cette partie de la flamme ne forme pas encore inférieurement une enveloppe éclairante, cela tient à ce que la masse de gaz intérieure est encore trop froide pour que des hydrocarbures puissent se séparer.

FRANKLAND a montré que sur le Mont-Blanc la flamme d'une bougie stéarique

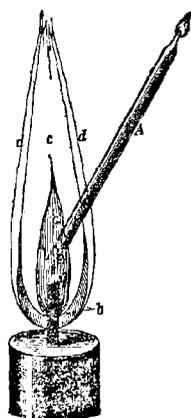


Fig. 133. — Structure de la flamme d'une bougie.

perd son pouvoir éclairant, tandis que l'alcool sous pression brûle avec une flamme éclairante, même fuligineuse. On sait en outre que l'hydrogène et l'oxyde de carbone brûlent sous pression avec une flamme éclairante, que le sulfure de carbone brûle dans l'oxygène en dégageant une lumière intense, de sorte qu'il n'est pas douteux qu'il existe des flammes éclairantes sans corpuscules incandescentes en suspension. C'est pour cela que FRANKLAND et TYNDALL pensent que, dans le gaz d'éclairage, ce sont les vapeurs denses des hydrocarbures supérieurs, et non le carbone solide, qui produisent la lumière. Il y a dans le gaz des combinaisons d'une très grande densité, qui sous forme de vapeurs, comme, par exemple, la vapeur d'arsenic, sont en état de rendre la flamme éclairante; à cette catégorie de corps appartiennent les vapeurs de la benzine, de la naphthaline et d'autres éléments, que nous trouvons aussi dans le goudron de gaz; ces vapeurs se maintiennent dans la flamme sans se décomposer, jusqu'à ce qu'elles aient atteint l'enveloppe externe de celle-ci et qu'ensuite elles brûlent au contact de l'oxygène de l'air atmosphérique. D'après cela, la flamme devrait son pouvoir éclairant aux hydrocarbures denses en combustion.

Mais la flamme éclairante ordinaire renferme réellement des particules de carbone incandescentes, car la flamme du gaz d'éclairage réfléchit les rayons solaires concentrés par une lentille, et une flamme éclairante de gaz ou de bougie stéarique projette des ombres dans un milieu plus fortement éclairé (électriquement). Les flammes éclairantes ordinaires doivent donc en réalité leur pouvoir éclairant surtout aux particules incandescentes de carbone.

D'après LEWES, la température de la flamme est produite d'abord par la décomposition de la molécule acétylène (endothermique), ensuite par la combustion de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone et de quelques hydrocarbures, et enfin par la combustion des particules de carbone solide. Il pense que la localisation de la chaleur de décomposition de l'acétylène joue un rôle important pour la production de la lumière. La température moyenne des flammes produite par les processus de combustion seuls ne serait pas en état de porter à l'incandescence les particules de charbon. Cette localisation est due à la rapidité de la décomposition de l'acétylène; la rapidité dépend de la température de la flamme et du degré de dilution de l'acétylène.

Photométrie. — Des tentatives pour mesurer l'intensité lumineuse des différentes flammes ont été faites dès l'année 1700. LAMBERT, le premier (1760), mit à profit ce phénomène, qu'un objet éclairé par deux flammes projette deux ombres, qui ne sont pas également intenses, si l'action des deux flammes sur l'écran qui reçoit les ombres n'est pas exactement la même.

Le *photomètre* imaginé par BUXSEN est celui qui est le plus employé pour la mensuration des différentes sources lumineuses. Il se compose essentiellement d'un écran en papier tendu sur un cadre et dans le milieu duquel se trouve une tache transparente faite avec de la cire ou de la stéarine. Cette tache paraît claire sur un fond sombre, lorsque l'écran est éclairé plus fortement en arrière qu'en avant, mais foncée sur un fond clair dans le cas contraire. On place d'un côté de l'écran la flamme normale, de l'autre côté la flamme à mesurer, et l'on déplace celle-ci jusqu'à ce que la tache disparaisse aussi complètement que possible. Si, par exemple, la distance entre la flamme normale et l'écran est égale à 2 décimètres, et celle entre la flamme à mesurer et l'écran à 8 décimètres, cette dernière = $8^2 : 2^2 = 16$ bougies.

La nécessité d'effectuer les déterminations photométriques, non seulement dans le sens horizontal, mais encore dans d'autres directions, s'est fait sentir notamment lors de l'essai des lampes électriques à arc, et aussi dans ces derniers temps pour l'éclairage au gaz, surtout pour les becs à flamme renversée; afin de pouvoir pratiquer des mensurations dans ces conditions, il faut employer un miroir ou tourner l'écran du photomètre de façon qu'il se trouve dans la ligne bissectrice de l'angle que forment les rayons de la lampe à essayer avec les rayons horizontaux d'une source lumineuse servant d'étalon.

Comme *unité de lumière*, on se sert encore généralement d'une *flamme de bougie*. En *Allemagne*, la *bougie étalon* doit avoir un diamètre de 20 mm.; elle doit être exactement cylindrique et d'une longueur telle que 12 bougies pèsent 1 kg. La mèche, tressée avec 24 fils de coton, doit avoir une texture aussi homogène que possible et peser à l'état sec 668 mg. par mètre courant; la bougie doit être faite de paraffine aussi fine que possible et dont le point de solidification ne soit pas au-dessous de 55°. Hauteur de la flamme 50 mm. A Munich, on emploie encore comme étalon de lumière la bougie d'acide stéarique, qui doit être faite avec une stéarine contenant 76 à 76,6 p. 100 de carbone. Cette bougie brûle par heure, d'après SCHILLING, 10,5 gr. d'acide stéarique avec une hauteur de flamme de 25 mm. — En *Angleterre*, l'unité de lumière est la bougie de spermaceti (blanc de baleine), de six à la livre anglaise (de 450 gr.), avec mèche tressée de trois brins de 17 fils chacun et brûlant à l'heure 120 grains (ou 7,78 gr.) de matière grasse avec une hauteur de flamme de 45 mm. — En *France*, l'étalon de lumière en usage est une lampe Carcel, brûlant 42 gr. d'huile de colza épurée par heure. [On se sert aussi quelquefois en France de la bougie stéarique dite *de l'Étoile*, de cinq au paquet de 405 gr. et brûlant 9 gr. 600 à l'heure.]

Voici, d'après SCHILLING, les valeurs comparatives des divers étalons de lumière dont il vient d'être question :

LAMPE CARCEL	BOUGIE ALLEMANDE	BOUGIE DE MUNICH	BOUGIE ANGLAISE
1000	9826	8715	9600
104	1023	907	1000
115	1128	1000	1102
102	1000	887	977

MONIER (1884) a trouvé : 1 carcel = 7,5 bougies allemandes de paraffine, = 7,5 bougies de l'Étoile, = 6,5 bougies de stéarine de Munich, = 8,3 bougies de blanc de baleine.

Les indications si différentes qui ont été données sur l'intensité lumineuse des bougies normales ont conduit HEFNER-ALTENECK à établir l'*unité de lumière* suivante : Cette unité est le pouvoir éclairant de la flamme fournie par la section transversale d'une mèche massive saturée d'acétate d'amyle et brûlant dans l'air atmosphérique tranquille et pur, cette mèche remplissant complètement un porte-mèche circulaire en argent, dont le diamètre intérieur est de 8 mm., l'extérieur de 8,3 mm., la longueur libre de 25 mm., et la hauteur de la flamme, mesurée à partir

du bord du porte-mèche et 10 minutes au moins après l'allumage, étant égale à 40 mm. Cette unité de lumière est égale au pouvoir éclairant d'une bougie anglaise de blanc de baleine avec une hauteur de flamme de 43 mm. D'après des expériences, 1 flamme d'acétate d'amyle = 0,809 bougie allemande = 0,879 bougie anglaise de blanc de baleine.

La Conférence internationale, dont les séances ont eu lieu à Paris en 1883-84, a admis comme *unité de la lumière blanche* la quantité de lumière qui est émise par 1 cm² de platine pur fondu à la température de solidification.

WEBER, se basant sur les décisions du *Congrès international des électriciens*, tenu à Genève en 1896, recommande les grandeurs suivantes :

1° *Intensité lumineuse* = Intensité = Puissance lumineuse = Intensité lumineuse d'une source punctiforme (= allemand *Lichtstärke* = anglais *Intensity of light* = *Luminous power* = italien *Intensità luminosa*.)

2° *Flux lumineux* = Lumière remplissant un angle solide partant d'une source punctiforme (= all. *Lichtstrom* = angl. *Flux of light* = ital. *Fluxo luminoso*).

3° *Eclairage* = Quantité de lumière = Produit d'un flux lumineux par sa durée (= all. *Lichtleistung* = *Lichtmenge* = angl. *Quantity of light* = ital. *Illuminazione*).

4° *Eclairement* = Somme de tous les flux lumineux arrivant sur une surface par unite de surface (= all. *Beleuchtung* = ital. *Illuminamento*).

5° *Eclat intrinsèque* (all. *Flächenhelligkeit* = *Lichtstärke der Fläche* = ang. *Intrinsic brilliancy* = *Brightness* = ital. *Splendore*.)

6° *Illumination* = Produit de l'éclairement par le temps.

Le Congrès des électriciens a pris les décisions suivantes :

1° L'unité de l'intensité lumineuse est la bougie ; elle est représentée par l'intensité lumineuse horizontale de la lampe HEFNER.

2° Le tableau suivant donne les noms, les symboles et les unités avec leurs désignations abrégées des grandeurs photométriques :

NOMS	SYMBOLES	UNITÉS	DÉSIGNATION
Intensité lumineuse.	I	Bougie (bougie Hefner).	HB.
Flux lumineux.....	$\Phi = I \omega = \frac{I}{r^2} S$	Lumen.	Lm.
Éclairement.....	$E = \frac{\Phi}{S} = \frac{I}{r^2}$	Lux (bougie-mètre).	Lx.
Éclat.....	$e = \frac{I}{s}$	Bougie par cm ² .	—
Éclairage.....	Q = ΦT	Lumen-Heure.	—

Dans ce tableau :

ω indique un angle solide,

S une surface en m², s une surface en cm², toutes les deux perpendiculaires à la direction du rayon,

r une distance en mètres, et

T un temps en heures.

On n'a malheureusement que peu gagné à l'établissement de cette *unité de lumière internationale*, parce qu'elle ne peut pas être employée, par exemple, comme un mètre, mais qu'elle doit être préparée dans chaque cas particulier, et en outre elle exige de tels préparatifs qu'elle n'est jamais employée dans la pratique. La *lampe à acétate d'amyle* semble la plus convenable; elle supplantera probablement les autres unités de lumière.

L'*éclairage* a lieu de différentes manières :

1° En brûlant des corps *solides* comme le suif, l'acide stéarique, la paraffine et la cire, transformés préalablement en *chandelles* ou en *bougies* :

2° Au moyen de corps *liquides*, que l'on brûle dans des lampes, comme les *huiles grasses* — huiles de colza, d'olives, de poisson — et les *huiles volatiles* — pétrole, huile solaire, camphine (essence de térébenthine purifiée);

3° En brûlant des *gaz*, qui sont éclairants par eux-mêmes, comme le gaz de houille, l'acétylène, ou qui, comme le gaz à l'eau, servent à chauffer du platine, de la magnésie, de la zircone, etc.;

4° Par l'*électricité*.

ÉCLAIRAGE A L'AIDE DES BOUGIES ET DES CHANDELLES

Historique. — PLINÉ décrit bien le blanchiment de la cire, mais les bougies de cire ne semblent avoir été préparées qu'au commencement du IV^e siècle; on n'aurait fabriqué des chandelles qu'à partir du XII^e siècle et des bougies de blanc de baleine seulement au commencement du XVIII^e siècle; enfin, la fabrication des bougies stéariques date de l'année 1824 et celle des bougies de paraffine de 1850.

Préparation des bougies stéariques. — La *mèche* est une partie très importante de la bougie stéarique, comme de toute autre bougie ou de la chandelle. On employait autrefois (et maintenant encore fréquemment pour les chandelles et les bougies de cire) la *mèche tordue*, c'est-à-dire une mèche dans laquelle les fils de coton placés les uns à côté des autres décrivait une hélice à spire très allongée. CAMBACÉRÈS est le premier qui perfectionna la fabrication des mèches dans l'intention d'empêcher que l'on soit obligé de les couper de temps en temps, ce qui est très gênant. Ce perfectionnement consiste dans l'introduction des mèches *tressées*, qui ont rendu inutile l'usage des mouchettes. Sous l'influence de la tension dans laquelle se trouvent les fils de coton de la mèche tressée, l'extrémité de la portion de mèche qui sort de la bougie forme une courbure, dont la pointe se maintient toujours hors de la flamme et se consume rapidement dans l'air qui circule autour de celle-ci.

Avant d'employer la mèche à la fabrication des bougies, il faut d'abord l'imprégner avec des substances jouissant de la propriété d'en favoriser la combustion. En 1830, DE MILLY trouva des corps de ce genre dans l'acide borique et l'acide phosphorique, qui forment avec les éléments de la cendre de la mèche et peut-être aussi avec la substance grasse, une masse vitreuse et produisent à l'extrémité de la mèche une perle de verre pesante, sous l'influence de laquelle la mèche se courbe de manière à ce que son extrémité se trouve au bord de la flamme. Dans les fabriques françaises, on plonge les mèches à préparer dans une solution d'acide borique

à 2 p. 100, on les tord ensuite fortement et on les dessèche. PAVEN recommanda comme liquide propre à faciliter l'incinération des mèches une solution de 5 à 8 gr. d'acide borique dans 1 litre d'eau mélangée avec 3 à 5 p. 100 d'acide sulfurique. Dans quelques fabriques autrichiennes de bougies stéariques, on emploie pour l'imprégnation des mèches du phosphate d'ammonium. BOLLEY a indiqué dans le même but une solution de sel ammoniac à 2 ou 3° Baumé, qui constitue un moyen simple et peu coûteux.

Les bougies stéariques sont toujours préparées par moulage. Les moules dont on se sert dans ce but sont faits avec un alliage de 20 parties d'étain et de 10 parties de plomb; ce sont des tubes étroits un peu coniques, qui doivent être très polis

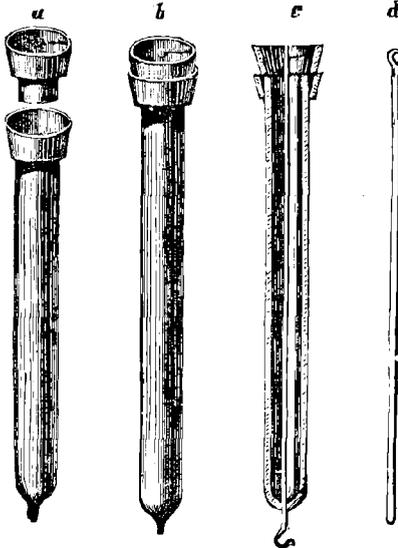


Fig. 134. — Moules à bougies.

intérieurement, afin de communiquer ce poli aux bougies. Dans leur axe, on place la mèche, qui d'une part est fixée dans un petit trou à la partie inférieure et d'autre part à un entonnoir placé sur l'extrémité supérieure du moule. Au moyen de cet entonnoir, on verse la substance grasse fondue dans le moule. La figure 134 représente les moules à bougies tels qu'ils étaient

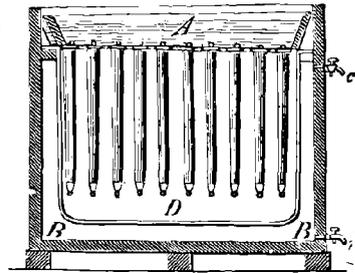


Fig. 135. — Porte-moules.

autrefois en usage dans les anciennes fabriques : *a* est un moule composé de deux parties, le cylindre et l'entonnoir; *b* est le moule monté, dont *c* montre une coupe longitudinale et la position de la mèche, enfin *d* est un crochet de fer qui sert à enfileur la mèche dans le moule. On emploie ordinairement plusieurs moules (30) fixés sur un bassin commun. La figure 135 montre cette disposition; AD est une grande boîte en tôle, dans laquelle se trouvent les moules; cette boîte est placée dans une deuxième BB, qui est chauffée à 100° par de la vapeur d'eau; l'air déplacé par celle-ci s'échappe par *c* et l'eau de condensation par *c'*. Lorsque les moules ont atteint la température de 45°, on retire la boîte AD de BB, on emplit les moules avec de l'acide stéarique fondu et on les abandonne à eux-mêmes, jusqu'à ce que les bougies soient refroidies et qu'elles puissent être retirées.

Actuellement le moulage des bougies de stéarine est fait presque exclusivement à l'aide de machines, avec lesquelles l'opération a lieu d'une manière continue.

La machine à mouler de CAHOUE et MORANE se compose de dix groupes H' (fig. 136) contenant chacun vingt moules; tous les porte-moules sont enfermés dans une boîte en tôle, au-dessous de laquelle se trouve une deuxième boîte renfermant

les bobines horizontales B, chargées de mèches. Chaque bobine correspond à un moule, de sorte que la mèche peut se dérouler d'une manière continue. Une crémaillère K, roulant sur un chariot, sert à démouler les bougies. Les moules ayant été chauffés avec de la *vapeur d'eau*, amenée par V, on y verse l'acide stéarique, en couvrant chaque groupe de petites plaques en fer-blanc, munies dans leur milieu d'un repli, à l'aide desquelles la mèche est légèrement pincée, de façon qu'elle soit un peu tendue, mais non saisie assez fortement pour qu'elle ne puisse céder à la traction et se dérouler des bobines. Aussitôt après le coulage, on supprime l'arrivée

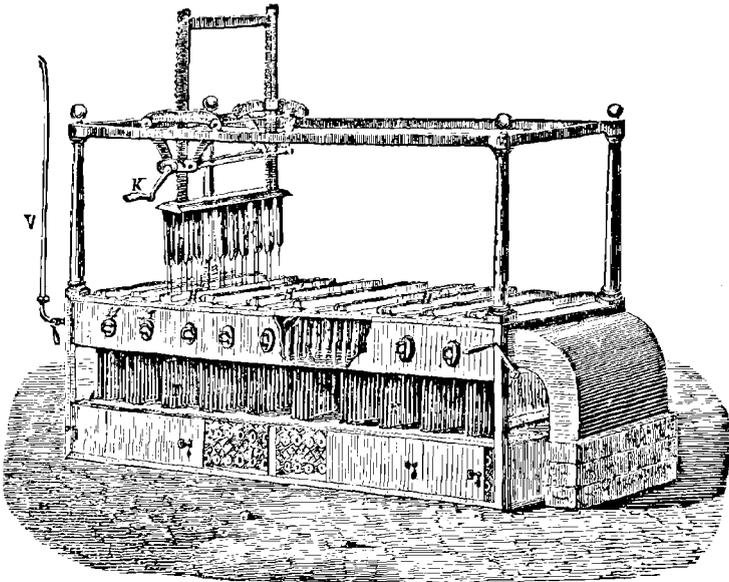


Fig. 136. — Machine pour le moulage continu des bougies, avec chauffage par la vapeur et refroidissement par ventilation.

de la vapeur; puis, à l'aide d'un ventilateur et du canal V, on introduit de l'air froid; les moules sont ainsi refroidis et les bougies solidifiées en très peu de temps. On amène alors la crémaillère K au dessus du groupe correspondant et l'on procède au démoulage; cette opération est beaucoup facilitée, parce qu'une tige de fer mince, munie inférieurement de crochets en tôle, a été introduite dans la masse, qui y adhère fortement en se solidifiant. Si maintenant on attache la tige de fer à la crémaillère K et si l'on remonte celle-ci, le démoulage des bougies s'opère et, en même temps, les mèches, se déroulant des bobines, viennent se placer dans les moules.

[P. MORANE, tout en conservant à la machine précédente ses organes essentiels, l'a modifiée de façon à pouvoir chauffer les moules au moyen d'un courant d'eau amenée à 40 ou 50° et les refroidir également avec de l'eau. La substitution de l'eau à la vapeur pour le chauffage et le refroidissement permet un travail beaucoup plus régulier, aussi la machine ainsi modifiée (fig. 137) n'a-t-elle pas tardé à remplacer le dispositif primitif dans la plupart des fabriques.

Avec les deux machines précédentes, on ne peut faire des bougies que d'une seule

longueur ; en outre, chaque bougie entraîne une perte de mèche d'environ 5 cm. ; le démoulage ayant lieu par traction, il arrive souvent que les mèches se déplacent et enfin celles-ci ne conservent pas toujours leur position centrale. Tous ces inconvénients sont évités dans la nouvelle machine à *centreurs*, dite la *Parisienne*, qui est représentée par la figure 138.]

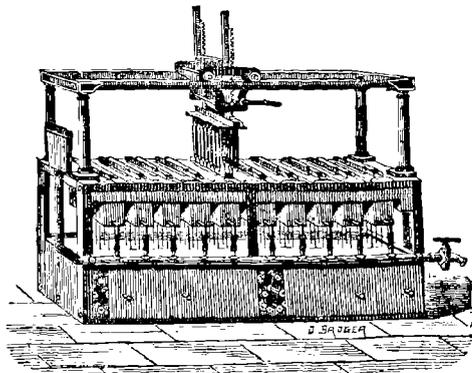


Fig. 137. — Machine de P. Morane, pour le moulage continu des bougies, avec chauffage et refroidissement par l'eau.

d'une extrémité à l'autre de la machine. Pour remplir les moules *f*, la stéarine fondue est versée dans le bassin *C*. La crémaillère *g*, mue par le pignon *h*, supporte un châssis, sur lequel se trouvent de longs tubes *s* en nombre égal à celui des moules, de sorte qu'en remontant ces tubes il refoule par en haut les bougies refroidies, en entraînant en même temps par *s* les mèches *r*. Sur la partie verticale *k* munie de fentes, d'un levier à pédale *u* en rapport avec le dispositif de démoulage dont il vient d'être question, le taquet *l* peut être placé de façon que les bougies puissent être coupées avec une longueur et un poids déterminés, la tige *m* venant butter contre le taquet *l*. En outre, le cliquet *o* permet d'arrêter exactement au point

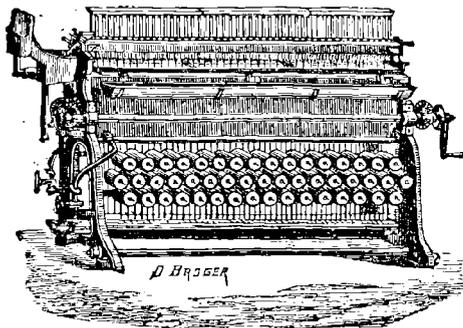


Fig. 138. — Machine dite la « la Parisienne », pour le moulage des bougies.

convenable le déclie *p* et d'immobiliser la crémaillère *g*. Les choses étant ainsi disposées, à l'aide de la pièce flexible *q*, faite de spirales de fils métalliques, on transmet, en l'accouplant en *r*, le mouvement à la scie circulaire, de façon que celle-ci, se mouvant spontanément, coupe la matière qui se trouve au-dessus du bord des moules. L'ouvrier appuie ensuite sur la pédale *y*, afin de dégager le taquet *l*, après quoi les bougies sont refoulées dans les moules. Les bougies, en entraînant en même temps les mèches *r*, passent à travers le couvercle à claire-voie *E* préalablement abaissé, par lequel elles sont maintenues jusqu'à ce que les tubes *s* soient descendus avec leur ajutage conique et que les moules aient été remplis à nouveau. La scie, qui était auparavant arrêtée à la fin de sa course, recule spontanément,

parce que l'angle antérieur de son support vient frapper l'anneau *t* fixé à une chaîne, ce qui fait agir le poids *G* de façon que la courroie est poussée par *H* sur la poulie folle *u*. Le ressort *v* sert pour compenser les différences qui peuvent exister dans la distance de la transmission aux différentes machines.

Au sortir des moules, les bougies sont blanchies par exposition à l'air libre, c'est-à-dire par l'action des rayons solaires et de la rosée. Elles sont ensuite rognées, polies

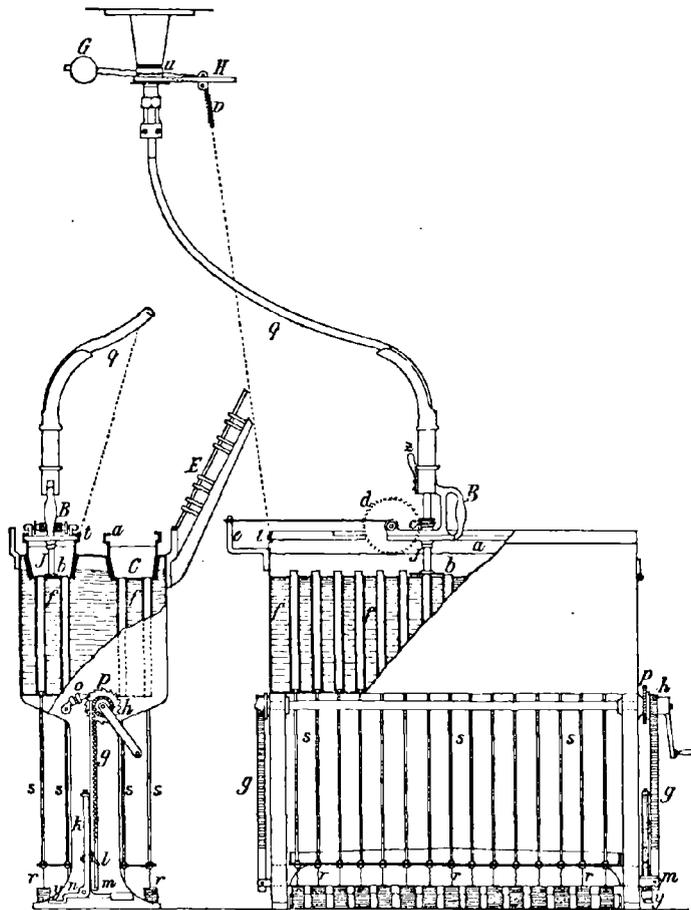


Fig. 139 et 140. — Appareil de Motard pour le moulage des bougies.

et marquées; dans les grandes fabriques ces trois dernières opérations sont exécutées à l'aide de la même machine.

On fabrique depuis quelque temps déjà des *bougies creuses*; ce sont des bougies percées de trois trous dans toute leur longueur. Elles ont l'avantage de ne pas couler en brûlant. L'acide stéarique en fusion dans le godet de la bougie allumée coule alors dans les trois trous du cylindre. Il faut pour fabriquer ces bougies une machine spéciale, dont les moules renferment trois triangles, qui doivent être retirées avant la solidification complète de la matière grasse.

Bougies de paraffine. — Comme les bougies stéariques, les bougies de paraffine, sont toujours préparées par moulage et presque exclusivement à l'aide de machines qui offrent les mêmes dispositions que celles dont il vient d'être question.

La paraffine destinée à la fabrication des bougies est presque toujours mélangée avec 1,5 à 2 p. 100 d'acide stéarique, dont la proportion est élevée jusqu'à 4 p. 100 pour les bougies colorées. Quelques fabricants ajouteraient même jusqu'à 5 p. 100 de stéarine, tandis que, au contraire, on ajoute souvent de la paraffine aux bougies stéariques.

Il faut avoir soin de vérifier avec soin les proportions employées, car le point de fusion s'abaisse considérablement dans ces mélanges de paraffine et d'acide stéarique; ainsi, par exemple, 2/3 de paraffine fondant à 45° et 1/3 de stéarine fondant à 54° donnent une composition avec point de fusion à 41° (moyenne calculée 48°). La même différence (7°) est offerte par un mélange de 1/3 de paraffine fondant à 47° et 2/3 de stéarine fondant à 54°; le point de fusion du mélange est à 48°. La stéarine se sépare facilement du mélange tant que celui-ci est liquide. KREY a trouvé que la teneur en stéarine de la pointe et celle du pied de la bougie mixte différaient de 2 à 3 p. 100¹.

Pour préparer des *bougies noires*, on chauffe la paraffine avec des coques d'anacarde.

Bougies de cire. — Les bougies de cire sont fabriquées par moulage ou à l'aide de la méthode suivante (dite à la *cuiller*) : Les mèches sont attachées à des crochets fixés sur la circonférence d'un cercle (*la couronne*) suspendu librement. On imprime à la mèche, avec les doigts, un mouvement de rotation continu autour de son axe et à l'aide d'une cuiller de forme spéciale, on l'arrose avec de la cire fondue, jusqu'à ce qu'elle en ait pris une quantité suffisante pour qu'elle ait la grosseur nécessaire; après quoi, on donne à la bougie la forme cylindrique en la roulant sur une plaque de marbre ou de bois. Ordinairement, on imprègne d'abord les mèches avec de la cire, on les charge ensuite par arrosage avec la moitié de la cire qu'elles doivent recevoir, puis on les retourne pour les fixer à la couronne par leur autre extrémité et l'on verse l'autre moitié de la cire pour terminer les bougies.

Le *moulage* des bougies de cire a lieu de la même manière que celui des bougies d'acide stéarique et de paraffine; ce procédé est rarement employé.

Les *cierges* peuvent être fabriqués à la cuiller comme les bougies, seulement les arrosages, à partir du quatrième, se font de plus en plus bas, afin d'obtenir la forme conique. On peut les mouler à l'aide de machines analogues à celles qui servent pour les bougies.

Pour préparer les *bougies filées* (rats-de-cave, pains de bougie), on enroule la mèche sur un tambour, puis on la fait passer dans de la cire en fusion, que contient une chaudière, sous un crochet fixé sur le fond de celle-ci. La mèche chargée de cire traverse les trous d'une filière qui lui donnent la grosseur désirée et vient s'enrouler sur un second tambour.

Les *bougies de blanc de baleine*, dites *diaphanes* à cause de leur demi-transparence, ne sont fabriquées qu'en Angleterre et toujours par moulage.

1. Le *réte*ne se comporte du reste dans ses mélanges avec la paraffine de la même manière et l'abaissement du point de fusion est encore plus accentué. KREY a trouvé que pour des mélanges de paraffine fondant à 54 et 49° avec 15 p. 100 de réte, fondant à 90°, les points de fusion étaient à 53° et 47°.

Chandelles. — Le *suif* purifié est la matière employée pour la fabrication des chandelles, qui comprend la fabrication des *chandelles à la baguette* ou *par immersion* et celle des *chandelles moulées*.

Le premier procédé, qui n'est plus guère usité que dans les petites usines, est analogue au procédé à la cuiller, employé pour les bougies de cire. Dans le suif fondu dans une chaudière hémisphérique, on trempe les mèches pour les enduire d'une première couche de matière grasse, puis on les roule sur une table pour leur donner la forme rectiligne et la rigidité nécessaire. Les chandelles rudimentaires ainsi obtenues sont suspendues à un châssis circulaire¹ suspendu au-dessus de la chaudière, puis elles sont descendues dans le bain de suif, maintenu à une température très supérieure à celle de son point de fusion. On les remonte ensuite pour les laisser refroidir à l'air en manœuvrant le châssis suspendu à une poulie et on recommence ainsi jusqu'à ce qu'elles aient acquis la grosseur convenable, puis on les égalise et, lorsqu'elles sont refroidies on les rogne à la longueur voulue.

Les chandelles sont actuellement le plus souvent fabriquées par coulage du suif fondu dans des moules semblables à ceux dont il a été question précédemment (fig. 134 et 135, p. 182) ou bien à l'aide de machines à mouler analogues à celles qui sont employées pour les bougies stéariques.

ÉCLAIRAGE A L'AIDE DES LAMPES

Historique. — On se servait de lampes dans les temps les plus anciens. On attribue leur invention aux anciens Egyptiens. Leur emploi s'est répandu de la Grèce et de Rome dans le reste de l'Europe. En ce qui concerne la perfection artistique de la forme des lampes, on ne doit pas méconnaître que les Grecs et les Romains ont de beaucoup dépassé l'époque moderne, bien que ces lampes des temps anciens, considérées au point de vue technique, fussent construites de la manière la plus défectueuse; cependant, si l'on fait abstraction des quelques perfectionnements dictés par l'empirisme, qui ont été apportés dans la disposition des lampes au xvii^e et au xviii^e siècles (tels que l'emploi du *cylindre de verre*² indiqué par le pharmacien de Paris, QUINQUET, et l'invention des mèches rondes et creuses faite par ARGAND en 1736), il est certain que la construction d'une lampe normale ne devint possible qu'avec le développement des sciences. Il y a environ cinquante ans, la lampe astrale (ou lampe en couronne) était à peu près le seul appareil dont l'usage fût presque général en Europe. Vers 1840, elle fut remplacée par la lampe à tringle ou lampe de bureau et, vers 1850, par la lampe à camphine, dans les cas où on ne préférait pas les régulateurs et les modérateurs imaginés en France. Enfin, en 1860, apparut la lampe à pétrole, qui, avec l'éclairage au gaz, dont l'usage s'était répandu dans l'intervalle, a complètement supplanté la lampe à huile grasse.

1. A la place de ce châssis, on peut se servir d'une simple baguette de sapin ou de noisetier, à laquelle on suspend les mèches, d'où le nom de ce procédé.

2. LÉONARD DE VINCI (1452 à 1519) savait déjà qu'un courant d'air énergique rend la flamme plus éclairante. C'est pour cela qu'il recommanda de munir les lampes d'un cylindre de verre. Malheureusement, il admettait que le cylindre devait être refroidi, ce qui explique pourquoi son usage ne passa pas dans la pratique.

Huiles d'éclairage et lampes. — Les substances liquides qui sont employées pour l'éclairage se divisent en *huiles volatiles* : *camphine*, *photogène* et *huile solaire* ou *pétrole*, et en *huiles grasses*, parmi lesquelles on emploie surtout l'*huile de colza*, l'*huile de navette*, l'*huile d'olives*, l'*huile de poisson* et quelquefois l'*huile siccatrice de pavot* (voy. Matières grasses). Depuis que l'*industrie de la paraffine et de l'huile solaire* a pris un si grand développement et depuis l'emploi du *pétrole* d'Amérique et d'autres provenances, l'importance des huiles grasses comme matières éclairantes a considérablement diminué. Il faut aussi mentionner l'*alcool*, qui depuis quelque temps est aussi employé pour l'éclairage.

La lampe contient les mêmes parties que la bougie ou la chandelle, c'est-à-dire la matière éclairante et la mèche. Pour les lampes, comme pour les bougies et les chandelles, le corps éclairant est liquide, et la différence consiste seulement en ce que dans la bougie (ou dans la chandelle) la substance grasse à l'état *fondu*, pour laquelle la partie supérieure de la bougie forme un véritable réservoir, est brûlée dans cet état, tandis que dans les lampes la matière éclairante se trouve sous forme liquide à la température ordinaire et rend, par conséquent, nécessaire un vase, un réservoir, qui contienne le liquide éclairant et alimente la flamme sans interruption et aussi uniformément que possible.

A la température ordinaire et même au-dessus de 100°, l'*huile de navette* ne se volatilise pas et par suite ne peut être enflammée. L'inflammation et la combustion de cette huile n'ont lieu que lorsqu'elle a été chauffée de manière à donner naissance à des gaz inflammables. Le *pétrole* ou l'*huile solaire* se vaporisent à une température élevée et peuvent distiller sans altération ; à une température encore plus haute, ils se gazéifient et se transforment en majeure partie en gaz d'éclairage. En outre, la richesse en carbone du *pétrole* (88 p. 100 environ) est beaucoup plus grande que celle de l'*huile de navette* (77 p. 100 environ).

C'est pour cela que le *pétrole* brûle à l'air libre avec une flamme fuligineuse, mais qui se change en une flamme blanche, fortement éclairante, dès qu'on a soin de brûler le carbone en excès, en entourant la flamme d'un verre, et d'augmenter ainsi l'afflux de l'air. Tandis que, comme on l'a déjà fait remarquer, l'*huile de navette* n'arrive dans la flamme qu'à l'état *gazéifié*, l'*huile solaire* (et la partie moins volatile du *pétrole* dont la constitution est analogue à celle de l'*huile solaire*) pénètre dans la flamme en majeure partie *sous forme de vapeurs*. Les lampes à huile minérale doivent, par conséquent, être construites de manière à ce que la combustion ait lieu aussi complètement que possible, et qu'aucune trace de la vapeur d'une odeur désagréable ne se dégage sans avoir été brûlée.

Toute lampe doit être construite d'après les principes suivants : 1° Le maximum de lumière, dans un temps déterminé (dans l'espace de 3 ou 8 heures successives), doit être donné par la lampe aussi uniformément que possible. Cette condition, qui est une conséquence de la combustion complète et uniforme de la matière éclairante, peut être réalisée avec l'emploi d'huiles épurées, avec une mèche également épaisse dans toute ses parties, si l'on fait arriver la matière éclairante aussi uniformément que possible vers la flamme, si le point où s'effectue la combustion est suffisamment chauffé, afin que la gazéification soit complète, si l'on règle l'afflux de l'air : une quantité d'air trop faible donne toujours une flamme fuligineuse, un trop grand afflux d'air abaisse la température et fait qu'il se sépare du noir de fumée et qu'il se

forme des produits de distillation d'une odeur désagréable; trop d'air nuit aussi à l'intensité lumineuse de la flamme. 2° La lumière dégagée doit être utilisée aussi convenablement que possible. Les abat-jour et les réflecteurs doivent être cités comme des moyens dont l'emploi est d'un grand secours dans l'éclairage.

Classification des lampes. — Si pour la classification des lampes on se base sur la manière dont l'huile est amenée à l'aide de la mèche au point où s'effectue la combustion, on peut partager toutes les lampes en les groupes suivants :

I. *Lampes à aspiration.* — Au nombre des lampes à aspiration nous mettons toutes celle dans lesquelles l'huile contenue dans un réservoir placé plus bas que la mèche arrive à l'extrémité de celle-ci par capillarité. Suivant la position du réservoir à huile par rapport à la mèche, les lampes à aspiration se divisent en : 1° Lampes dans lesquelles le réservoir à huile est à peu près à la même hauteur que la flamme de la mèche allumée; ces lampes comprennent : celles dans lesquelles la mèche allumée se trouve dans le réservoir à huile lui-même, comme cela a lieu pour la lampe de cuisine et la lampe antique, et celles dans lesquelles le réservoir et le brûleur sont séparés l'un de l'autre, le réservoir étant placé sur le côté du brûleur ou bien disposé circulairement autour de la mèche, comme dans la lampe astrale; 2° Lampes dans lesquelles le réservoir se trouve plus haut que le brûleur; la lampe à tringle ou de bureau est un exemple de ce genre de lampes.

La *lampe antique* (fig. 141) se compose d'une aiguière ouverte ou fermée, contenant l'huile, dans laquelle se trouve une mèche non tressée, qui est maintenue à l'avant de la lampe soit simplement dans une ouverture arrondie, soit dans un lamperon en fer-blanc.

Le niveau de l'huile s'abaissant au fur et à mesure de la consommation, la mèche doit être forcée d'élever l'huile à une hauteur qui dépasse de beaucoup sa force capillaire; l'huile arrivant en trop faible quantité, la flamme devient de plus en plus faible, et elle finit par s'éteindre.

Parmi les lampes à aspiration dans lesquelles le réservoir à huile et le brûleur sont à peu près à la même hauteur, mais séparés, nous mentionnerons la *lampe d'étude*, dans laquelle le réservoir à huile ne se trouve pas au dessus de la mèche, mais est placé sur le côté du brûleur, et les *lampes en couronne*, c'est-à-dire les lampes avec un réservoir annulaire, qui sert en même temps de support pour l'abat-jour. Toutes les lampes dont le brûleur et le réservoir à huile sont à la même hauteur donnent, il est vrai, une belle lumière lorsqu'on se sert du bec d'ARGAND; mais celle-ci est généralement de courte durée et son intensité va toujours en diminuant.

Pour obvier le plus possible à la diminution de l'intensité de la lumière pendant le fonctionnement de la lampe, il suffit simplement de maintenir l'huile dans le brûleur, autant que possible, à la même hauteur; pour atteindre ce but avec les lampes à aspiration, on place le réservoir à huile plus haut que le brûleur. Mais il est aisé de comprendre qu'il faut alors une disposition particulière qui ne permette l'afflux de l'huile vers le brûleur qu'au fur et à mesure qu'elle y est consumée, parce que sans cela l'huile arriverait à la flamme en trop grande abondance et se déverserait. On rencontrait un dispositif de ce genre dans la *lampe à tringle* ou de *bureau*, qui n'a été supplantée que par la lampe à pétrole.



Fig. 141. — Lampe antique.

II. *Lampes à pression.* — Dans toutes les *lampes à pression*, le réservoir à huile est dans le pied de l'appareil et, par suite, très loin du brûleur. Comme l'action capillaire de la mèche ne peut pas élever l'huile à une hauteur aussi considérable, toute lampe à pression est munie d'un dispositif destiné à produire l'ascension de l'huile, et qui amène à la mèche une quantité d'huile plus grande que celle qui peut être consommée; la partie non brûlée s'écoule goutte à goutte, et elle est recueillie dans un réservoir particulier. Toutes ces lampes (dont les principales sont la *lampe Carcel* et la *lampe modérateur*) n'ont plus, pour ainsi dire, actuellement qu'un intérêt historique.

III. *Lampes à pétrole.* — Les huiles minérales, qui sous les noms d'*huile solaire*, de *pyrogène*, de *photogène*, de *pétrole*, d'*huile pétrosolaire*, de *kérosine*, de *Pitt-oil*, etc., ont, depuis 1858, presque entièrement supplanté l'huile de navette, ne sont brûlées que dans des *lampes à aspiration*, dans lesquelles le réservoir pour la matière éclairante se trouve au-dessous de la mèche. Dans les lampes à aspiration, la fluidité des huiles minérales est une circonstance très avantageuse, parce qu'elle facilite l'ascension du liquide dans les tubes capillaires de la mèche, de sorte que l'abaissement du niveau dans le réservoir n'entraîne pas de diminution sensible dans l'intensité de la flamme. A cause de la grande richesse en carbone des nouvelles matières éclairantes, il est nécessaire que leur combustion ait lieu en présence d'un courant d'air énergique, pour qu'elle soit sans fumée et sans suie; dans ce but, on entoure la flamme avec un verre et, en outre, on ne fait dépasser que très peu la mèche au-dessus du brûleur; et enfin on place sur la flamme une petite capsule en laiton, qui dans son milieu est munie d'une ouverture un peu plus longue et plus étroite que le tube qui porte la mèche (qui est plate); au-dessous de la capsule, l'air se mélange avec les vapeurs de l'huile en combustion.

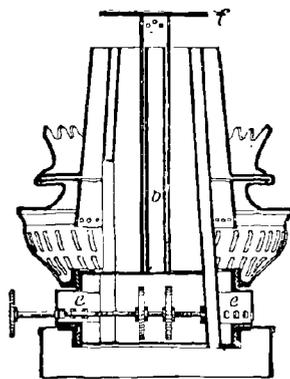


Fig. 142. — Lampe à pétrole de Schuster et Baer.

Dans la lampe à huiles lourdes de SCHUSTER et BAER, par exemple (fig. 142), l'air pénétrant par les trous *e* est amené à la flamme par le tube central *v* et le pied perforé du disque *f*. Comme ce dernier et l'extrémité supérieure du tube *v* s'échauffent rapidement une fois la mèche allumée, l'air froid est aspiré avec une grande force; cet air refroidissant les différentes parties du brûleur, il ne se dégage pas de gaz explosifs et les mèches conservent pendant longtemps leur force aspiratrice. Ce brûleur donne avec l'huile solaire et avec l'huile dite impériale (*Kaiseröl*) une flamme claire, blanche et complètement inodore.

Les lampes que l'on rencontre depuis quelque temps dans le commerce sous le nom de *lampes impériales* ont un pouvoir éclairant qui peut aller jusqu'à 110 bougies. Ces lampes se distinguent des lampes à pétrole usitées jusqu'à ce jour en ce que le tube à air *G* (fig. 143) traverse le réservoir à huile *F* avec la mèche *H*. La pièce en forme d'étoile *B* et le disque règlent la distribution de l'air.

Les *lampes à pétrole à régénérateur* n'ont pas donné jusqu'à présent des résultats pratiques qui méritent d'être signalés.

[La *lampe de HINKS-MESSENGER*, qui est employée pour l'éclairage des appartements, possède deux bcs plats parallèles qui s'ouvrent sous une même capsule percée de deux fentes et peuvent être mus chacun par un pignon. Un dispositif particulier permet d'allumer ou d'éteindre la lampe sans enlever le verre. Cette lampe consomme environ 36.4 gr. de pétrole par carcel-heure.]

Les *brûleurs à vapeurs d'huile*, dans lesquels sont pulvérisées des huiles lourdes de goudron de houille, ont dans ces derniers temps acquis de l'importance, surtout

pour les travaux en plein air. Par exemple, d'après HANNAY, l'huile amenée sous pression en *a* (fig. 144) et s'échappant par le petit orifice dont est muni la buse *c* du tube *b* est pulvérisée à l'embouchure du brûleur, de l'air comprimé ou de la vapeur étant envoyés dans la flamme autour de la buse intérieure *c* dans l'intervalle entre *c* et la buse extérieure *d*.

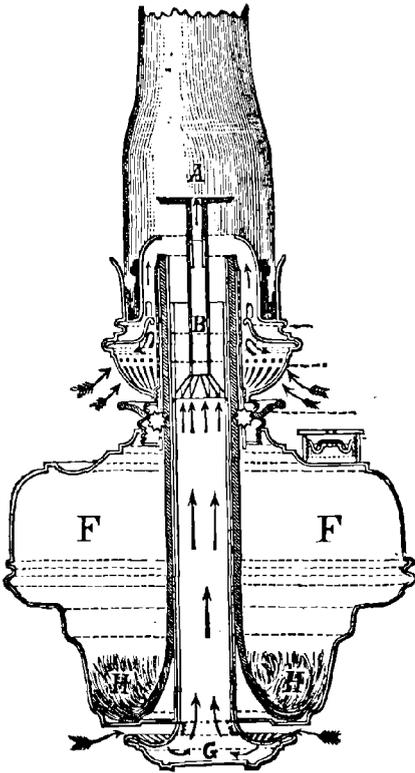


Fig. 143. — Lampe impériale.

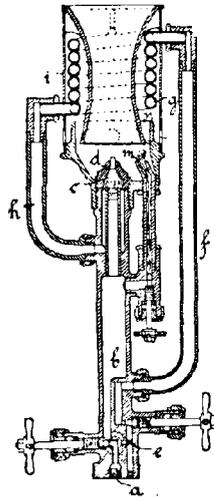


Fig. 144. — Appareil de Hannay pour l'éclairage en plein air.

L'air est amené en *e* avec une pression un peu plus faible que le combustible, il traverse le tube *f*, ainsi que le serpentin *g* et arrive par le tube *h* dans l'espace entre les deux buses *c* et *d*, tandis que l'air nécessaire pour la combustion arrive au-dessus du bord *n*, par les trous dont l'enveloppe *i* est munie. Un petit brûleur à mèche *m* rallume la flamme principale lorsqu'elle vient à s'éteindre.

Dans le dispositif de la LUCIGEN LIGHT COMPANY (le *lucigène*), le combustible est amené dans le vase *p* (fig. 145) d'un réservoir hermétiquement clos au moyen du tube *o* et de l'entrée d'air *q*, de façon qu'en *p* le niveau reste à peu près le même. L'huile est enflammée à la surface et dans le milieu de cette flamme on fait arriver, à l'aide du tuyau *s*, de la vapeur d'eau, qui en même temps aspire de l'air par les orifices *r* et *s*. La vaporisation de l'eau destinée à produire la vapeur introduite en *v*

a lieu dans le serpentin *w* par la chaleur de la flamme elle-même. La gerbe de flamme ainsi obtenue monte à l'intérieur du serpentin et s'échappe par l'ouverture γ .

Les lampes à huile solaire exigeraient, d'après GROTOWSKY, 318 gr. d'huile pour 100 bougies-heure; suivant GLASENAPP, 339 à 500 gr. de pétrole russe seraient nécessaires. Pour les gros brûleurs les meilleurs, FISCHER a trouvé autrefois (1883) une consommation de pétrole ou d'huile solaire de 280 à 380 gr. seulement pour 100 bougies-heure en direction horizontale (voy. p. 210). BECKER (1894) a obtenu 100 bougies-heure avec 260 gr. de pétrole américain et avec 230 gr. seulement de pétrole russe.

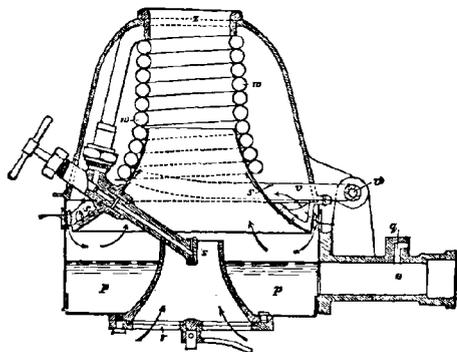


Fig. 145. — Lucigène.

L. V. LEWITZKI, la chambre supérieure A (fig. 146) du réservoir à pétrole, dans lequel le liquide est amené par le tube B à l'aide d'une pompe foulante, est en communication, par l'intermédiaire d'une soupape régulatrice, avec une chambre inférieure L; de cette chambre, la quantité de pétrole nécessaire pour l'imprégnation de

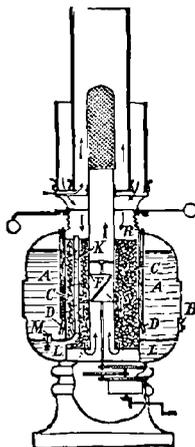


Fig. 146. — Lampe à incandescence par le pétrole de Lewitzky.

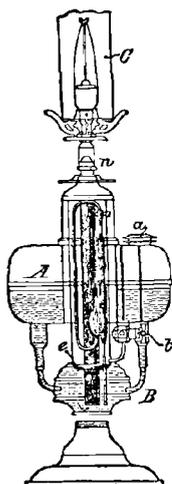


Fig. 147. — Lampe à incandescence par l'alcool de Schuchardt.

Lampe à incandescence par le pétrole. — Dans le dispositif de la matière C est dirigée dans un ou plusieurs tubes ascendants K. L'air nécessaire pour le mélange est chauffé dans une chambre R par la flamme d'une mèche qui se trouve entre deux cylindres disposés concentriquement à l'intérieur du réservoir A; il est ainsi entraîné à travers la matière imprégnée; ainsi mélangé avec des vapeurs de pétrole, il est ensuite dirigé, au moyen des ailettes F, actionnées par un moteur renfermé dans le socle de la lampe, vers le manchon, qu'après avoir été allumé il porte à l'incandescence. Les lampes à incandescence par le pétrole ne sont encore que peu répandues; les lampes à alcool le sont plus.

Éclairage par l'alcool. — Les progrès réalisés dans la préparation de manchons à incandescence résistants et peu chers¹ ont conduit à essayer d'employer l'alcool pour l'éclairage.

La lampe de SCHUCHARDT n'a pas de mèche. Comme le montre la figure 147,

1. Un kilog. d'azotate de thorium coûtait encore, en 1895, 2 250 à 2 375 fr., et aujourd'hui (1899), il ne coûte plus que 43 fr. 75 à 48 fr. 75.

l'alcool, versé dans le réservoir annulaire A par l'orifice *a* fermant à vis, coule par deux tubes dans le réservoir B et de là monte dans le tube médian. Lorsque la lampe doit être allumée, on fait couler par le robinet *b* une petite quantité déterminée d'alcool dans la capsule *e* et on l'enflamme. Le bec de chauffage qui se trouve au-dessus, étant ainsi allumé, vaporise l'alcool contenu dans le tube médian. La vapeur produite pénètre en *n*, dans un petit brûleur de Bunsen, au-dessus duquel est suspendu le manchon C. D'après les expériences de F. FISCHER (1896), la lampe donne une lumière agréable et belle, lorsqu'on emploie de l'alcool à 93°, tandis qu'avec de l'alcool marquant moins de 90° elle ne peut plus servir. La lampe consommait en moyenne par heure 97 cm³ d'alcool à 93° et donnait avec un manchon neuf 42 bougies ; au bout de 60 heures elle n'en donnait plus que 36. La lampe de SIEMENS est pourvue d'une mèche.

Dans la grande lampe de SCHUCHARDT (fig. 148), on peut brûler de l'alcool même à 86°. Pour remplir la lampe, on verse l'alcool par *u* dans le bassin *n*, le robinet *h* étant fermé. Pour l'allumer, on ouvre le double robinet *h*, en tirant l'anneau *o*. La communication du bassin par le tube *k* avec le gazéificateur *a* est ainsi établie, et en même temps le récipient annulaire *g*, rempli d'amiante, reçoit, par le tube *i*, la quantité d'alcool nécessaire pour commencer la gazéification. On ouvre ensuite la soupape *x* de l'entonnoir d'allumage *l*, et en introduisant dans ce dernier une mèche allumée, on enflamme l'alcool contenu dans le récipient *g*. L'alcool renfermé dans le gazéificateur est ainsi chauffé à l'ébullition,

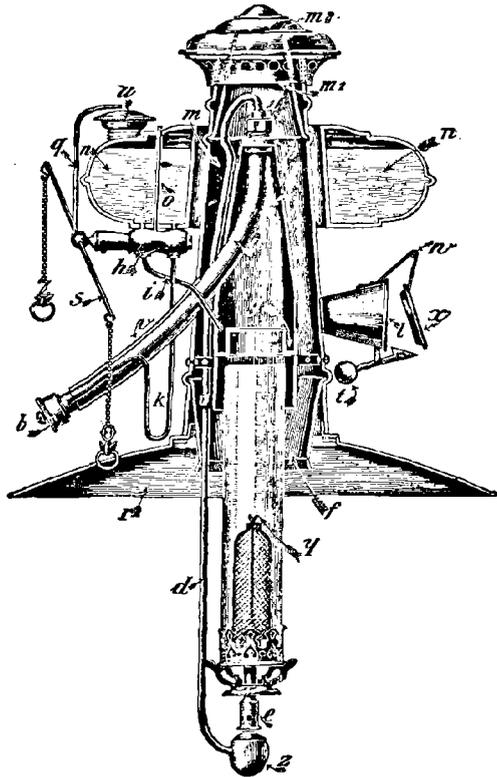


Fig. 148. — Grande lampe de Schuchardt.

se rend par le tube *d* et la boule *Z* dans le brûleur et s'enflamme au-dessus du verre à l'alcool encore en combustion du récipient *g*. Lorsque la lampe a été ainsi allumée, la vaporisation de l'alcool continue sous l'influence de la chaleur de la flamme éclairante. Le levier de sûreté est destiné, grâce à sa position, à permettre que le remplissage du bassin avec l'alcool ait toujours lieu, le robinet *h* étant fermé. Dans le gazéificateur *a* se trouve un tube en gaze métallique fine rempli d'amiante, qui empêche que l'alcool se vaporisant en *a* ne produise un bouillonnement trop vif, et il rend par suite uniforme le dégagement des vapeurs. A une de ses extrémités, le gazéificateur est pourvu d'une fermeture à vis *b*, qui peut être enlevée lorsqu'un

nettoyage est devenu nécessaire ou qu'il est utile de renouveler l'amiante. Par son ouverture inférieure *p*, le gazéificateur communique avec le tube *d*, sur lequel il est fixé à vis. La boule *Z* est également remplie d'amiante enfermée dans une gaze métallique qui, au début de la gazéification absorbe le liquide résultant de la condensation des vapeurs. Mais la boule ne tardant pas à s'échauffer, les portions liquéfiées repassent peu à peu à l'état de vapeurs. Pour éteindre la lampe, on tire l'anneau *z*. On arrête ainsi l'afflux de l'alcool dans le gazéificateur. La lampe brûle ensuite encore quelques instants, jusqu'à ce que l'alcool encore contenu dans le gazéificateur soit vaporisé. Des expériences ont donné, en moyenne, 71,3 lampes HEFNER pour

138,2 cm³ d'alcool, soit 196 cm³ pour 100 bougies-heure.

[La lampe à incandescence par l'alcool construite par A. ENGELFRED, sous le nom de *bec callophane*, se compose d'un récipient à alcool monté sur un étui cylindrique, dans lequel se trouvent les quatre colonnes *A* (fig. 149), aboutissant à un dôme *B*, qu'elles supportent. Des mèches de coton sont placées dans ces colonnes et établissent une communication continue entre ce dôme et le réservoir d'alcool. Au centre se trouve une petite veilleuse portant une molette pour le réglage de la flamme. Sur le dôme vient se visser le bec proprement dit, formé, comme le bec Bunsen, d'un ajutage *C*, avec une cheminée métallique munie d'orifices sur les côtés et aboutissant à la partie supérieure, en *D*, à une

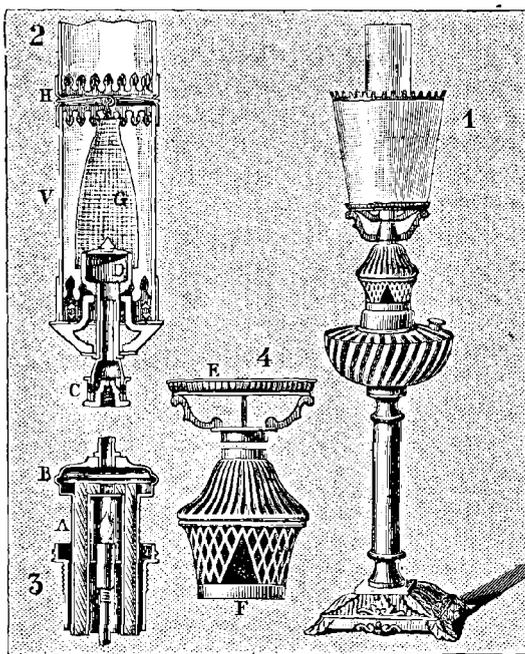


Fig. 149. — Bec callophane d'Engelfred.

tête, qui sert à maintenir le manchon *G*; ce dernier est porté à sa partie supérieure par un crochet, fixé lui-même à une tige métallique transversale. Pour faciliter la suspension et la manipulation du manchon, le verre *V* est formé de deux parties qui se raccordent en *H*. Une monture ajourée *F* recouvre la partie *AB* et sert également de support pour le porte-globe *E*.

Pour faire fonctionner la lampe, on commence par allumer la veilleuse; l'alcool monte alors dans le dôme *B* par les mèches mentionnées précédemment et se réduit en vapeurs; celles-ci arrivent en *D*, où on les enflamme, et le manchon est ainsi immédiatement porté à l'incandescence. D'après A. ENGELFRED, un bec callophane donnant une intensité lumineuse de 50 bougies dépense par heure environ 60 gr. d'alcool sans grille de récupération et 40 gr. avec grille de récupération.]

La *lucine* de GUTTMANN et HERZFELD est une solution de naphthaline dans l'alcool, qui est brûlée sans manchon.

ÉCLAIRAGE AU GAZ

Pouvoir éclairant des différents éléments du gaz. — THORP et FRANKLAND (1888) ont déterminé dans quelles proportions les différents éléments du gaz de houille contribuent au pouvoir éclairant de la flamme. 1 pied cube (28,3 lit.) de *vapeur de benzol* dilué avec de l'hydrogène a donné dans un cas 69,71 bougies; mélangé avec un égal volume d'oxyde de carbone, il a donné 73,38 bougies, et avec du gaz des marais 92,4 bougies, dans une autre expérience 93,94 bougies. Avec le dernier gaz, on obtint donc, avec la même quantité de benzol, environ 10 p. 100 de pouvoir éclairant de plus que lors de la dilution avec de l'hydrogène. Il est hors de doute que la température beaucoup plus élevée de la flamme du gaz des marais produit l'effet lumineux plus intense en comparaison de celui qui est donné par la flamme de l'hydrogène; les particules incandescentes sont avec le premier portées à une plus haute température et la plus grande intensité lumineuse est ainsi obtenue.

D'après SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1889), 3,939 gr. d'hydrocarbures aromatiques, avec 77 p. 100 de benzol dans le gaz, ont produit 0,622 carcel ou 0,157 carcel pour 1 gr. d'hydrocarbures aromatiques, ou bien encore il a été fourni pour cent du pouvoir éclairant total :

Par les hydrocarbures lourds.....	34,9	
Par les hydrocarbures aromatiques avec 92 p. 100 de benzol.	49,2	} 65,1
— — — — — 52 — — — — —	15,9	

Des recherches ultérieures ont montré que les 3 à 4 p. 100 d'éthylène qui sont contenus dans le gaz moyen ne contribuent que peu au pouvoir éclairant. 1 p. 100 augmente le pouvoir éclairant de 3,25 p. 100; par conséquent les autres 3 à 4 p. 100 de 10 à 13 p. 100. Il resterait pour l'acétylène et le propylène 22 à 25 p. 100 du pouvoir éclairant ¹.

Brûleurs ou becs. — Les *brûleurs* ou *becs* sont en fer, en laiton, en porcelaine ou en stéatite. Les brûleurs en porcelaine et en stéatite n'ayant pas l'inconvénient de s'obstruer par suite de l'oxydation des bords des orifices d'écoulement du gaz, doivent être préférés aux becs métalliques.

Les types de brûleurs les plus importants sont les suivants : 1° le *bec à un trou* ou *bec bougie*, consiste en un court cylindre creux, qui est fermé supérieurement par une plaque munie d'un orifice étroit; 2° le *bec à fente*, qui est terminé par une petite sphère creuse munie d'une fente longitudinale pratiquée avec un trait de scie; sa flamme est plate, plus large que haute, et il est très employé pour l'éclairage des rues; à cause de la forme de la flamme, on nomme aussi ce bec *bec papillon*; si deux becs à fente sont inclinés l'un sur l'autre, de manière que les deux flammes se pénètrent et n'en forment qu'une seule, on a le *bec géminé*, qui donne plus de lumière que les deux becs séparés; 3° le *bec Manchester* (bec à

1. D'après J. SHEARD (1888), chaque quantité de 1 p. 100 d'*acide carbonique* dans le gaz d'éclairage produit une diminution du pouvoir éclairant de 2,3 p. 100 avec le bec d'ARGAND, de 5,6 p. 100 avec le bec plat et 9,9 p. 100 avec le bec de BRAY.

deux trous, bec en queue de poisson) a, au lieu de la fente du bec papillon, deux trous qui sont inclinés l'un sur l'autre sous un angle de 90° , de sorte que les deux courants de gaz qui s'échappent de ces orifices s'aplatissent mutuellement et se réunissent en donnant lieu à une flamme plate, dont la surface n'est pas dans le plan des deux trous, mais perpendiculaire à ce plan; 4° dans le *bec d'ARGAND* la flamme est formée d'une série de petits jets disposés circulairement et dont chacun s'échappe d'un orifice particulier. Le brûleur est une couronne creuse dont la surface supérieure est munie de petits trous; 5° le *bec de DUMAS* ressemble au bec d'ARGAND, seulement la flamme est produite par un courant gazeux qui sort d'une fente circulaire; 6° dans le *bec soleil*, on a un certain nombre de brûleurs à deux trous ou à fente, qui sont placés de façon que leurs flammes se fondent les unes dans les autres; ils sont munis d'un réflecteur et d'un ventilateur et conviennent pour l'éclairage des églises, des théâtres, des grandes salles, etc.

Les *becs intensifs* ou à *récupération*, dans lesquels le gaz et l'air sont échauffés, offrent une importance particulière. Le bec de FR. SIEMENS, qui est le plus répandu, se compose, comme le montrent les figures 150 à 152, de plusieurs compartiments concentriques. L'air qui pénètre par *a* (fig. 150) suit le trajet indiqué par les flèches à travers les chambres régénératrices extérieures *d*, pour venir brûler, en dehors du cylindre en porcelaine ζ , le gaz qui s'échappe des tubes *r* disposés en couronne dans le régénérateur. Les produits de la combustion se dégagent en partie par le cylindre en porcelaine ζ et le régénérateur intérieur *s*, duquel ils passent par l'ajutage *g* dans la cheminée latérale (fig. 150 et 152), qu'ils traversent de bas en haut pour se rendre dans une autre cheminée établie au-dessus du cylindre en porcelaine ζ ; une autre partie des produits de la combustion se dégage directement dans la cheminée supérieure et cède directement sa chaleur à celle-ci, tandis que la portion qui passe par le régénérateur *s* sert pour l'échauffement de l'air et du gaz. L'air échauffé est distribué convenablement au moyen de peignes diviseurs, qui sont établis un peu au-dessus de l'orifice des tubes à gaz. On voit que l'air qui monte pour s'échauffer dans les chambres régénératrices extérieures et le gaz qui se dégage par les petits tubes *r* marchent en sens contraire de la flamme qui se recourbe pour pénétrer dans le régénérateur central et le parcourir de haut en bas, de sorte que si les surfaces sont suffisantes, il se produit un échange complet de la chaleur entre l'air, le gaz et les produits de la combustion.

Lorsqu'il s'agit de projeter la lumière de haut en bas, on peut recommander le

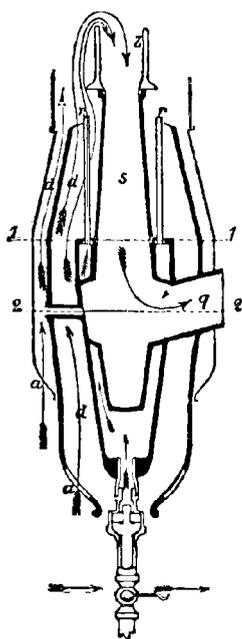


Fig. 150. — Bec intensif de Siemens; section verticale.

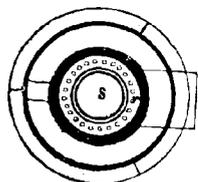


Fig. 151. — Bec intensif de Siemens; section suivant 1-1.

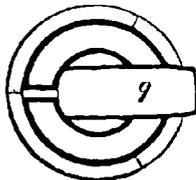


Fig. 152. — Bec intensif de Siemens; section suivant 2-2.

bec renversé de SIEMENS, avec récupérateur (fig. 153). Le tube adducteur du gaz G débouche dans l'anneau horizontal R, sur la surface inférieure duquel sont vissés un certain nombre de petits tubes *r*, dont l'ensemble forme au-dessous de R, comme le montre la figure 154, un cercle plus petit. Dans la partie la plus basse et la plus étroite du cercle formé par les tubes *r*, se trouvent les orifices de ceux-ci. Dans ce point se dégage de haut en bas, pour être brûlé, le gaz amené par le tube adducteur dans l'anneau R. L'air nécessaire pour la combustion du gaz est introduit par en bas (voy. les flèches) dans l'enveloppe extérieure M; il monte d'abord au-dessus de *m*, puis il arrive dans la partie où se trouvent les tubes *r*, qu'il entoure, et se dégage inférieurement sous forme de flamme avec le gaz combustible. Afin

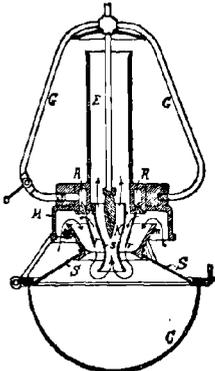


Fig. 153. — Bec renversé de Siemens.

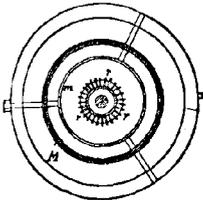


Fig. 154. — Bec renversé de Siemens; section horizontale.

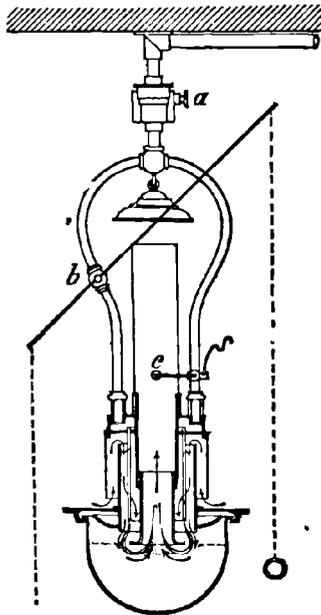


Fig. 155. — Bec renversé de Siemens en place.

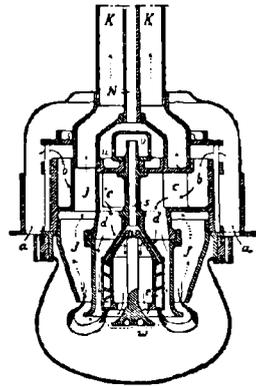


Fig. 156. — Bec à régénérateur de Foster.

que l'air et le gaz se mélangent convenablement, l'enveloppe intérieure *m* est munie inférieurement et du côté de sa face interne d'une pièce annulaire qui, en ce point, rétrécit beaucoup le passage de l'air. La flamme se développe en dessous, mais elle se relève bientôt dans le tube *s* (qui est en porcelaine, ou en une autre matière réfractaire, ou bien en métal) pour se dégager dans la cheminée E.

La Société FR. SIEMENS ET C^{ie}, de Berlin, livre ce bec avec la forme représentée par la figure 153. En *a* est la vis qui sert à régler la pression du gaz, en *b* le robinet d'arrivée du gaz, en *c* la flamme pour l'allumage.

Dans le *bec à régénérateur* de J.-M. FOSTER, le gaz introduit par le tube N (fig. 156) est échauffé principalement en *u*, il passe par de petits orifices dans l'espace *v* et par le tube *s* il se rend au brûleur annulaire *e*. L'air aspiré en *a* passe de l'espace annulaire *b*, par *c*, dans l'espace annulaire *d*, pour s'échapper inférieurement, suivant la direction des flèches, des deux côtés du brûleur; au moyen de

l'ajutage w , le courant d'air intérieur est amené aussi près que possible de la flamme. Les produits chauds de la combustion se dégagent par J et K.

Dans le *bec de WENHAM* (fig. 157), le gaz se rend au brûleur e par le tube g , terminé inférieurement par deux branches. L'air pénétrant par a arrive au brûleur en traversant le tube n et l'espace C, tandis que les gaz de la combustion montant par τ échauffent le gaz et l'air.

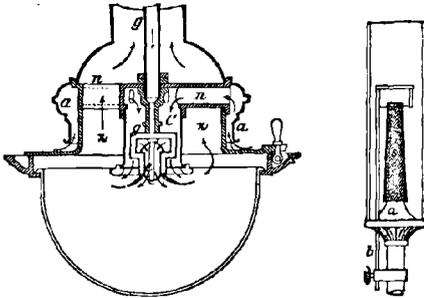


Fig. 157. — Bec Wenham. Fig. 158. — Bec Auer.

de BUNSEN a , au-dessus duquel est suspendu à un support mobile b , à l'aide d'un fil de platine, un manchon en laine ou en fil s . Le tissu est imprégné d'une solution d'azotate de lanthane et de zircon ou d'yttrium, ou d'erbium et de zircon; celle-ci peut être remplacée par de la magnésie. Le tissu est brûlé par la flamme et il reste un squelette cylindrique incandescent formé des oxydes des métaux précédents et qui rayonnent une lumière parfaitement fixe. Mais la quantité de lumière diminuait promptement, en outre le manchon était très fragile. PINRSCH (1888) perfectionna le brûleur; mais après comme avant la lampe devait être maniée avec beaucoup de précaution.

Depuis lors, les manchons ont subi des perfectionnements considérables et le nouveau système a devancé les becs intensifs. Maintenant ils sont formés principalement d'oxyde de thorium.

[*Préparation des manchons.* — Pour préparer les manchons, on commence par laver le tissu qui doit être imprégné de la solution saline d'abord avec de l'ammoniaque, puis avec de l'acide chlorhydrique au dixième, ensuite avec de l'eau tiède, à grande eau et enfin avec de l'eau distillée. Les oxydes destinés à produire l'incandescence sont dissous dans la proportion de 108 gr. d'oxydes anhydres (= 225 gr. d'azotate) par litre d'eau distillée (avec cette quantité on fait à peu près 190-200 manchons). Dans la solution ainsi obtenue, on fait tremper les manchons pendant un quart d'heure, puis on les fait sécher, d'abord sur des fils de nickel, ensuite dans une essoreuse et finalement dans une étuve chauffée à 60°. On donne la forme au manchon au moyen d'un tronc de cône en bois; on fait un ourlet à son sommet, qu'on enduit d'une couche de *fixine* (composition à base de zircon ou d'azotate d'alumine), afin de donner plus de solidité à la tête, puis on y coulisse un fil d'amiante, au moyen duquel on le suspend à une potence, à une tige centrale ou à une couronne. On incinère ensuite le manchon avec un bec de Bunsen, en commençant par la tête, puis on calcine fortement en chauffant l'intérieur avec la flamme du même bec, puis avec un brûleur sur rampe qui ne brûle pas bleu; on enfonce le manchon jusqu'à moitié et on le relève peu à peu. Quant il est cuit (1 heure environ), il est devenu solide et, de 18 cm. de longueur qu'avait le tissu, il

ne reste que 7 cm. environ et 1,5 à 2 cm. de diamètre. On le plonge ensuite dans un bain de collodion riciné à 5 p. 100, on le sèche et on l'emballé. Après que le manchon a été mis en place dans l'appareil où il doit être porté à l'incandescence, il faut avoir soin de le décollodionner, et dans ce but on place le verre sur le bec, que l'on ouvre graduellement.]

Relativement au pouvoir d'émission lumineuse, l'oxyde de néodymium, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de lanthane et l'yttria jusqu'à 1 p. 100 en chiffre rond sont sans influence sur les manchons contenant pour 99 parties d'oxyde de thorium 1 partie d'oxyde de cérium. Même 2 p. 100 d'oxyde de néodymium, d'oxyde de lanthane et d'yttria n'entravent pas l'action photométrique. De grandes quantités de ces substances sont nuisibles. Des mélanges purs d'oxyde de thorium et d'oxyde de cérium exigent pour 1 bougie-heure les quantités de gaz suivantes :

Oxyde de thorium p. 100	Oxyde de cérium p. 100	Consommation de gaz après heures d'éclairage.		
		100	400	800
99,9	0,1	12	25	15 litres.
99,5	0,5	3,3	4,3	5,2 —
99	1	2,6	3	3,6 —

D'autres expériences ont donné :

Oxyde de thorium p. 100	Oxyde de cérium p. 100	Consommation horaire de gaz pour 1 lampe Hefner.
99	1	1,7 litres.
98	2	2,2 —
97	3	2,4 —
96	4	4,2 —
90	10	13 —
80	20	27 à 34 litres.
70	30	81 85 —
50	50	87 110 —

H. KRÜSS (1898) a déterminé l'éclat de la lumière d'un bec à incandescence par le gaz suivant différentes directions.

	Bec à incandescence par le gaz.	Le même avec cloche holo-phane.
80° en bas.	0,7	16,5
70 —	5,9	25,4
50 —	23,4	24,1
30 —	44,0	45,7
10 —	52,2	60,5
0° horizontalement.	60,5	63,2
10 en haut.	60,5	61,9
30 —	53,6	18,2
50 —	45,7	23,4

Relativement à la *théorie de la lumière par incandescence*, les opinions sont encore divergentes. Quelques-uns admettent des actions moléculaires ou de contact. Suivant A. LE CHÂTELIER et O. BONDOUARD (1898), toutes les théories exposées jusqu'ici pour expliquer le grand pouvoir éclairant du bec AUER sont en contradic-

tion avec l'observation directe des faits et les lois ordinaires de la radiation suffisent pour expliquer l'effet des manchons incandescents. La théorie du bec AUER doit, d'après ces savants, être formulée de la manière suivante : Le manchon est composé d'une matière dont le pouvoir émissif, à la température où il fonctionne, est différent pour les différentes radiations; c'est donc, au moins à cette température, ce qu'on appelle un corps coloré. Son rendement avantageux résulte de ce que son pouvoir émissif très grand, voisin de l'unité pour les radiations bleues, vertes et jaunes, est moindre pour le rouge, sans doute de beaucoup plus faible pour l'infra-rouge. La proportion d'énergie rayonnée sous forme de radiations visibles est par suite très grande; cependant la valeur de l'énergie ainsi rayonnée est moindre que celle qui serait émise par un corps noir pris à la même température. Mais un corps noir semblable placé dans les mêmes conditions de chauffage et avec une même étendue de surface rayonnante prendrait seulement une température beaucoup plus basse et n'aurait qu'un rendement beaucoup plus faible¹. — Cette théorie trouve sa confirmation dans la lumière de NERNST (voy. p. 207).

STÉPHANI (1894) a comparé les spectres de la lumière AUER et de la lumière de l'arc électrique. Dans cette dernière, les couleurs sont uniformément représentées en étendue et intensité, de façon que leur mélange produit la lumière blanche de l'arc électrique. Dans la lumière AUER, au contraire, la partie verte du spectre l'emporte de beaucoup en intensité, même en étendue, le jaune n'est représenté que très faiblement; en outre, le rouge n'a pas un plus grand développement que dans la lumière de l'arc électrique. La prédominance de la partie verte, avec l'absence des couleurs complémentaires correspondantes, est la cause de la lumière verte produite par le bec AUER.

Spectres du bec Auer et de la lampe à arc.

Rouge	Orangé	Jaune	Vert	Bleu	Violet	Bec Auer.
Rouge	Orangé	Jaune	Vert	Bleu	Violet	Lampe à arc.

1. D'après TYNDALL (*La chaleur mode de mouvement*, 1875), la radiation d'une flamme de gaz claire contient tout au plus 4 p. 100 de rayons lumineux. Maintenant, d'après les mensurations d'HELMHOLTZ, un bec d'Argand ordinaire contient à peu près 12 p. 100 de rayons calorifiques, en comparaison de sa chaleur de combustion. Il résulte de là que, moins de 0,5 p. 100 de la chaleur de combustion d'une flamme Argand est transformée en lumière. On a trouvé au contraire qu'une lampe à incandescence émet 75 p.100 de son énergie électrique sous forme de radiation, et 5,5 sous forme de lumière. Si, par conséquent, il était possible de transformer la dixième partie de l'effet calorifique absolu du gaz d'éclairage en énergie de lampe à incandescence à l'aide d'un moteur à gaz et d'une dynamo, cet emploi indirect du gaz d'éclairage fournirait plus de lumière que la combustion directe dans le bec Argand.

Les *rayons solaires* qui passent par une ouverture de 0,9 mm. de diamètre correspondent, d'après W. THOMSON, à 126 bougies, soit presque à 20000 par cm². La *lumière lunaire* est égale à l'éclairement d'une bougie normale à 2,3 m. de distance.

[L'*héliogène* est également un brûleur à incandescence qui mérite d'être signalé. Il se compose de deux parties, le brûleur et la *plume*. Le brûleur est un bec Manchester en stéatite, qui donne la flamme sous forme d'une nappe très mince, ce qui permet d'avoir une combustion parfaite et une puissance calorifique élevée, sans l'emploi d'un verre. La plume est composée de fils indépendants les uns des autres, noués d'une certaine façon sur une anse métallique infusible, fixée elle-même sur un support, qui est placé sur le brûleur.]

Le *bec à incandescence de FAHNEJELM* donne d'excellents résultats. Un bec en queue de poisson est alimenté avec du gaz à l'eau (voy. p. 62) et des baguettes de magnésie, de chaux, de zircone, de kaolin, d'acide silicique, etc., sont portées au rouge par la flamme. Ces corps sont maintenant généralement remplacés par des manchons.

STRACHER (1894) a trouvé que dans l'éclairage au *gaz à l'eau* le fer carbonyle mélangé à ce dernier nuit considérablement au pouvoir éclairant des corps incandescents. Après sa séparation par lavage avec de l'acide sulfurique, 200 litres de gaz à l'eau ont donné avec un peigne en magnésie 35 à 50 bougies. En outre, tandis que, avec des manchons portés à l'incandescence avec du gaz à l'eau contenant du fer carbonyle le pouvoir éclairant tomba en 200 heures de 120 à 40 bougies, ces manchons, après l'élimination de la combinaison de fer gazeiforme, donnèrent constamment, avec une consommation de 360 litres, 140 bougies jusqu'à 435 heures. Ce mode d'éclairage mérite d'attirer l'attention.

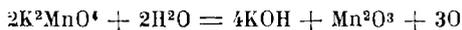
Lumières diverses. — TESSIÉ DU MOTAY préparait de l'*hydrogène* en chauffant de l'hydrate de chaux avec du charbon :



il obtenait (par exemple, à Vienne, à la gare de l'Ouest) de l'*oxygène* en chauffant d'abord au contact de l'air jusqu'à 450° environ du peroxyde de manganèse mélangé avec de la potasse (ou de la soude) caustique; il se formait du manganate de potassium :



et il faisait ensuite passer de la vapeur d'eau surchauffée sur le mélange, ce qui donnait lieu à la réaction inverse :



Le mélange de potasse caustique et d'oxyde de manganèse, calciné dans un courant d'air, se transforme de nouveau en manganate de potassium, et ainsi de suite.

La *flamme de gaz détonant* produite avec ce mélange était dirigée (par exemple à l'exposition de Paris en 1867) sur de petits cylindres de magnésie et de zircone. Ce procédé est partout abandonné.

Si l'on met en contact avec un cylindre de chaux caustique une flamme de *gaz détonant* ($\text{H}^2 + \text{O}$), la chaux est portée au rouge blanc intense et produit une lumière blanc-bleu, dont l'œil peut à peine supporter l'éclat. On s'est servi de cette lumière notamment dans les grandes villes des Etats-Unis, pour obtenir un éclairage intense, pour l'éclairage des phares, pour produire des projections d'objets microscopiques dans les cours publics, etc. Dans la guerre de sécession des États-Unis,

l'armée de l'Union s'en est servie lors du siège de quelques forts. On nomme cette lumière : *lumière sidérale*, *lumière de chaux*, *lumière au gaz oxyhydrique*, *lumière de Drummond*.

Enfin, on a aussi mis à profit la lumière intense que produit la combustion du *magnésium*; mais ce mode d'éclairage est très coûteux, 100 bougies-heure revenant à 75 centimes ou 1 franc.

ÉCLAIRAGE A L'ACÉTYLÈNE

Brûleurs à acétylène. — L'acétylène préparé dans les appareils décrits précédemment (p. 135) peut, après son épuration être, comme le gaz de houille, amené au moyen de conduites, aux différents brûleurs qu'il doit alimenter.

Lorsqu'on se sert de l'acétylène pour l'éclairage, il ne faut pas oublier qu'à la température de combustion il se produit une polymérisation de ce gaz dans la flamme, aussi bien qu'à l'intérieur du brûleur, dès que la température de celui-ci s'est suffisamment élevée. Les produits de polymérisation liquides et solides forment extérieurement devant l'orifice du brûleur, ainsi qu'intérieurement, des dépôts adhérents qui obstruent d'autant plus facilement les brûleurs que leurs orifices sont plus étroits. C'est pour cela que les becs à fente ne conviennent pas pour l'acétylène, parce que les fentes étroites se bouchent avec trop de facilité.

Les becs à deux trous se sont montrés un peu meilleurs. Les *becs de BRAY* qui ont été faits pour l'acétylène avec des canaux tout à fait étroits, sont actuellement encore employés. Dans le bec à deux trous, deux courants de gaz ronds ou ovales s'échappant de canaux inclinés l'un sur l'autre s'aplatissent mutuellement et produisent une flamme offrant la forme d'un éventail. Dans le bec de *BRAY* les canaux sont creusés dans une masse porcellanique formant la tête du brûleur et enchâssée dans une pièce de laiton. Ces brûleurs donnent une belle flamme et un très bon rendement photométrique, mais ils s'obstruent au bout de très peu de temps, de sorte qu'on est obligé de les nettoyer très fréquemment pour pouvoir s'en servir. L'emploi de becs à orifices étroits a pour conséquence inévitable l'obstruction rapide de ces orifices. Mais l'acétylène ne pouvant pas être brûlé dans des becs à larges ouvertures, on a été forcé, pour obtenir un résultat satisfaisant, de le mélanger avec d'autres gaz. Le mélange avec de l'air effectué, comme dans le bec de *BUNSEN*, dans le brûleur même, a donné les meilleures résultats, et c'est d'après ce principe qu'ont été construits les becs dont il va être question.

Dans celui qui est représenté par la figure 159, le principe du mélange avec de l'air est combiné avec celui du bec à deux trous. Il se compose de deux tubes métalliques qui sont inclinés l'un sur l'autre sous un angle de 90°. Ces deux tubes sont munis chacun de petites têtes en stéatite, qui forment la tête proprement dite du brûleur. Dans la partie inférieure de ces têtes se trouve un orifice étroit par lequel s'échappe le gaz, et qui est entouré de quatre trous pour le passage de l'air. L'acétylène pénètre par cet orifice, entraîne avec lui l'air nécessaire par les trous latéraux et s'échappe par l'orifice supérieur plus large. Les deux courants gazeux se rencontrent après avoir parcouru un certain trajet dans l'air, et donnent naissance à une flamme en forme de papillon, qui est produite, non pas sur le brûleur, mais

au-dessus de ce dernier dans l'air. L'orifice du brûleur est ainsi maintenu relativement froid. Comme, en outre, il est large et ne peut que difficilement se boucher, il peut être facilement nettoyé. Les becs de VIARD et de LUCE et les brûleurs universels de MARBEC sont analogues. Le bec en fente représenté par la figure 160 se compose d'une pièce métallique, à l'extrémité inférieure de laquelle se trouve le canal d'arrivée du gaz, qui est entouré de trous donnant entrée à l'air, tandis qu'à l'extrémité supérieure est fixé un brûleur en fente à tête creuse. Dans le brûleur du système BULLIER, plusieurs conduits latéraux produisent également un appel d'air.

Le brûleur de BILLWILLER est formé d'une pièce creuse en laiton A (fig. 161), dont la tête est percée de deux canaux placés vis-à-vis l'un de l'autre et inclinés l'un sur l'autre sous un angle de 90°; dans ces canaux sont fixés deux cylindres en stéatite B. Ces derniers sont également perforés et ils sont munis de petits

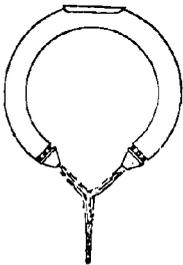


Fig. 159.

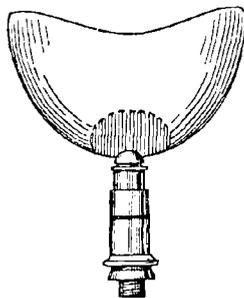


Fig. 160.

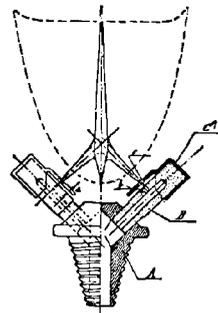


Fig. 161.

Brûleurs à acétylène.

orifices d'écoulement *b*, dont les axes se rencontrent dans l'axe principal du brûleur. Une pièce de forme particulière C, en tôle de nickel, est placée sur B de telle façon qu'un lobe de cette pièce recouvre l'orifice d'écoulement à une certaine distance *a* et permette que l'air arrive de trois côtés à cet orifice. Le lobe lui-même est pourvu, vis-à-vis de l'orifice d'écoulement du gaz, d'une ouverture *c*, un peu plus grande. L'acétylène sort par *b* avec une certaine vitesse et il s'élance par l'ouverture *c* du lobe vers l'axe du brûleur. En traversant l'intervalle *a*, le gaz entraîne de l'air avec lui, qui s'y mélange intimement et apporte une quantité suffisante d'oxygène, de sorte que le mélange de gaz et d'air peut brûler complètement. Ce brûleur fonctionne exactement comme le bec de BUNSEN, que tout le monde connaît. Les deux flammes se rencontrent dans l'axe du brûleur et forment une flamme verticale, offrant la forme ponctuée dans la figure. Ce brûleur a donné à une pression de 50 mm. d'eau 25 bougies avec 22 litres d'acétylène.

D'après P. WOLFF (1898), des brûleurs d'un à cinq trous ont exigé pour 100 bougies-heure 86 à 216 litres d'acétylène, le bec papillon de BRAY 49 à 64 litres, le bec en fente 51 à 87 litres, suivant WEBER (1898) 50 à 120 litres; différents becs ont, d'après BULLIER, exigé 60 à 200 litres.

Un mélange de 3 parties de gaz d'huile et 1 partie d'acétylène donne de très bons résultats pour l'éclairage des chemins fer.

[**Lampes à acétylène.** — Comme on l'a dit précédemment (p. 140), l'acétylène peut être produit dans l'appareil même où il doit être brûlé. Parmi les nombreux appareils ou lampes à acétylène qui ont été construits dans ce but nous citerons, par exemple, les dispositifs imaginés par G. TROUVÉ et par LÉTANG et SERPOLLET, qui sont tous les deux basés sur le principe du briquet à hydrogène.

La lampe de G. Trouvé (fig. 162) se compose de deux vases en verre entrant l'un dans l'autre et d'une partie métallique supportant un abat-jour, au centre duquel aboutit le brûleur, muni d'un robinet; le vase extérieur est rempli d'eau aux trois quarts;

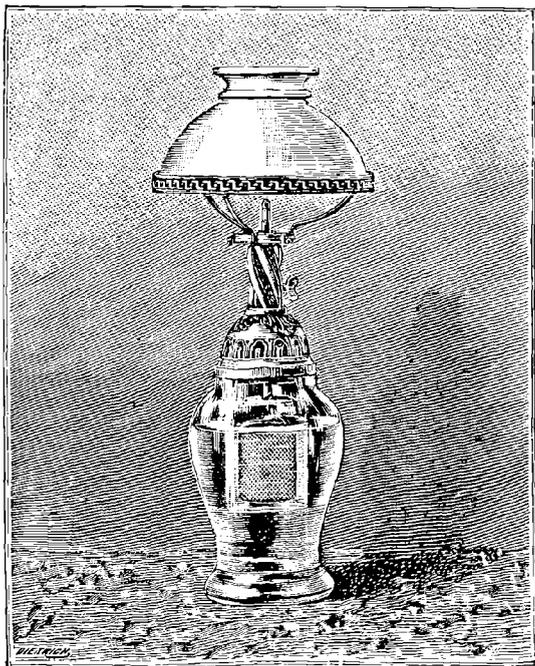


Fig. 162. — Lampe à acétylène de G. Trouvé.

dans le vase intérieur, qui consiste en un flacon à large goulot et dont le fond est percé d'un trou conique, est suspendu un panier métallique destiné à recevoir le carbure de calcium. Les choses étant ainsi disposées, l'eau du vase extérieur, qui forme le corps de la lampe, pénètre dans le vase intérieur par le trou dont est muni le fond de ce dernier, et dès qu'elle a atteint la couche inférieure du carbure, de l'acétylène se dégage et vient se rassembler dans la partie libre du vase interne; lorsque le gaz a acquis une certaine tension, il refoule la couche inférieure du liquide, ce qui interrompt le contact entre ce dernier et le carbure, et par suite la production du gaz. En maintenant ouvert le robinet du brûleur, le gaz se dégage et en

même temps, la pression diminuant, l'eau vient de nouveau se mettre en contact avec le carbure et une nouvelle quantité de gaz se rassemble dans le vase extérieur et ainsi de suite. Pour éviter l'entraînement de vapeur d'eau avec le gaz, on place au-dessus du panier un disque métallique jouant le rôle de condensateur et on fait passer l'acétylène par deux tuyaux concentriques formant une sorte de siphon, qui complète la condensation de la vapeur, dont le produit retourne dans le vase extérieur. Pour régulariser la production du gaz, on superpose par couches, séparées au moyen de lames de verre, le carbure de calcium contenu dans le panier; ces plaques empêchent la vapeur d'eau d'agir sur les couches inférieures du carbure lorsque l'eau s'est retirée.

La lampe de LÉTANG et SERPOLLET, construite par L. BLÉRIOT, est basée sur l'emploi de l'acétylithé ou carbure glucosé, qui, ainsi qu'on l'a dit précédemment (p. 137), se décompose plus régulièrement que le carbure ordinaire et en laissant

un résidu bien moins considérable. Cet appareil (fig. 163) se compose d'un réservoir extérieur, d'une cloche surmontée du tube adducteur amenant le gaz dans un filtre contenant des filaments de verre et fermé à son extrémité supérieure par un robinet porte-bec, enfin d'un panier ajouré, supporté par une tige fixée au rebord inférieur de la cloche. Pour charger la lampe, on fixe le panier rempli de carbure sous la cloche, que l'on introduit ensuite dans le grand réservoir; cela fait, on verse de l'eau dans ce dernier jusqu'à ce qu'il soit presque plein et on ouvre le robinet. L'air contenu sous la cloche s'échappe d'abord, puis après un instant de contact avec l'eau le carbure est attaqué, l'acétylène se dégage et il ne reste plus qu'à allumer le bec. Lorsqu'on éteint la lampe en fermant le robinet, l'eau est refoulée par le gaz et le dégagement cesse dès que le contact n'existe plus avec le carbure.]

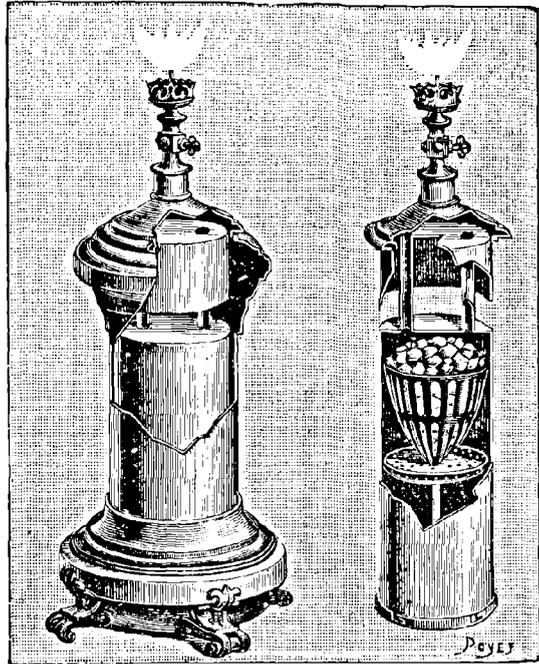


Fig. 163. — Lampe à acétylène de Létang et Serpollet.

ÉCLAIRAGE ÉLECTRIQUE

Dans la *lampe à arc* deux baguettes de charbon pointues, entre lesquelles passe le courant sous forme d'un arc lumineux, se meuvent automatiquement de façon que la distance qui les sépare reste la même. Avec des *lampes à courant constant*, le charbon positif, qui est toujours le supérieur, prend la forme d'une pointe émoussée, offrant même une légère excavation à la place de la pointe, tandis que le charbon négatif inférieur brûle exactement en pointe ou au moins avec un sommet très convexe. A la pointe inférieure, une petite portion seulement éclaire, tandis que presque toute la lumière est rayonnée par la face interne regardant en bas de la cavité du charbon supérieur, et est pour cette raison projetée exclusivement par en bas. On obtient l'image parfaitement nette de ce phénomène en enfermant la lumière dans un globe en verre opale. La partie supérieure du globe est relativement obscure, la partie inférieure très claire, à l'exception de la portion tout à fait plus basse, où l'on remarque l'ombre de la baguette inférieure de charbon. Les limites entre les zones de clarté ne sont jamais horizontales, mais plus ou moins inclinées et sur-

tout lorsque les baguettes de charbon ne sont pas tout à fait droites, et par suite ne se trouvent pas exactement l'une au-dessus de l'autre.

Dans la figure 164 sont reproduites graphiquement par la courbe *a* les intensités lumineuses d'une lumière avec 9,5 ampères d'intensité de courant, 45 volts de différence de tension aux baguettes de charbon, la supérieure ayant un diamètre de

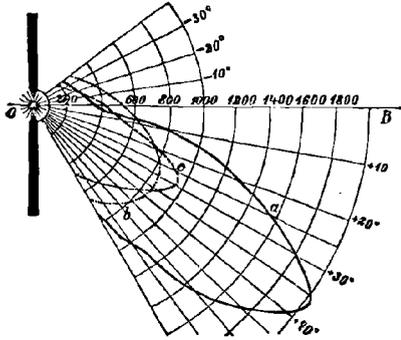


Fig. 164. — Graphique des intensités lumineuses de l'arc voltaïque.

14 mm. et l'inférieure de 9 mm. La ligne OB désigne l'horizontale, O la source de lumière. Les intensités lumineuses sont à partir de O inscrites sur des lignes qui ont avec OB la même inclinaison, sous laquelle elles sont mesurées par rapport à l'horizontale. Les valeurs inscrites sont les valeurs moyennes d'un grand nombre de mensurations qui sont presque toujours nécessaires avec la lumière électrique, et il faut même pour ce genre de mensuration une très grande expérience pour ne pas commettre d'erreurs parfois très grossières.

On reconnaît immédiatement d'après le développement de la courbe que le maximum de l'effet lumineux coïncide avec un angle d'environ 37° sur l'horizontale. Il est plus de six fois plus grand que le rayonnement dans l'horizontale.

Mais si l'intensité des lumières nues produites par des courants constants est déjà difficile à indiquer, dans la pratique la question est encore plus compliquée, les lumières étant enfermées dans des globes de verre ou des lanternes translucides. Ces globes ou ces lanternes sont généralement employés, moins pour éviter l'éclat trop vif de la lumière, comme on l'admet ordinairement, mais surtout parce que sans eux, toutes les parties inférieures de la lampe, la monture des lanternes, même les inégalités dans le verre translucide, de l'emploi duquel on ne devrait pas cependant faire abstraction, projettent des ombres très désagréables. Avec les sources lumineuses à rayonnement uniforme, la lumière est diminuée uniformément dans une certaine mesure par les globes ou les lanternes translucides, suivant la sorte de verre employée. Cette diminution s'élève pour le verre mat et le *verre albâtre* à environ 15 p. 100, pour le *verre opale* à plus de 20 p. 100 et pour le *verre de cryolithe* à plus de 30 p. 100; avec les mauvaises sortes, qu'il ne faut pas employer, elle va jusqu'à 60 p. 100 et au delà. Un globe de verre trouble affaiblit tout rayon tombant directement de l'arc voltaïque sur un point éloigné beaucoup plus que ce qui correspond à son éclairément réel, parce que chaque point du milieu ambiant est éclairé par les autres parties du globe, qui est pour ainsi dire lumineux par lui-même sur toute sa surface. Il résulte immédiatement de là qu'avec un rayonnement inégal dans la direction des rayons les plus intenses il est produit une plus grande diminution de l'éclairément par des globes troubles que dans la direction des rayons faibles, et que dans cette direction il peut même y avoir accroissement de l'intensité lumineuse, parce que les points auparavant plus foncés du milieu ambiant sont maintenant éclairés en même temps par les points du globe de verre devenus clairs.

1 kilowatt ¹ donne une lumière d'arc de 1000 bougies environ.

Dans les *lampes à incandescence*, un fil de charbon est porté au rouge dans le vide au moyen de l'électricité. La température du fil incandescent s'élève en moyenne à 1700°. Une lampe de 16 bougies exige environ 50 watts; 1 kilowatt fournit par conséquent 280 bougies.

Dans la lampe à incandescence de NERNST, au lieu du fil de charbon, c'est de la magnésie ou un oxyde analogue qui est porté à l'incandescence par l'électricité.

NERNST disait à ce sujet dans une conférence, le 9 mai 1899, que par des considérations purement théoriques il avait été conduit à conclure qu'on ne peut pas construire de lampes électriques à incandescence d'un bon effet utile avec le charbon, ou d'autres conducteurs métalliques, mais en principe cela doit être possible avec des *conducteurs de la deuxième classe* (conducteurs électrolytiques). En effet, on sait que toute source lumineuse émet, indépendamment des rayons lumineux, des rayons calorifiques qui, toutefois, non seulement ne contribuent en rien au but proprement dit de la lampe, mais encore avec cela consomme de l'énergie sans profit (pour la lumière d'arc à peu près 90 p. 100); plus on peut élever la température des substances donnant la lumière, plus est favorable le rapport de la lumière à la chaleur, et le meilleur effet lumineux d'une lampe à arc dépend uniquement de ce qu'on porte ses baguettes de charbon au moyen de l'arc lumineux à une température beaucoup plus élevée que ne le permet le fil d'une lampe à incandescence pour avoir quelque durée. Mais, comme maintenant, pour des raisons pratiques c'est à peine si l'on pourra élever dans de notables proportions la température des lampes électriques usitées jusqu'ici, il n'existe aussi que peu de chance de voir beaucoup augmenter l'effet lumineux.

On irait naturellement beaucoup plus loin, si l'on pouvait employer comme corps incandescents ceux qui émettent peu de rayons calorifiques, dans lesquels par conséquent l'énergie électrique apportée apparaît autant que possible sous forme de lumière. Il semble résulter des considérations suivantes que parmi les matières métalliques conductrices, qu'il s'agisse de métaux purs ou de mélanges avec des terres rares ou des corps analogues, on ne trouvera pas de pareilles substances. Toutes les substances opaques doivent, d'après une loi naturelle découverte par KIRCHOFF et tout à fait exacte, émettre beaucoup plus de rayons calorifiques que de rayons lumineux, parcequ'elles donnent le spectre normal d'un corps noir; d'après la théorie électromagnétique de la lumière, les substances métalliques conductrices doivent être opaques. Il résulte donc de là qu'on ne peut pas construire de lampes très économiques (à moins que l'on ne puisse opérer avec les températures des lampes à arc, ou, si c'est possible, encore plus hautes) avec des conducteurs métalliques.

1. 1 kilowatt = 1000 watts ou VA (volt-ampère). 736 VA = 1 cheval = 75 kilogrammètres; 1 calorie-gramme = 425 kilogrammètres; par conséquent

Calories	Kilogrammètres	Chevaux-vapeur	VA
1	425	5,73	4,64
0,00235	1	0,01333	0,81
0,1765	75	1	736
0,00024	0,102	0,00136	1

$$1 \text{ cheval-heure} = \frac{75 \times 60 \times 60}{425} = 635 \text{ calories,}$$

$$1 \text{ ampère-heure} = 0,0375 \text{ gr. H.}$$

La production de la lumière dans les flammes de gaz offre une certaine analogie; tant que des particules de charbon étaient comme autrefois les véhicules de l'émission lumineuse, on avait toujours des pertes sensibles par chaleur rayonnante, et leur remplacement par des substances qui ne fournissent pas de spectre normal, surtout par le manchon d'AUER, était donc un grand progrès. On n'a pas besoin, il est vrai, d'apporter autant d'énergie au manchon d'AUER qu'aux particules de charbon pour obtenir une certaine quantité de lumière, mais inversement à une température donnée, les particules de charbon rayonnent plus de lumière que le manchon, parce que le maximum de l'émission, aussi bien, il est vrai, pour la lumière que pour la chaleur, est fourni par le corps noir de KIRCHOFF. C'est seulement parce que le rapport de la lumière à la chaleur dans le manchon d'AUER est de beaucoup plus favorable que dans le carbone incandescent que le premier peut prendre bien plus facilement la haute température de la flamme, et c'est pour cela que le bec AUER est si supérieur à la flamme du gaz ordinaire.

Des mélanges d'oxydes, qui froids sont isolants, deviennent lorsqu'on les chauffe de bons conducteurs. Par conséquent, si l'on chauffe le corps à porter à l'incandescence, il devient un peu conducteur, un faible courant le traverse; si maintenant on le porte à une température de plus en plus haute, il devient un excellent conducteur et reste tel tant que le courant est fermé. Pour exciter le corps en question, un chauffage préalable est donc nécessaire, et l'on obtient alors, par la combinaison d'un corps électrolytique avec une source extérieure de chaleur (électrique ou autre), une lampe toute prête pour l'usage. L'incombustibilité complète des oxydes rend inutile le vide des lampes à incandescence ordinaires.

La consommation d'énergie de ce nouveau dispositif, sur l'avenir duquel il est difficile de se prononcer, est fixée actuellement à 1,50-1,75 watt par bougie. Cet appareil doit d'abord être construit pour 25, 50 et 100 bougies, pour des tensions de 110 à 220 volts. Mais on fait actuellement des essais pour construire des lampes de grandeur telle qu'elles puissent remplacer avec avantage non seulement les lampes à arc à courant alternatif, mais encore les plus petits types des lampes à arc à courant constant, lampes JANDUS, etc. On ne peut pas encore se procurer ces appareils dans le commerce.

COMPARAISON DES DIFFÉRENTS MODES D'ÉCLAIRAGE

H. COHN a cherché à évaluer la quantité minima de lumière avec laquelle on peut encore lire et écrire sans effort, et dans ce but il a déterminé le temps nécessaire, aux différents degrés d'éclairage, pour lire 36 figures en forme de crochets à 6 m. de distance. Il aurait dû indiquer si les 36 crochets étaient ouverts par en haut, par en bas, à droite ou à gauche. Il a trouvé qu'on a lu avec :

1	bougie-mètre	0	à	12	crochets en	40	à	60	secondes, avec	de très nombreuses erreurs,
5	—	36	—	48	73	—	de nombreuses erreurs,			
10	—	36	—	30	60	—	quelques erreurs,			
20	—	36	—	22	26	—	exactement,			
50	—	36	—	17	25	—	exactement comme avec une bonne lumière du jour.			

Il a en outre constaté que 12 lignes de texte d'un journal avec 10 bougies-mètre

et 10 lignes avec 50 bougies-mètre (comme à la lumière du jour) étaient lues dans une minute par des yeux sains. La quantité de lumière tombant sur la surface où l'on doit travailler, lire ou écrire, doit donc être au moins égale à 10 bougies-mètre, et 50 bougies-mètre constituent un bon éclairage.

Dans la comparaison des différents modes d'éclairage relativement au *prix*, à la *viciation de l'air* et au *dégagement de chaleur*, il ne suffit pas de prendre pour base la quantité de lumière fournie par la flamme elle-même pour 100 bougies-heure; il faut aussi dans chaque cas considérer le *but* de l'éclairage.

S'il s'agit d'éclairer de petites surfaces, par exemple une *table à écrire*, il faut considérer que, comme on l'a fait remarquer plus haut, 50 bougies-mètre sont un bon éclairage pour une surface où l'on travaille et que 10 bougies-mètre sont suffisantes, mais constituent un minimum. Une lampe à pétrole de 25 bougies, qui donne à 0,7 m. de distance 25 : $(0,7 \times 0,7) = 50$ bougies-mètre, c'est-à-dire un bon éclairage, à 1 m. de distance 25 bougies-mètre, et à 1,6 m. encore 10 bougies-mètre, est donc tout à fait suffisante pour une table à écrire. Des lampes plus petites doivent, pour produire la quantité de lumière désirée, être placées trop près, et alors elles incommode par la chaleur qu'elles rayonnent.

Pour l'éclairage de grands espaces on a beaucoup employé les flammes de gaz avec récupérateurs (p. 196), surtout les flammes renversées (p. 197). Il est hors de doute que ces flammes, avec une égale consommation de gaz, donnent 4 à 5 fois plus de lumière que les brûleurs ordinaires, par conséquent pour 100 bougies-heure proportionnellement moins de chaleur, d'acide carbonique, etc., qu'elles permettent même l'entraînement complet des produits de la combustion. Mais, malheureusement, ce mode d'éclairage dans lequel une grande quantité de lumière est accumulée dans un seul appareil est bien loin d'égaliser le chauffage par calorifères, car si la distribution de la chaleur est facile, des difficultés souvent insurmontables s'opposent à la *distribution de la lumière*, parce que les différentes lampes ne rayonnent pas uniformément la lumière dans les différentes directions, mais surtout parce que l'intensité lumineuse diminue avec le carré de la distance. Le bec à flamme renversée de SIEMENS donne, sous un angle de 45°, 195 bougies, verticalement 222 bougies. Lorsqu'il est adapté au plafond, il donne donc dans la direction verticale à 1 m. de distance 222 bougies-mètre, à 2 mètres 55 seulement, à 3 mètres 25 et à 4 mètres 14 seulement; à 4 mètres de ce dernier point, dans la direction horizontale, nous ne trouvons plus que 6 bougies, de sorte que les 10 bougies-mètre nécessaires ne seraient reçues que par un cercle de 2 m. environ de rayon :

	*	
195	195	
	222	
	55	
	25	
6	14	6

Une table longue de 4 m. est par conséquent mieux éclairée par 2 lampes de chacune 25 bougies que par les 222 bougies à 4 m. de hauteur. Il est en outre à

considérer que toutes les flammes renversées laissent complètement sombre le plafond des appartements, ce qui est particulièrement désagréable dans les salles de fête. 25 bougies de paraffine sont beaucoup plus gaies que 250 bougies d'un bec renversé. La couleur de l'ameublement de l'appartement (tapisserie, rideaux, etc.)¹ fait aussi sentir son influence; toutes ces circonstances devront être prises en considération lorsqu'on voudra faire usage des indications données sur le prix de 100 bougies-heure, sur la viciation de l'air, etc. (Voy. le tableau de la page 211.)

Pour ce qui concerne les indications relatives aux *lampes à pétrole*, il est à remarquer que les lampes ordinaires consomment généralement plus de 300 gr. d'huile, parce qu'on néglige de mettre la flamme exactement au point. Si, par exemple, on abaisse la mèche d'un brûleur de 25 bougies de façon que la flamme ne donne que 20 bougies la consommation d'huile ne diminue que peu, elle descend, par conséquent, pour la même quantité de lumière, par exemple, de 340 à 300 gr. En même temps, la tendance à la combustion incomplète augmente considérablement, parce que la réduction de la flamme diminue la température. Si l'on dose l'acide carbonique et l'oxygène dans un échantillon du gaz aspiré, dans l'appareil décrit p. 68 directement à l'orifice supérieur du verre de la lampe, on trouvera presque toujours un grand excès d'air. Si l'on diminue ce dernier, la température s'élève et en même temps aussi le pouvoir éclairant de la flamme, de sorte qu'il n'est pas difficile de réduire la consommation d'huile à 280 gr. Lors des *déterminations photométriques*, on ne devrait pas négliger cette simple analyse de gaz. Pour l'usage journalier, on préférera toujours, pour plus de sécurité, un excès d'air. Dans tous les cas, une lampe à pétrole ou à huile solaire bien construite ne donne pas, ou tout au plus des traces insensibles de produits non brûlés.

Une viciation de l'air par l'oxyde de carbone et les hydrocarbures n'est pas à craindre avec les brûleurs munis d'un verre; les lampes à pétrole ne dégagent de l'odeur que lorsque la flamme est trop grande ou trop petite, ou lorsque la lampe n'est pas tenue propre. Avec les flammes brûlant librement, l'air est au contraire plus ou moins vicié par l'oxyde de carbone, etc., parce que dans ce cas la flamme ne peut pas être maintenue parfaitement tranquille. En outre, lorsqu'il s'agit de gaz d'éclairage, ce dernier, si le dispositif est défectueux ou mal entretenu, peut s'échapper directement de la conduite dans l'air de la chambre. De plus, le gaz d'éclairage (ainsi que l'huile de pétrole) contenant toujours du soufre, donne en brûlant de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, qui peuvent exercer une action nuisible sur les plantes d'appartement, peut-être aussi sur les habitants, et même, d'après A. GIRARD, sur les tentures, etc., par formation d'hydrocellulose, et WIRZ a montré que ces produits de combustion communiquent un vilain aspect à tous les tissus teints en couleur d'aniline. C. WURSTER (1888) décrit en couleurs vives les dangers que font courir aux *bibliothèques*, ainsi qu'aux hommes, les produits de la combustion du gaz d'éclairage. Il considère comme dangereux non seulement l'acide sulfureux, mais encore l'acide azotique qui prend naissance pendant la combustion.

En comparant les différents modes d'éclairages, il faut en outre considérer qu'avec

1. La quantité de lumière réfléchie s'élève à : 0,4 p. 100 pour le velours noir, 1,2 pour le drap noir, 4,5 pour le papier noir, 6,5 pour le bleu foncé, 10 pour le vert foncé, 16,2 pour le rouge clair, 20,0 pour le jaune foncé, 30,0 pour le bleu, 40,0 pour le jaune clair, 46,5 pour le vert clair, 54,8 pour l'orangé clair, 70,0 pour le blanc, 72,3 pour les glaces.

les bougies et les lampes à pétrole (ou à huile grasse) on peut aller d'une chambre dans l'autre, mais qu'avec les lampes à gaz (gaz de houille et acétylène, lorsque ce gaz n'est pas produit dans la lampe elle-même) on est lié à une source centrale.

On obtient alors en moyenne pour les modes d'éclairage les plus usuels les valeurs comparatives suivantes, relativement au prix, à la viciation de l'air, etc. :

MODE D'ÉCLAIRAGE	LAMPES-HEURE		CALCULÉ POUR 100 BOUGIES-HEURE							CHALEUR rayonnante pour 8 bougies en 1 minute sur 1 dm ² à 37,5 cm. de distance.
	Intensité lumineuse.	Prix.	Consommation.	Prix.	Dégagement d'acide carbonique.	Dégagement d'hydrogène sulfuré.	Dégagement de chaleur.	Chaleur rayonnante.	Radiation de l'énergie totale.	
Bougies stéariques.....	1	Francs. 0,0125	920 gr.	Francs. 1,525	Kilogr. 1,18	Kilogr. 1,04	Calories. 8100	Calories. —	—	8,7
Bougies de paraffine.....	1	0,015	770 —	1,500	1,22	0,99	7980	1080	0,45	8,2
Pétrole, bec plat.....	4	0,0075	600 —	0,165	0,25	0,80	6240	—	—	10,8
Pétrole, bec rond.....	25	0,0237	323 —	6,0912	0,53	0,44	3432	1080	—	10,6
Lumière par incandescence au moyen de l'alcool.....	30	0,04125	270 cm ³ (220 gr.)	(0,1075) 0,11375	0,38	0,25	1247	—	—	(4,2)
Gaz { Bec en fente... Bec Argand .. d'éclairage { Bec Auer..... Lumière électrique par in- candescence.....	12 25 40 15	0,03623 0,06 0,0775 0,05125	1,6 m ³ 1,2 — 0,25 — —	0,32 0,24 (5) (5) 0,3412	0,91 0,68 0,12 0	1,71 1,28 0,12 0	8480 6360 1060 400	820 700 140 250	0,35 — 0,75 7,14	6,2 6,1 1,0 2,2

1. La vapeur d'eau résultant de la combustion se dégage souvent telle quelle, surtout dans les appartements sans ventilation artificielle, mais il s'en condense aussi une portion plus ou moins grande sur les murs ou les carreaux des fenêtres. C'est pour cela qu'il est bien plus exact d'inscrire, comme ici, la puissance calorifique calculée avec la vapeur d'eau à 20°.

Pour la chaleur rayonnante, nous avons donné les valeurs de RUBNER (1893); en outre, on admet 8 bougies à 37,5 cm. de distance comme un bon éclairage, qui correspond à 50 bougies-mètre; les 1,2 cal. gr. de la lumière à incandescence au moyen de l'alcool sont évaluées en prenant pour base la chaleur totale de cette lumière et les cal. gr. trouvées pour le bec AUER.

Des expériences effectuées par REICHENBACH (1898) ont donné des valeurs analogues. Dans tous les cas, les lampes à pétrole émettent une chaleur rayonnante extrêmement gênante lorsqu'on s'en sert pour écrire.

CHAPITRE III

MÉTALLURGIE CHIMIQUE

GÉNÉRALITÉS

Parmi les procédés en usage dans l'extraction des métaux, dans la *métallurgie*, nous ne pouvons nous occuper ici que des *procédés chimiques*, les autres (préparation des minerais, soufflage de l'air dans les fours, laminage, etc.) étant du domaine de la technologie mécanique.

La plupart des métaux sont préparés dans les *usines métallurgiques*; leur extraction est l'objet de la métallurgie, tandis que quelques-uns (aluminium, sodium, magnésium) ne sont préparés jusqu'à présent que dans les *fabriques de produits chimiques*; mais, comme dans l'extraction du sodium et du potassium il se produit les mêmes processus chimiques que dans la préparation du zinc par distillation et qu'il en est de même dans la préparation électrolytique du cuivre, du zinc, du magnésium et du sodium, nous pouvons parfaitement décrire aussi dans ce chapitre la préparation de ces métaux.

État naturel des métaux. — Il n'y a qu'un petit nombre de métaux qui se rencontrent à l'état natif dans le règne minéral; la plupart se trouvent à l'état de combinaisons chimiques dans les *minerais*, sous les formes suivantes :

1° *Corps simples*; par exemple : or, platine, bismuth, cuivre.

2° *Chlorures et fluorures*; combinaisons des corps simples monovalents, chlore et fluor, avec des métaux (chauffés avec de l'acide sulfurique, elles dégagent de l'acide chlorhydrique ou de l'acide fluorhydrique); par exemple : chlorure de sodium, carnallite, cryolithe.

3° *Oxydes*; combinaisons oxygénées des métaux avec ou sans hydrogène; par exemple : cuivre oxydulé, fer oligiste, hématite brune.

4° *Sulfures* et combinaisons correspondantes : combinaisons du soufre et de l'arsenic avec les métaux. (Sur le charbon ils dégagent de l'acide sulfureux ou une odeur arsenicale; ils donnent généralement avec le carbonate de sodium un sulfure alcalin.) Exemples : fer sulfuré, plomb sulfuré, blende, argent antimonie-sulfuré.

5° *Sulfates*; combinaisons de la formule générale $R\overset{II}{S}O_4$; fondues avec de la soude,

elles donnent sur le charbon un sulfure alcalin; chauffées avec du carbonate de sodium dans le tube fermé, la solution aqueuse donne avec le chlorure de baryum un précipité de sulfate de baryum, insoluble dans l'acide chlorhydrique. Exemples : gypse, baryte sulfatée.

6° *Borates*. (Sur le fil de platine avec l'acide sulfurique ils communiquent au bord de la flamme une belle couleur verte.) Exemple : boracite.

7° *Azotates*; combinaisons de la formule générale $\overset{I}{R}AzO^3$ (elles sont solubles dans l'eau, elles détonent sur le charbon). Exemple : salpêtre de soude.

8° *Carbonates*; combinaisons de la formule générale $\overset{II}{R}CO^3$; chauffées avec de l'acide sulfurique, elles dégagent de l'acide carbonique incolore. Exemples : fer spathique, manganèse carbonaté, malachite.

La croûte terrestre solide, la mer et l'atmosphère forment respectivement 92, 89, 7,08 et 0,03 p. 100 du poids de la terre tout entière, d'où l'on déduit, d'après CLARKE, la composition suivante :

	Croûte solide 93 p. 100	Océan 7 p. 100	Moyenne, air compris
Oxygène.....	47,29	85,79	49,98
Silicium.....	27,21	—	25,30
Aluminium.....	7,81	—	7,26
Fer.....	5,46	—	5,08
Calcium.....	3,77	0,05	3,51
Magnésium.....	2,68	0,14	2,50
Sodium.....	2,36	1,14	2,28
Potassium.....	2,40	0,04	2,23
Hydrogène.....	0,21	10,67	0,94
Titane.....	0,33	—	0,30
Carbone.....	0,22	0,002	0,21
Chlore.....	0,01	2,07	} 0,15
Brome.....	—	0,008	
Phosphore.....	0,10	—	0,09
Manganèse.....	0,08	—	0,07
Soufre.....	0,03	0,09	0,04
Baryum.....	0,03	—	0,03
Azote.....	—	—	0,02
Chrome.....	0,01	—	0,01
	100,00	100,00	100,00

D'après cela, parmi les métaux, l'aluminium et le fer sont les seuls qui existent en grandes quantités.

Extraction des métaux. — Les métaux sont extraits :

- 1° Chimiquement par voie sèche.
- 2° Chimiquement par voie humide.
- 3° Au moyen de l'électricité.

Le travail chimique nécessaire pour la séparation des métaux de leurs combinaisons et la chaleur nécessaire pour la fusion sont fournis sous forme de *chaleur* par les combustibles (voy. p. 1 à 64) ou par l'*électricité*.

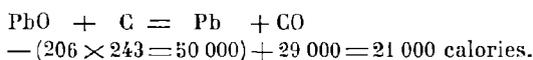
Le *mode d'extraction* des différents métaux par voie sèche dépend essentiel-

lement de leurs propriétés, avant tout de leur *point de fusion* et de leur *point d'ébullition*.

L'arsenic, par exemple, ne fond que sous pression et au rouge, mais il sublime dès la température de 450°, et, par suite, il ne pourra être obtenu que par distillation, mais non par fusion. Le cadmium distille avant le zinc; on peut donc le séparer de ce dernier en recueillant à part la portion qui passe en premier lieu. Le cobalt, le manganèse et le platine exigent pour leur fusion les températures les plus hautes, etc. Malheureusement, nous ne possédons pas encore un procédé permettant de déterminer avec quelque certitude les températures élevées (voy. p. 4), de sorte que les nombres trouvés par différents expérimentateurs présentent souvent de très grandes divergences. Des quantités même très petites de matières étrangères peuvent du reste exercer sur le point de fusion une très grande influence; ce fait peut être constaté avec le fer de la manière la plus nette (voy. le tableau de la page 216).

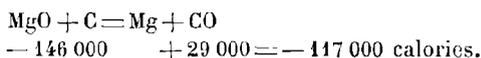
La *chaleur spécifique des métaux* augmente généralement avec la température. Malheureusement, les déterminations pour les hautes températures ne sont pas encore faites, ou elles sont encore très incertaines. Ainsi, par exemple, Bystrom a trouvé pour le fer, à 1400°, 0,403, tandis que Pionchon (1887) a constaté des variations très grandes dans la chaleur spécifique de ce métal. Malheureusement aussi, la *chaleur latente de fusion* et la *chaleur de combustion* ou *de réduction* n'ont été déterminées que pour très peu de métaux. Bien que, par conséquent, nous soyons encore loin de pouvoir suivre complètement par le calcul les différents processus métallurgiques, le tableau suivant (page 216) montre cependant déjà que, par exemple, la préparation du plomb, du bismuth et de l'étain est d'une exécution facile, et aussi que l'extraction du mercure sera plus simple que celle du zinc.

Si, par exemple, la réduction par le charbon a lieu avec formation d'oxyde de carbone (voy. p. 47), on a pour le plomb :

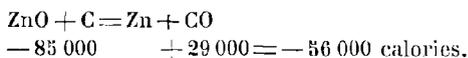


c'est-à-dire que 206 kilogr. de plomb ne nécessitent qu'une quantité de chaleur égale à 21 000 calories.

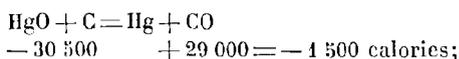
Il faut au contraire pour le magnésium :



En réalité, la réduction de la magnésite par le charbon est pratiquement impossible. Pour le zinc, on aurait par contre :



Pour le mercure, on aurait seulement :



dans ce cas, il ne faut donc fournir que très peu de chaleur.

	POINT DE FUSION	POINT D'ÉBULLITION	CHALEUR SPÉCIFIQUE (DE 0 A 100°)	CHALEUR LATENTE DE FUSION CALORIES	CHALEUR DE COMBUSTION		POIDS SPÉCIFIQUE
					Produits de combust.	Pour 1 kg. de métal Calories	
Aluminium.....	600 à 700	Au-dessus du rouge blanc	0,210	—	Al ₂ O ₃	6078 ¹	2,6
Antimoine.....	425 » 750	1090 à 1450	0,050	—	—	—	6,7
Arsenic.....	—	450	0,076	—	As ₂ O ₃	1030	5,7
Plomb.....	326 » 335	1450 à 1600	0,032	5,8	PbO	243	11,4
Cadmium.....	310 » 320	720 à 772	0,055	13,7	—	—	8,6
Fer, pur.....	1600 » 1800	—	0,444	—	FeO	1353	7,9
» fonte blanche....	1050 » 1100	—	—	33	—	—	7,6
» » grise.....	1200 » 1250	—	—	23	—	—	7,1
» acier.....	1300 » 1400	—	0,118	—	—	—	7,7
Or.....	1062 » 1267	—	0,032	—	—	—	0,87
Potassium.....	62	719 à 731	—	—	K ₂ O	1745	8,6
Cobalt.....	1500 à 1800	—	0,107	—	—	—	—
Cuivre.....	1050 » 1100	—	0,093	—	Cu ₂ O CuO	321 593	8,9
Magnésium.....	700 » 800	Au-dessus du rouge blanc	0,245	—	MgO	6078	1,7
Manganèse.....	1900	—	0,122	—	—	—	8,0
Sodium.....	66	861 à 954	—	—	Na ₂ O	3293	0,93
Nickel.....	1400 à 1600	—	0,109	—	—	—	8,9
Platine.....	1775 à 1900	—	0,032	27,2	—	—	21,5
Mercure.....	33,5	357	0,034	2,8	HgO	153	13,6
Argent.....	959 à 966	—	0,056	21,1	Ag ₂ O	27	10,5
Bismuth.....	260 » 270	1090 à 1450	0,030	12,6	Bi ₂ O ₃	96	9,8
Zinc.....	412 » 420	930 » 954	0,094	28,1	ZnO	1300	7,1
Étain.....	227 » 230	—	0,056	13,3	SnO	574	7,3

1. [Déterminée récemment par STRAUSS, d'Essen].

Pour pouvoir effectuer des calculs exacts, il faudrait aussi connaître la chaleur spécifique des minerais pour toutes les températures, la chaleur spécifique et la chaleur latente des résidus ou scories, la chaleur latente d'ébullition du zinc, etc., mais malheureusement il n'en est pas encore ainsi.

Préparation préliminaire. — Il est fréquemment nécessaire de faire subir au minerai une *préparation préliminaire* qui consiste soit à laisser le minerai se *désagréger* et se *décomposer* au contact de l'air, soit à le chauffer en dehors de la présence de l'air (*calcination*) ou au contact de cet agent (*grillage*). — En laissant le minerai se désagréger et se décomposer à l'air, on a pour but de produire la séparation mécanique de la glaise et de l'argile schisteuse, comme cela a lieu principalement pour les minerais de fer et la calamine; on se propose aussi quelquefois de provoquer l'oxydation des minerais de fer et de transformer, par cette oxydation, la pyrite en sulfate de fer, qui alors est enlevé par la pluie. — La calcination doit rendre moins cohérents certains minerais, comme ceux de fer, la calamine, le schiste cuivreux, etc., et cet effet est produit par suite de l'expulsion de substances

volatiles, telles que l'eau, l'acide carbonique, les matières bitumineuses, ou bien par la seule action de la force expansive de la chaleur. — Par le grillage, on veut produire une oxydation avec ou sans volatilisation; le dernier cas se présente, par exemple, dans le grillage de l'oxyde de fer magnétique, qui est ainsi transformé peu à peu en sesquioxyde. La blende donne, lorsqu'on la grille, de l'oxyde de zinc et de l'acide sulfureux (voy. Zinc), les arséniures dégagent de l'acide arsénieux, le cinabre se dédouble en mercure et en acide sulfureux. Lorsqu'on grille avec du sel marin, il se dégage des chlorures (voy. Argent).

Mélange des minerais, fondants, formation du lit de fusion. — Souvent on mélange des minerais pauvres avec des minerais riches de la même espèce, afin de donner à la masse minérale une certaine richesse moyenne, et le travail nécessaire pour cela est désigné sous le nom de *mélange des minerais*. On a aussi pour but de mélanger les différentes gangues, qui accompagnent le minerai, de telle sorte que pendant la fusion elles donnent naissance à une *scorie* ayant des propriétés particulières et nécessaires. Lorsque par le mélange des minerais on ne peut pas arriver à ce dernier résultat, on ajoute certaines substances, que l'on nomme *flux* ou *fondants*. Les flux ou fondants se divisent en deux séries suivant leur action : Les fondants de la première série séparent d'un minerai ou d'un produit métallurgique un élément utile et servent à réunir celui-ci en masse; parmi ces fondants, on distingue les fondants employés pour le *grillage*, tels que le charbon, la chaux vive, le sel marin, et les fondants employés pour la *fusion*, comme le quartz et certains silicates (hornblende, feldspath, augite, diorite, chlorite, scories), la chaux carbonatée, le spath fluor, le gypse, le spath pesant, le schiste argileux, l'argile, etc.; les fondants *salins* : le carbonate de potassium ou de sodium, le borax, le sel de Glauber, le salpêtre de soude; les fondants *métalliques* : le fer (décomposition du cinabre et de la galène), le zinc (extraction de l'argent du plomb d'œuvre), l'arsenic (employé pour augmenter la richesse des mattes en nickel et en cobalt), les battitures de fer, l'hématite rouge, le peroxyde de manganèse (affinage de la fonte); les fondants riches en métal, auxquels appartiennent surtout les scories d'affinage riches en protoxyde de fer, et qui, soit par leur oxygène (dans l'affinage du fer), soit par leur fer agissent comme corps précipitants (précipitation du plomb de la galène). — Les fondants de la deuxième série favorisent seulement la séparation du métal : ils rendent le minerai plus facilement fusible et les particules métalliques isolées peuvent alors se réunir avec plus de facilité. Parmi ces fondants, il y en a qui n'exercent pas une action chimique essentielle sur le mélange de fusion, mais qui en augmentent seulement la fusibilité et la fluidité, tels sont le spath fluor, le borax, le sel marin, différentes espèces de scories. De même, il en est d'autres qui agissent en même temps comme corps réducteurs; tel est, par exemple, un mélange de bitartrate de potassium et de salpêtre (*flux noir*).

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

Produits métallurgiques. — Par le traitement des minerais dans les usines, on

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

Scories. — Les principaux déchets des usines sont les *scories*, masses analogues à du verre, dont les plus importantes sont les scories silicatées, c'est-à-dire les combinaisons de l'acide silicique avec des terres (la chaux, la magnésie, l'alumine principalement) et des oxydes métalliques (protoxyde de fer, protoxyde de manganèse, etc.). Elles prennent naissance dans le traitement des minerais par fusion aux dépens des fondants et des substances étrangères, qui ne manquent jamais dans les matières premières, et dans l'extraction des métaux elles jouent un rôle important : en enveloppant les particules des métaux ou des sulfures métalliques qui se séparent avec elles et en leur permettant de se réunir, elles les préservent de l'action oxydante de l'air soufflé. On divise les scories en *subsiliates*, *singulosiliates*, *sesquisiliates*, *bisiliates* et *trisiliates*. Dans ces composés, l'oxygène de l'acide silicique et celui des bases offrent les rapports suivants : (tableau de la page 219).

Tandis que pour les scories le degré de silicification ne va pas au delà du trisilicate à cause de la trop difficile fusibilité et qu'on ne sait pas encore positivement si les trisiliates ne doivent pas toujours leur grande teneur en acide silicique à du quartz séparé, on peut rencontrer des subsiliates à différents degrés de silicification (scories d'affinage, de puddlage et de corroyage du fer, etc.), si l'on ne veut pas regarder partout ces derniers comme des mélanges fondus de scories de singulosiliates avec des quantités variables d'oxydes métalliques fusibles (oxyde salin de fer, oxydure de cuivre, oxyde de plomb, etc.), dans lequel cas ils passent aux scories oxydées. Des bases infusibles en excès, comme la chaux, ne se disséminent pas uniformément dans la scorie, il n'en n'est pas de même d'un excès d'acide silicique. Il se forme plus rarement des aluminates.

Les scories sont *vitreuses* ou *cristallines*. Des particules cristallisées de silicates

PROPORTION DE L'OXYGÈNE BASE : ACIDE	DÉNOMINATION MÉTALLURGIQUE	ANCIENS ÉQUIVALENTS	NOUVEAUX POIDS ATOMIQUES ¹	
			Formules dualitiques.	
1 : 3	Trisilicates.	$\overset{\text{II}}{\text{R}}\overset{\text{II}}{\text{Si}}_3$ ou $\overset{\text{VI}}{\text{R}}\overset{\text{VI}}{\text{Si}}_3$	$\overset{\text{II}}{2}\text{RO} \cdot \overset{\text{VI}}{3}\text{SiO}_2$ ou $\overset{\text{II}}{2}\text{R}^2\text{O}^3 \cdot \overset{\text{VI}}{3}\text{SiO}_2$	$\overset{\text{II}}{\text{R}}_2\overset{\text{VI}}{\text{Si}}_3\text{O}^8$ ou $\overset{\text{VI}}{\text{R}}^3\overset{\text{VI}}{\text{Si}}_3\text{O}^{24}$
1 : 2	Bisilicates.	$\overset{\text{II}}{\text{R}}\overset{\text{II}}{\text{Si}}_2$ » $\overset{\text{VI}}{\text{R}}\overset{\text{VI}}{\text{Si}}_2$	$\overset{\text{II}}{\text{RO}} \cdot \text{SiO}_2$ » $\text{R}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{SiO}_2$	$\overset{\text{II}}{\text{R}}\text{SiO}^3$ » $\overset{\text{VI}}{\text{R}}^2\overset{\text{VI}}{\text{Si}}_2\text{O}^6$
1 : 1½	Sesquisilicates	$\overset{\text{II}}{\text{R}}\overset{\text{II}}{\text{Si}}_3$ » $\overset{\text{VI}}{\text{R}}\overset{\text{VI}}{\text{Si}}_3$	$\overset{\text{II}}{4}\text{RO} \cdot 3\text{SiO}_2$ » $\overset{\text{VI}}{4}\text{R}^2\text{O}^3 \cdot 3\text{SiO}_2$	$\overset{\text{II}}{\text{R}}_4\overset{\text{VI}}{\text{Si}}_3\text{O}^{10}$ » $\overset{\text{VI}}{\text{R}}^6\overset{\text{VI}}{\text{Si}}_3\text{O}^{30}$
1 : 1	Singulosilicat.	$\overset{\text{II}}{\text{R}}\overset{\text{II}}{\text{Si}}_1$ » $\overset{\text{VI}}{\text{R}}\overset{\text{VI}}{\text{Si}}_1$	$\overset{\text{II}}{2}\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$ » $\overset{\text{VI}}{2}\text{R}^2\text{O}^3 \cdot \text{SiO}_2$	$\overset{\text{II}}{\text{R}}_2\overset{\text{VI}}{\text{Si}}\text{O}^4$ » $\overset{\text{VI}}{\text{R}}^4\overset{\text{VI}}{\text{Si}}\text{O}^{12}$
1 ½ : 1	Subsilicates.	$\overset{\text{II}}{\text{R}}\overset{\text{II}}{\text{Si}}_1$ » $\overset{\text{VI}}{\text{R}}\overset{\text{VI}}{\text{Si}}_1$	$\overset{\text{II}}{3}\text{RO} \cdot \text{SiO}_2$ » $\text{R}^2\text{O}^3 \cdot \text{SiO}_3$	$\overset{\text{II}}{\text{R}}^3\text{SiO}^5$ » $\overset{\text{VI}}{\text{R}}^2\overset{\text{VI}}{\text{Si}}\text{O}^5$

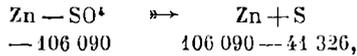
1. $\overset{\text{II}}{\text{R}} = \text{Ca, Mg, Zn, Pb, Co, etc., Ag}^2, \text{K}^2, \text{etc.}$ — $\overset{\text{VI}}{\text{R}}^2 = \text{Al}^2, \text{Fe}^2, \text{etc.}$

se séparent souvent des scories cristallines; ces particules offrent une ressemblance complète avec certains minéraux, tels que, par exemple, l'augite, l'olivine, la wollastonite, le mica, l'idocrase, la chrysolithe, le feldspath, etc (voy. p. 247). Les mélanges des singulosilicates donnent en général des scories très fluides et se solidifiant rapidement, au contraire les bisilicates et les trisilicates fournissent des scories peu fluides et ne devenant solides que lentement (*scories de ressuage* ou *acides*). — Une scorie convenablement constituée doit offrir les propriétés suivantes : 1° son poids spécifique doit être plus petit que celui du produit à obtenir, afin qu'elle puisse couvrir la surface de ce dernier; 2° elle doit avoir une homogénéité parfaite dans toute sa masse, parce que, sans cela, la marche de la fusion ne serait pas normale; 3° elle doit fondre avec une certaine facilité, afin que les particules métalliques séparées puissent, par suite de leur poids spécifique plus élevé, tomber facilement au fond de la scorie en fusion; 4° enfin, elle doit avoir une composition chimique déterminée, afin qu'elle n'exerce pas une action décomposante sur le produit qui se sépare.

L'électricité ¹ est employée depuis quelque temps, pour l'extraction des métaux

1. Suivant l'historien grec Zosimos, dès le ve siècle, on recouvrait de cuivre des épées et des boucliers en fer, en les plongeant dans une solution de vitriol bleu. PARACELSE (1493 à 1541) considérait la transformation apparente du fer en cuivre par les eaux de cémentation à Schmöllnitz (Hongrie) comme une preuve de la transmutation des métaux, opinion que partageait même encore le professeur de chimie STISSER, d'Helmstedt (1690). La précipitation du cuivre d'une solution aqueuse par l'électricité a été étudiée presque en même temps (1839) par H. JACOMI, de Saint-Petersbourg, et par SPENCER, de Liverpool; c'est à la suite de ces études que furent établis les fondements de la *galvanoplastie*. Tandis que celle-ci acquérait une grande importance pour le travail des métaux, BECOUËREL indiquait le premier procédé pratique pour l'extraction de l'argent, du cuivre et du plomb par traitement de leurs minerais grillés au moyen d'une solution de chlorure de sodium, et précipitation des métaux dissous à l'aide du courant électrique. HOLF et PLOCHER ont

de leurs combinaisons fondues, ainsi que de leurs dissolutions. Lors de la décomposition de substances fondues, la chaleur nécessaire pour la fusion est apportée de l'extérieur (voy. Magnésium) ou fournie par le courant lui-même (voy. Aluminium). Dans l'extraction des métaux de leurs dissolutions, on distingue le procédé avec *anodes solubles* et le procédé avec *anodes insolubles*. Dans le premier, on épargne le travail chimique; par exemple, dans le raffinage de cuivre, où il est dissous à l'électrode positive autant de cuivre qu'il s'en sépare à l'électrode négative. Ou bien, par exemple, pour le traitement de la blende, le bain se compose de sulfate de zinc :



par conséquent pour 1 kg. de zinc 41 326 : 63,5 = — 63,1 calories.

Lorsqu'on emploie des anodes insolubles, la séparation de 63 kg. de zinc, de la solution du sulfate de zinc, exige au contraire en travail chimique 106 000 calories ou 1 kg. de zinc 1630 calories.

Propriétés des métaux. — La *conductibilité des métaux pour la chaleur* s'élève en calories et par seconde pour une plaque épaisse de 1 mm., par chaque degré de différence de température entre les deux côtés et 1 m² de surface, à :

	Température. Degrés.	Conductibilité p. la chaleur. Calories.	Température. Degrés.	Conductibilité p. la chaleur. Calories.
Aluminium.....	0	34,4	100	36,2
Argent.....	0	109,6	—	—
Bismuth.....	0	1,8	100	1,6
Cuivre.....	0	98,2	100	83,3
Étain.....	0	15,3	100	14,2
Fer.....	0	19,9	100	14,2
Fer forgé.....	0	20,7	100	15,7
Zinc.....	0	13,5	—	—

D'après HOLBORN et WIEN (1896), le facteur *k* indique qu'à travers une plaque du métal épaisse de 1 cm. il passe, par cm², avec une différence de température de 1°, une quantité de chaleur qui élève de 1° la température de *k* gr. d'eau. Si les divergences des résultats des meilleurs observateurs dépassent de beaucoup les erreurs d'observation et qu'en outre de grandes différences dans la conductibilité pour la chaleur sont trouvées par le même observateur avec les différentes qualités de la matière examinée, de faibles différences dans la fonte et le travail physique des métaux donnent aussi lieu à des différences déjà considérables dans le pouvoir de conduction thermique. Les valeurs observées jusqu'ici pour le fer se rapportent à des teneurs différentes en éléments étrangers, parce que chaque observateur s'est servi d'une sorte de fer différente, et ces nombres à proprement parler ne sont pas comparables.

essayé en Californie de traiter directement les minerais par l'électricité, tandis que PATERA (1868), COBLEY (1878), ELKINGTON et d'autres tentèrent l'extraction du cuivre des solutions et des minerais par le même moyen. Mais à cause du prix élevé de l'électricité produite par les éléments galvaniques, l'extraction des métaux par cette voie ne pouvait être avantageuse que dans des cas rares. Ce n'est que depuis l'invention des machines électro-dynamiques que l'électricité a acquis une grande importance pour l'extraction des métaux.

Pour obtenir ici un nombre moyen, on a formé la valeur moyenne sans s'occuper de la sorte du fer. D'après cela, k est égal en moyenne aux chiffres suivants :

Cuivre.....	0,918
Fer.....	0,156
Acier.....	0,062 à 0,111
Zinc.....	0,192
Étain.....	0,150
Plomb.....	0,079

La *dureté des métaux*, leur résistance aux actions mécaniques, qu'il y a lieu de considérer lorsqu'il s'agit de les couper, de les limer, de les percer, de les tourner, de les raboter, présente de grandes différences, comme le montre la table suivante, dans laquelle la dureté du plomb est supposée = 1 :

Plomb.....	1	Aluminium.....	17,3
Étain.....	1,73	Cuivre.....	19,3
Bismuth.....	3,34	Platine.....	24,0
Cadmium.....	6,95	Fer doux.....	60,7
Or.....	10,7	Acier, non trempé.....	61,4
Zinc.....	11,7	Fonte grise.....	64,0
Argent.....	13,3		

TURNER (1887) emploie pour la détermination de la dureté un bras de levier A (fig. 165), mis exactement en équilibre sur le couteau B par le contrepoids F et la vis G. Le support C peut tourner sur D, de sorte que la pointe de diamant E peut être poussée latéralement sur le morceau de métal à essayer J, lequel est maintenu par K. Au moyen de la pièce mobile H, qui peut être chargée avec le poids I, on charge la pointe de diamant elle-même de façon qu'elle laisse sur le métal un trait parfaitement net. On a obtenu, par exemple, les résultats suivants :

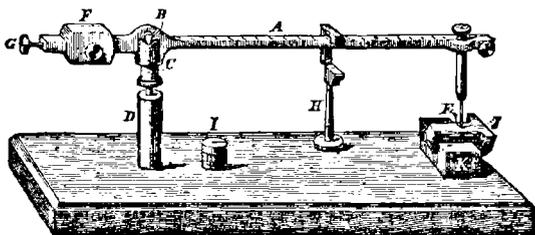


Fig. 165. — Appareil de Turner pour la détermination de la dureté des métaux.

	Dureté d'après Mohs.	Poids Gr.
Stéatite.....	1	1
Plomb.....	1,5	1
Étain.....	2	2,5
Sel gemme.....	2	4
Zinc pur.....	2,5	5
Cuivre pur.....	2,5	8
Spath calcaire.....	3	12
Fer le plus mou.....	—	15
Spath fluor.....	4	19
Acier pour bandages de roues.....	4 à 5	20 à 24
Fonte molle.....	4 à 5	20 à 24
Apatite.....	5	34
Fonte la plus dure.....	—	72

L'échelle de dureté suivante, qui ne se rapporte qu'aux métaux, a été dressée par CALVERT et JOHNSON :

Fonte la plus dure.....	1000	Zinc.....	183
Acier.....	948	Or.....	167
Platine.....	375	Cadmium.....	108
Cuivre.....	301	Bismuth.....	52
Aluminium.....	271	Étain.....	27
Argent.....	208	Plomb.....	16

D'après HUGO FISCHER, la *résistance à la rupture*¹ des métaux les plus importants s'élève, pour 1 mm² de section, à :

Étain.....	1 kg.	Argent.....	17 kg.
Plomb.....	4	Platine.....	22
Or.....	11	Cuivre.....	24
Zinc.....	13	Fer.....	30
Aluminium.....	14	Nickel.....	48
Magnésium.....	14	Acier.....	80

La *résistance à la pression* est :

Plomb.....	5 kg. par mm ²
Fer en barres.....	30 —
Cuivre.....	57 —
Acier.....	55 à 79 —

La dureté et la résistance des métaux sont beaucoup influencées par la présence de *matières étrangères*, même en faible quantité (fer, acier), et en outre par les circonstances suivantes : 1° le *travail*; ainsi, par exemple, la dureté et la compacité de la plupart des métaux sont augmentées par le laminage, le martelage et l'étrépage; c'est ce qui a lieu pour le laiton, le fer et le platine, à un degré moindre pour le cuivre, l'argent et l'or, pas du tout pour l'étain et le plomb; 2° l'influence de la *rapidité du refroidissement* du métal après le chauffage au rouge ou la fusion sur le degré de dureté se fait surtout sentir sur l'acier et la fonte moulée (cylindres en fonte durcie); 3° la *température* à laquelle le métal a été chauffé avant le moulage n'est pas non plus sans influence sur la dureté. Si, par exemple, l'étain est coulé après avoir été chauffé jusqu'au rouge commençant et s'il est refroidi très rapidement, on obtient un métal dur et sonore.

La *malléabilité* est en connexion très intime avec la cristallisabilité² et la dureté des métaux. On désigne sous le nom de malléabilité la propriété qu'ont certains métaux de pouvoir être étendus en plaques minces sous l'action du marteau ou du laminoir. Une certaine mollesse est nécessaire pour qu'un métal cède à une pression

1. Lorsqu'on charge des fils métalliques avec des poids, ils s'allongent et ils reviennent à leur longueur primitive après l'enlèvement des poids. Mais si le maximum du poids a été dépassé, il en résulte un allongement permanent du fil et l'on dit que la *limite d'élasticité* a été dépassée. Pour les usages des métaux dans lesquels la résistance à la rupture est essentielle, comme par exemple pour les chaînes, les ponts suspendus, etc., cette limite ne doit jamais être dépassée.

2. En général, les métaux malléables, comme le fer, le cuivre, le plomb, l'or, l'argent et le platine, cristallisent dans le système régulier, et les métaux cassants, comme l'antimoine, l'arsenic et le bismuth, dans le système hexagonal; le zinc cristallise dans le système régulier et dans le système hexagonal, l'étain dans le système tétragonal.

ou à un choc pas trop énergiques, en s'étendant dans les points où la force fait sentir son action, mais la malléabilité exige aussi un certain degré de résistance à la rupture, qui empêche que le métal dans cette extension ne perde sa cohésion. Un métal dur avec une grande résistance n'est malléable que si celle-ci et la dureté sont dans des conditions convenables. Le plus haut degré de malléabilité se trouve dans les métaux qui, comme l'or, l'argent et le fer doux, possèdent en même temps qu'une grande mollesse une grande résistance. Le plomb montre que la mollesse, la résistance à la rupture faisant défaut, ne peut donner qu'une faible malléabilité. L'antimoine et le bismuth sont cassants. Pour transformer en *feuilles* les métaux malléables, on les bat à l'aide du marteau ou on les lamine entre des cylindres en acier ou en fonte durcie. Les métaux qui peuvent être laminés offrent aussi la propriété de pouvoir être étirés en *fils* et l'on donne à cette propriété le nom de *ductilité*. Mais le degré de ductilité ne correspond pas toujours au degré de malléabilité au marteau ou au laminoir. Les métaux peuvent être classés dans l'ordre suivant, d'après le degré de leur malléabilité au laminoir et au marteau, et de leur ductilité.

Malléabilité au laminoir.	Malléabilité au marteau.	Ductilité.
Or	Plomb	Platine
Argent	Étain	Argent
Aluminium	Or.	Fer
Cuivre	Argent	Cuivre
Étain	Aluminium	Or
Platine	Cuivre	Aluminium
Plomb	Platine	Nickel
Zinc	Fer	Zinc
Fer		Étain
Nickel		Plomb

La *résistance à l'usure* par les actions mécaniques (le frottement, par exemple) est en relation intime avec la résistance à la rupture. Cette résistance est *grande*, par exemple pour l'acier et les fontes pauvres en silicium, refroidies rapidement après la coulée; *moyenne* pour le fer doux, les fontes refroidies normalement, pour le platine, l'argent, l'or et l'aluminium; *faible* pour le zinc, le plomb et l'étain. En alliant un métal avec d'autres métaux convenablement choisis, on peut augmenter beaucoup sa résistance, par exemple en alliant le plomb avec l'antimoine, l'argent et l'or avec le cuivre.

Certains métaux malléables au marteau, comme le fer doux, le nickel et le platine, possèdent la propriété de pouvoir être *soudés à eux-mêmes*, c'est-à-dire que ces métaux peuvent, après avoir été ramollis à un certain degré par l'action de la chaleur, être réunis en une seule pièce par pétrissage et forgeage, ce qui ne peut être obtenu avec d'autres métaux que par l'intermédiaire d'une soudure appropriée.

FER

Minerais de fer. — Les minerais de fer les plus importants sont les suivants :

1° Le *fer oxydé magnétique* ou *fer oxydulé* (Fe^3O^4) est le plus riche des minerais de fer (il contient environ 72 0/0 de fer); on le rencontre à peu près partout :

en Norvège et en Suède, en Laponie, en Russie, dans la Saxe royale (à Berggiesshübel), en Piémont, en Sardaigne (à Saint-Léon), dans les Pyrénées, en Algérie, aux environs de Bône et à Collo (province de Constantine), au Canada et aux États-Unis. Le fer oxydé magnétique se reconnaît au trait *noir* qu'il donne lorsqu'on le frotte sur un corps dur.

2° L'*hématite rouge* et le *fer oligiste* (Fe^2O^3) contiennent 69 p. 100 de fer. L'hématite rouge, la variété compacte ou la variété terreuse du peroxyde de fer naturel, se rencontre en filons et en couches dans les terrains anciens; on la trouve aussi disséminée dans le gneiss, le granit, etc.; le terrain de transition en renferme également, et suivant ses propriétés physiques elle est désignée sous les noms de *fer oligiste concrétionné*, de *fer oxydé rouge luisant*, de *fer oxydé rouge terreux* (sanguine). L'hématite rouge porte le nom de *fer oxydé siliceux*, lorsqu'elle est mélangée avec de la silice, celui de *fer oxydé rouge argileux*, lorsqu'elle renferme de l'argile, et celui de *minette*, si elle renferme des combinaisons calciques. Le *fer oligiste* est du peroxyde de fer cristallisé, dont le gisement le plus important se trouve dans l'île d'Elbe [on en trouve également dans l'Ardèche, aux environs de la Vouille et de Privas]. Tous ces minerais offrent une couleur plus ou moins rouge et donnent toujours un trait *rouge*.

3° Le *fer spathique* (fer oxydé carbonaté, mine d'acier, sidérose; FeCO^3 , avec 48,2 p. 100 de fer) contient presque toujours des quantités plus ou moins grandes de carbonate de manganèse. Sous forme de masses cristallisées ou cristallines, on le rencontre comme remplissage dans de puissants massifs de montagnes du pays de Siegen, de la Styrie et de la Carinthie. [Des gisements de fer carbonaté existent également en France, dans l'Isère (Allevard et Vizille), en Savoie (Saint-Georges d'Hurlières), dans les Pyrénées, l'Ille-et-Vilaine, etc.] Le carbonate de fer globuleux réniforme est appelé *sphérosidérite*. En outre, sous les différentes formes qu'il présente, il est désigné par les noms de *fer des houillères*, de *flintz*, de *blackband*, de *fer carbonaté lithoïde* (avec 35 à 40 p. 100 de fer). Ce dernier, qui est exploité dans les bassins houillers de Saint-Étienne, d'Anzin et de l'Aveyron, est un mélange de fer spathique avec du charbon et de l'argile schisteuse. Le *fer argileux* ou *clayband*, qui se trouve principalement en Angleterre, en Écosse, en Westphalie, en Silésie et dans le Banat, est un mélange intime de fer spathique avec des minéraux argileux.

4° Sous l'influence de l'air et de l'eau chargée d'acide carbonique, le fer spathique donne comme produit secondaire le *fer hydroxydé* ($\text{H}^2\text{Fe}^2\text{O}^4$ à $\text{H}^6\text{Fe}^2\text{O}^6$), qui, suivant ses propriétés physiques, porte les noms de *lépidokrokite*, de *pyrosidérite*, de *stilpnosidérite*, etc. Le *fer oxydé jaune* est une variété argileuse.

5° Le *fer pisiforme* (minerai de fer en grains ou pisolithique) constitue des grains globuleux ordinairement à cassure sphérique concentrique; ce minerai se rencontre fréquemment en Allemagne (Kandern dans le duché de Bade, Aalen et Wasseralfingen dans le Wurtemberg) et en France dans les terrains de la période jurassique (*fer oolithique*). Il se compose soit d'acide silicique, de protoxyde de fer et d'eau, soit de fer hydroxydé et d'argile siliceuse.

6° La *mine des marais, des prairies, des lacs (limonite)*, se trouve dans les terrains d'alluvions, dans les plaines de l'Allemagne du Nord, en Hollande, en Danemark, en Pologne, en Finlande et dans la Suède méridionale, dans les tourbières et

quelquefois au-dessous du gazon des prairies et au fond des lacs. Elle se rencontre en masses tuberculeuses ou semblables à du limon, dont la couleur est brune ou noire, et elle renferme des hydrates de protoxyde et de peroxyde de fer, de l'oxyde de manganèse, de l'acide phosphorique, des substances organiques et du sable.

7° La *franklinite* (Fe^2O^3 [ZnO , MnO], avec 45 p. 100 de fer, 21 p. 100 de zinc et 9 p. 100 de manganèse) est aussi depuis quelque temps employée comme minéral de fer dans les États-Unis de l'Amérique du Nord (New-Jersey), mais on en extrait en même temps le zinc.

L'Allemagne est, après l'Angleterre et les États-Unis de l'Amérique du Nord, le pays du monde qui produit le plus de minerais de fer; en 1897, la production s'est élevée à 15 448 212 tonnes, représentant une valeur de 75 millions de francs. [En France et en Algérie, la quantité de minerais de fer extraite s'est élevée en 1898 à 5 214 000 tonnes. Les gisements les plus importants se trouvent dans les départements de Meurthe-et-Moselle, de la Haute-Marne, du Cher, de l'Ardèche, de Saône-et-Loire et du Pas-de-Calais.]

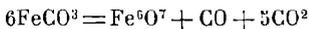
Les *déchets de pyrite ferrugineuse* ou *cendres de pyrite (blue billy)* des fabriques d'acide sulfurique, qui se composent essentiellement de peroxyde de fer, sont également traités pour fonte, lorsque le cuivre, le zinc et l'argent qu'ils renferment ont été éliminés par voie humide. Il est avantageux de mouler ces déchets en briques avec de la chaux, avant de les soumettre à la fusion.

I. FABRICATION DU FER BRUT OU FONTE

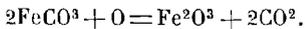
L'extraction directe du fer (fer ductile) des minerais par la *méthode catalane*, qui maintenant ne se fait plus que rarement, était autrefois très en usage; cette méthode fournissait, il est vrai, un fer très pur et très tenace, mais elle n'était pas de nature à donner à la fabrication du fer un grand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

La fabrication du fer brut comprend deux opérations : le *grillage* des minerais et la *fusion* des minerais grillés.

Grillage des minerais. — Le grillage des minerais de fer a pour but d'éliminer l'eau et l'acide carbonique :



ou en présence d'air :



Il a lieu en tas, en stalles, ou dans des fours particuliers. Pour les minerais en morceaux, on emploie des fours à cuve (fig. 166), qui quelquefois sont chauffés au gaz générateur; pour le minerai menu, on se sert de fours analogues à ceux d'HASENCKLEVER, dans lesquels le minerai, chargé à la partie supérieure, descend sur des dalles inclinées tantôt dans un sens tantôt

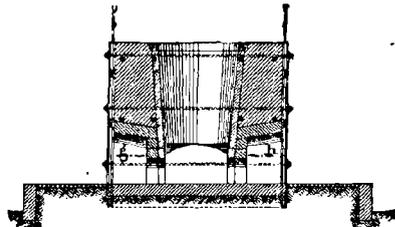


Fig. 166. — Four à cuve pour le grillage des minerais de fer.

dans l'autre. Le four de Colby avec espace annulaire D (fig. 167), dans lequel le minerai est chargé, donne aussi de bons résultats. Le gaz est amené par un long tube K dans le canal A, et de ce dernier il passe par de nombreuses ouvertures dans la chambre annulaire C, où il est mélangé avec la quantité d'air nécessaire et brûlé. Comme le montrent les flèches, les gaz passent par la cuve du four dans la cuve moyenne E et ensuite dans la cheminée F. Le minerai est exposé à un courant ininterrompu de gaz en combustion, qui sont rapidement aspirés par la cheminée F, avec les gaz produits par le grillage.

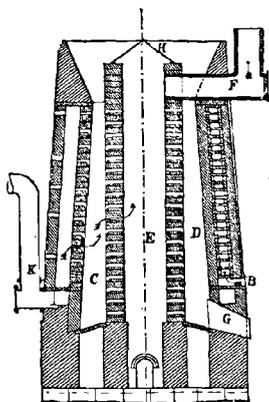


Fig. 167. — Four de Colby pour le grillage des minerais de fer.

Fusion. — Les minerais sont généralement mélangés avec des *fondants*, qui forment avec la gangue une scorie facilement fusible (*laitier*). S'il manque de l'acide silicique, on ajoute du quartz (*erbues*); si, comme à l'ordinaire, les bases ne sont pas en quantité suffisante, on ajoute de la pierre calcaire (*castine*) ou de la chaux vive.

La fusion des minerais a lieu dans des *hauts fourneaux*, avec addition de charbon de bois ou mieux de *coke*, qui actuellement est le combustible presque exclusivement employé¹. La figure 168 montre un dispositif de haut fourneau tout à fait convenable.

Le haut fourneau est un four à cuve formé d'une maçonnerie en briques réfractaires et dont la partie intérieure a la forme de deux cônes tronqués accolés base à base. Il se compose des parties suivantes : En bas se trouve le *creuset*, dont le fond est formé d'une pierre quartzreuse et les parois de matières infusibles. C'est dans le creuset que se rassemble la fonte au fur et à mesure de sa production ; une ouverture ou *trou de coulée* creusée dans sa partie inférieure (la *dame*) et lutée avec de l'argile permet de faire écouler au dehors le produit de la fusion. Le creuset est continué supérieurement par l'*ouvrage*, partie intermédiaire entre le creuset et les

1. En Allemagne, le premier haut fourneau au coke a été mis en activité le 21 septembre 1796, le second et le troisième en 1802, dans l'usine royale Königshütte (Haute-Silésie), le quatrième en 1805 à la Hohenloehütte; le cinquième a été construit en 1808 à l'Antonienhütte, mais n'a commencé à fonctionner qu'en 1820. Le sixième four à coke a été érigé à la Königshütte en 1809, et le septième dans la même usine en 1821. En Westphalie, où l'industrie du fer était déjà florissante depuis plusieurs siècles, les premiers essais de préparation de la fonte avec le coke ont été faits par EVERSMANN en l'année 1790, dans l'usine Gutehoffnungshütte; mais le four ne put pas être maintenu en feu. En 1833, cette même usine, bien qu'elle se servit déjà d'air *chaud*, ne pouvait pas encore produire de bonne fonte avec le coke, et même au commencement de 1840 elle n'en ajoutait dans le haut fourneau que 12 p. 100. Encore en 1837, de toute la fonte produite en Prusse, 90,4 p. 100 étaient obtenus avec le charbon de bois, 0,8 p. 100 avec du combustible mixte et 8,8 p. 100 seulement avec du coke; 31,8 p. 100 de la production totale du fer malléable étaient au contraire fabriqués avec la houille. Dans le district de la Saar, à Geislautern en 1840, dans l'usine de Rheinböllern en 1841 et dans celle de Neunkirchen en 1842, les hauts fourneaux étaient alimentés exclusivement au coke. Le premier haut-fourneau de Westphalie alimenté uniquement au coke fut celui de Truppach, près de Siegen, qui fut contraint en 1847 de marcher au coke et qui actuellement n'existe plus. Dans le bassin de la Rhur, le premier fourneau au coke fut construit en 1848 à la Friedrich-Wilhelmshütte à Mülheim et mis en activité en 1850. Un haut-fourneau fut ensuite érigé à Borbeck en 1851. Depuis lors, on n'a plus construit en Allemagne que des hauts fourneaux au coke.

étalages. C'est sur les parois de l'ouvrage que s'ouvrent les *tuyères*, par lesquelles l'air nécessaire est introduit dans le haut fourneau. Au-dessus des étalages se trouve la partie la plus large du fourneau ou *ventre*, qui est continuée par la *cuve*, dont l'orifice supérieur se nomme le *gueulard*; c'est par cet orifice que l'on charge dans le haut fourneau le mélange des minerais avec les fondants, ainsi que le combustible; c'est aussi par là que se dégagent les gaz produits par la fusion.

Chauffage du vent. — L'air ou vent nécessaire pour la fusion est introduit dans le haut fourneau au moyen d'une machine soufflante, et maintenant cet air est généralement chauffé au moyen des gaz sortant du haut fourneau (*gaz de gueulard*). L'emploi de l'air chauffé est un des perfectionnements les plus importants qui aient été apportés dans l'extraction du fer. Le tableau suivant montre quelle influence l'élevation de la température de l'air exerce sur la consommation du combustible et le rendement du haut fourneau. L'addition d'hématite rouge (purple ore) servait pour assurer la fermeture hermétique de la trémie.

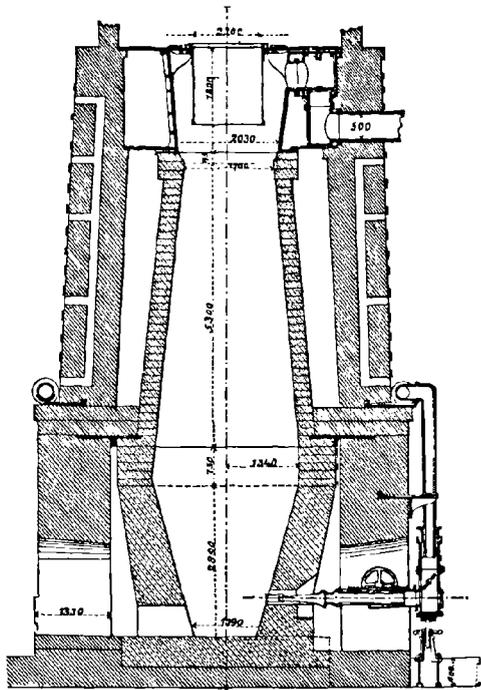


Fig. 168. — Haut fourneau.

PRODUCTION PAR SEMAINE	TEMPÉRATURE DE L'AIR	CHARGE POUR 1 TONNE DE FONTE				TENEUR EN SILICIUM DE LA FONTE
		Coke	Pierre calcaire	Minerai de fer grillé	Hématite rouge	
Tonnes de 1000 kg.	Degrés centigrades.	Kg.	Kg.	Kg.	Kg.	P. 100.
406	532	1209	584	2308	18	2,4
415	631	1179	584	2408	18	2,6
456	702	1169	616	2408	18	2,5
568	722	1157	618	2400	18	2,5
465	760	1132	620	2388	18	2,6

Les *appareils à chauffer l'air* pour les hauts fourneaux peuvent être divisés en deux catégories : 1° appareils en briques à une seule chambre, servant en même temps pour l'air et le gaz de chauffage et dont la marche est intermittente; 2° appareils en fonte à deux compartiments avec marche continue. Les *appareils en briques* supportent de plus hautes températures; mais ils ont besoin de plus grandes surfaces de

chauffe, pour qu'il ne se produise que de faibles variations de température lors du renversement du courant d'air; leur établissement est par suite plus coûteux; les frais d'entretien en sont au contraire peu élevés, mais à cause du renversement du courant d'air il faut une surveillance très attentive. Dans les *appareils en fonte* la température de l'air est limitée (jusqu'au ramollissement de la fonte employée), les frais d'établissement sont moins élevés; l'entretien est plus coûteux, le manèment et le nettoyage sont plus faciles. Comme les appareils en fonte ne permettent pas de chauffer le vent à une très haute température, ils sont maintenant presque partout remplacés par des appareils en briques. Le chauffage a lieu par la combustion des gaz du gueulard avec de l'air chaud.

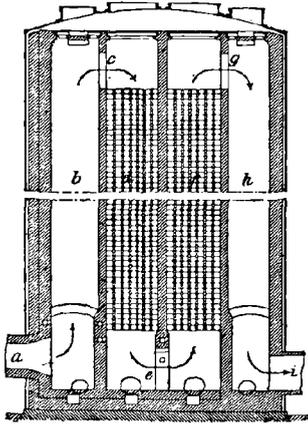


Fig. 169. — Appareil de Macco pour le chauffage du vent des hauts fourneaux (coupe verticale).

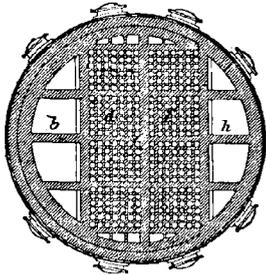


Fig. 170. — Appareil de Macco (plan).

Si un haut fourneau comporte quatre appareils à air chaud prêts à fonctionner, trois sont en même temps en feu et un sous le vent; chacun d'eux est chauffé en 24 heures pendant 4 heures 1/2 et sert pour le chauffage du vent pendant 4 heures 1/2. Abstraction faite des perturbations qui peuvent se produire, on a donc, en tout, sur 96 heures, 72 heures de chauffe et 24 heures de soufflage.

Les figures 171 à 173 représentent l'appareil de COWPER perfectionné. Du canal qui les amène, les gaz pénètrent par une soupape *e* dans une chambre qui se trouve au-dessous de la cuve de combustion et, de là, par six fentes, dans cette dernière. L'air comburant est aspiré par deux ouvertures *f*, qui se trouvent en avant au-dessus de la soupape *e*, il monte par six canaux dans la paroi antérieure de la

cuve de combustion, il redescend par sept canaux dans la paroi postérieure et est ainsi chauffé à 250-300°; il pénètre ensuite par sept fentes au-dessus du brûleur dans la cuve; là, il se mélange avec le gaz venant d'en bas et il le brûle complètement dans la cuve et dans la coupole *b*. Le brûleur est accessible de l'extérieur par le trou d'homme *g*, muni d'un couvercle et dans lequel se trouvent une ouverture d'allumage et un regard: Les gaz chauds de la combustion traversent de haut en bas le récu-

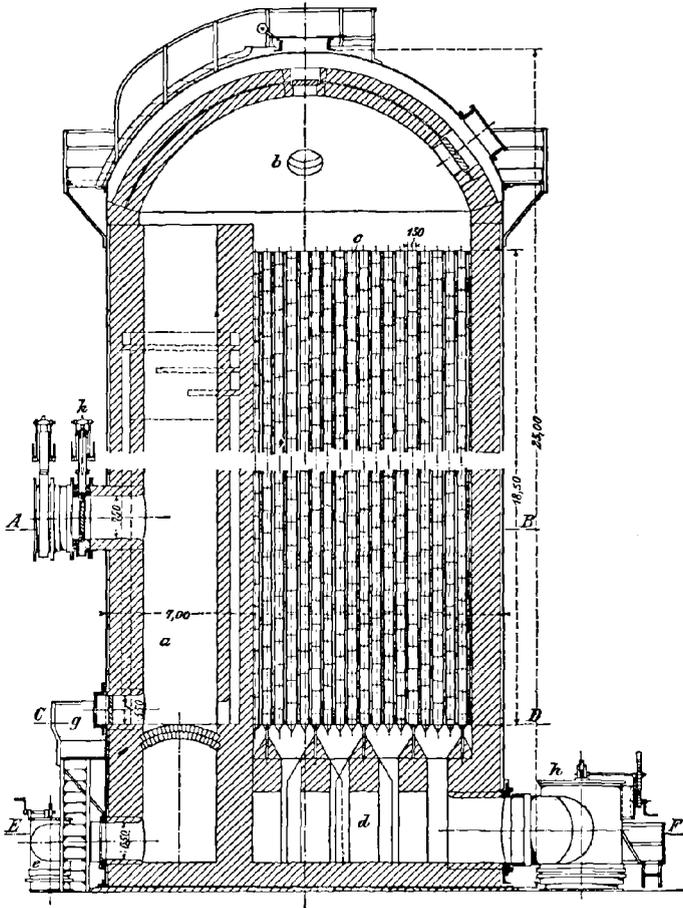


Fig. 171. — Appareil à air chaud (système Cowper perfectionné); coupe verticale.

pérateur, dans lequel ils abandonnent presque toute leur chaleur, et ils quittent la chambre *d* par la soupape *h*, pour se rendre dans le canal de fumée et dans la cheminée.

Pendant le chauffage, les ouvertures livrant passage au gaz et à la fumée sont ouvertes. Lorsqu'il s'est accumulé une quantité suffisante de chaleur dans le récupérateur, on ferme ces ouvertures et ensuite on ouvre la valve à air froid *i* et la valve à air chaud *k*; le vent soufflé passe alors à travers l'appareil en sens inverse du courant gazeux précédent. La température du vent ainsi chauffé diminue natu-

rellement pendant le temps que dure le soufflage (1 h. 1/2 environ); au début, elle s'élève en moyenne à 910°, à la fin à 840° (mesurée dans l'appareil), ce qui fait une diminution de 70°. Après 1 heure 1/2 de soufflage, l'appareil à air chaud n° 2 fonctionne à son tour; les valves à air froid et à air chaud de l'appareil n° 1 sont

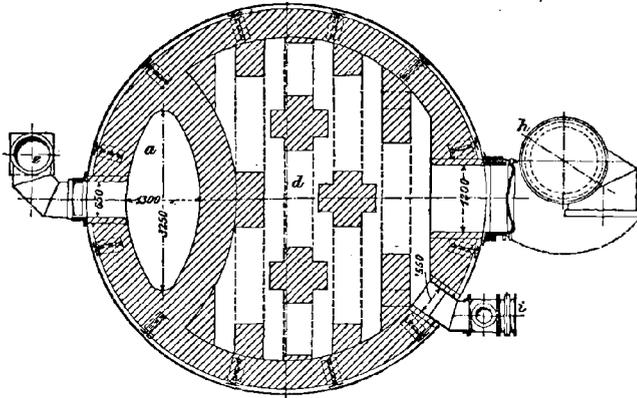


Fig. 172. — Appareil à air chaud; coupe horizontale suivant EF (fig. 171).

fermées, et on ouvre une soupape d'échappement pour abaisser la tension intérieure à la pression extérieure, avant que l'on puisse chauffer de nouveau; la perte de vent pendant le temps que la soupape est ouverte est peu importante, même avec le vent sous haute pression.

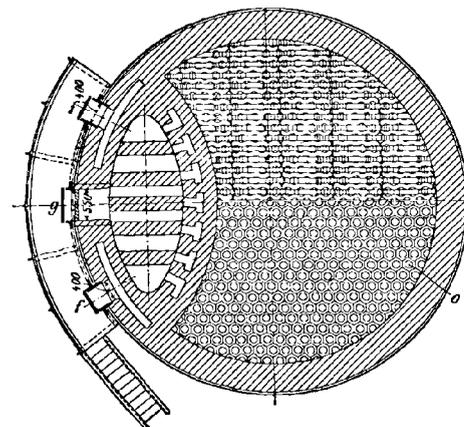


Fig. 173. — Appareil à air chaud; coupe suivant CD (fig. 171).

La garniture du récupérateur se compose de tubes ronds intérieurement, hexagonaux extérieurement, de 150 mm. de diamètre intérieur et dont l'épaisseur dans les parties les plus minces est de 30 mm.; ces tubes ne se bouchent pas facilement et peuvent être bien nettoyés. La grille qui supporte ces tubes, formés de nombreux tronçons superposés, est faite de plaques réfractaires de 86 mm. d'épaisseur et de 60 cm. de hauteur, reposant sur des arceaux et des piliers en maçonnerie; la chute de la poussière sur les arceaux est favorisée par une forte inclinaison donnée à leur face supérieure.

Cet appareil a 4900 m² de surface de chauffe, dans le récupérateur seul 4500 m², et 400 tonnes de matières absorbent la chaleur. Cette si grande masse de matière, comparée à la garniture avec des briques ordinaires, tient à ce qu'on ne peut pas préparer convenablement des tubes avec une faible épaisseur de paroi.

Les gaz de gueulard des hauts fourneaux, même avec une épuration aussi parfaite qu'il est possible de la faire en grand, entraînent toujours avec eux de la poussière, qui est surtout formée de chaux et d'oxydes métalliques. La majeure partie de cette poussière fine se sépare au moment de la combustion des gaz. Tous les organes de l'appareil à air chaud, qui à la haute température qui y règne sont en contact avec les poussières du gueulard, doivent par suite être formés de substances

qui non seulement soient réfractaires, mais encore résistent à l'attaque des matières basiques. La cuve, la coupole, les 3 m. supérieurs de la chemise, la grille supportant les tubes et toute la garniture intérieure doivent être en terre complètement réfractaire avec environ 34 p. 100 d'alumine; tout le reste de la maçonnerie réfractaire est en terre demi-réfractaire avec 22 p. 100 d'alumine et moins. Un semblable appareil à air chaud avec 7 m. de diamètre et 25 m. de hauteur coûte actuellement, en Lorraine, sans les fondations, les conduites, les canaux pour le gaz et la fumée,

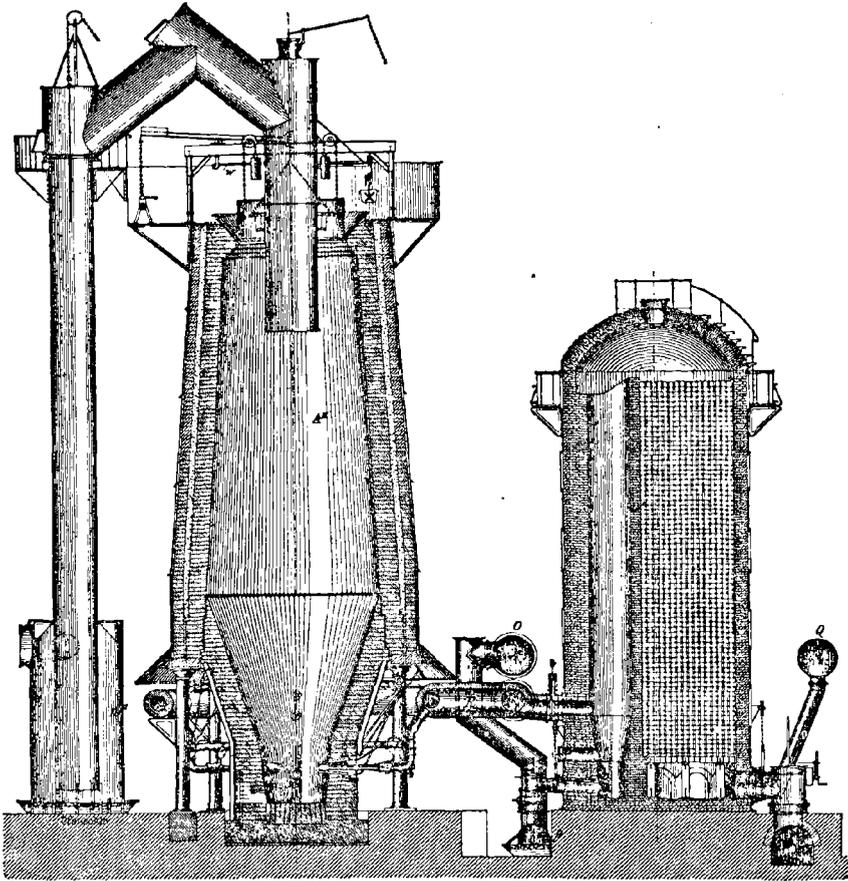


Fig. 174. — Haut fourneau de Rümelingen avec appareil à air chaud; coupe verticale.

65 000 francs. D'après BRAUNE (1898), un haut fourneau avec une production journalière de 150 tonnes de fer Thomas comporterait maintenant 5 appareils à air chaud comme celui qui vient d'être décrit.

Conduite du haut fourneau. — Les figures 174 et 175 représentent, en coupe et en plan, un haut fourneau combiné avec son appareil à air chaud; ce mode d'aménagement, qui est celui de Rümelingen, est tout à fait convenable. Le haut fourneau A a, du sol au gueulard, 21 m. de hauteur, le diamètre de la cuve s'élève au ventre à 6 m., au gueulard à 4,50 m.; la capacité est par conséquent égale à

400 m³ environ. La chemise du haut fourneau, formée par la chemise intérieure et de la contre-paroi, est renforcée par des cornières, de telle façon que l'une ou l'autre des plaques de tôle enveloppant la maçonnerie peut être détruite par la rouille, sans que cela nuise à la solidité de l'appareil. La chemise repose sur une plaque de fonte supportée par huit colonnes. L'ouvrage haut de 2,2 m. et les étagés de 3,3 m. sont entourés de cercles en fer. Les minerais et le coke déversés dans la trémie tombent dans la cuve du fourneau lorsqu'on soulève la cloche munie de contre-poids. Les gaz se dégagent par un tube de 1,8 m. de diamètre placé dans l'axe du fourneau, ils descendent ensuite dans l'épurateur vertical *n* de 3 m. de diamètre et 7 m. de hauteur, où ils déposent la majeure partie de la poussière entraînée, et ils passent ensuite dans un tube horizontal de 1,5 m. de diamètre. Une partie des gaz est conduite aux générateurs; le reste se rend, par le tube *p* (où se dépose la

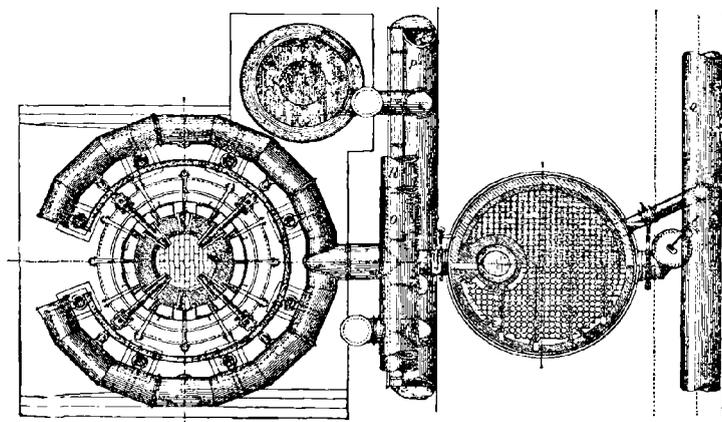


Fig. 175. — Haut fourneau de Rühlingen avec appareil à air chaud; plan.

poussière qu'il renferme encore), dans trois appareils à air chaud de COWPER, pour brûler dans la cuve D; les gaz de la combustion se dégagent par le canal S dans la cheminée. Lorsque le récupérateur est suffisamment chaud, on procède au renversement; l'air comprimé, refoulé par la machine soufflante, par le tube Q, suit le même trajet en sens inverse, passe dans le tube R, protégé autant que possible contre les déperditions de chaleur par une maçonnerie épaisse de 25 cm., et pénétrant dans le large tube entourant le fourneau, il est introduit dans ce dernier par quatre tuyères, refroidies au moyen d'un courant d'eau. Le laitier et le fer sont écoulés par deux tuyères à laitiers de LÜRMANN placées vis-à-vis l'une de l'autre.

L'USINE A FER KRAFT, sur l'Oder, à 10 kil. de Stettin, qui est entrée en activité le 6 août 1897, renferme deux hauts fourneaux, ayant chacun quatre appareils à air chaud et un épurateur à gaz; elle est en outre pourvue de fours à coke, munis de dispositifs pour l'extraction du goudron et de l'ammoniaque. Chaque haut fourneau est muni (fig. 176 et 177) de six tuyères à vent et de deux tuyères à laitiers. Les étagés sont pourvus jusqu'aux tuyères à vent de plaques réfrigérantes logées dans leurs parois. L'ouvrage et les étagés ne sont pas blindés. La cuve est renforcée par des cercles d'acier. Pour la prise du gaz, on emploie la cloche de LANGEN avec tube cen-

bustible ajouté. Les minerais ainsi préparés arrivent à peu près à la moitié de la hauteur de la cuve, dans la zone de réduction. Dans cette zone, la température ne doit pas monter plus haut que le degré nécessaire pour la réduction des oxydes métalliques; la réduction ne doit être produite que par les gaz montant dans la cuve. Ce travail s'accomplit d'autant plus avantageusement que les gaz peuvent pénétrer plus complètement dans les minerais; ils sont alors réduits jusqu'au cœur et à l'état spongieux, sans qu'il se produise un frittage des différentes particules, ils descendent dans les zones inférieures des étalages et de l'ouvrage. Ainsi préparés, les minerais arrivent dans la *zone de carburation* et sont carburés par le carbone contenu dans les gaz. Cela peut alors se produire dans les parties supérieures des étalages; ce n'est que dans les parties inférieures de ceux-ci que la température

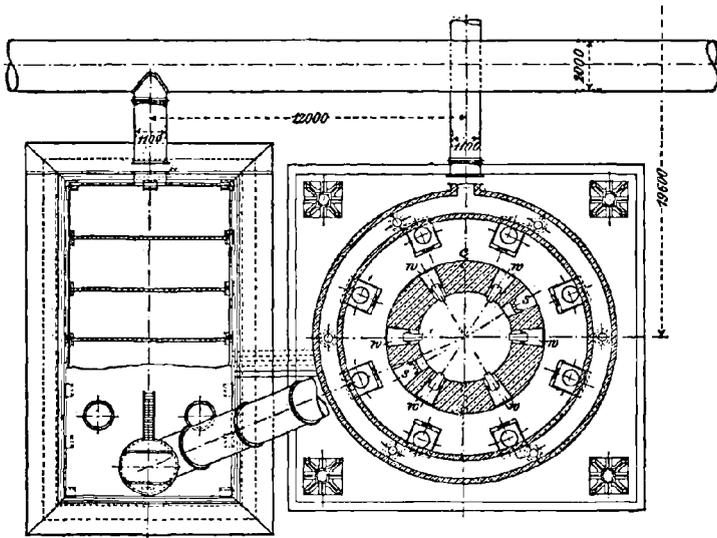


Fig. 177. — Haut fourneau avec épurateur; plan.

doit monter assez haut pour que la matière abandonne son acide carbonique. La *formation du laitier* ne peut commencer que dans la région inférieure des étalages et la fusion proprement dite de la charge, c'est-à-dire la séparation du métal d'avec les silicates, ne peut s'accomplir que dans la région au-dessus des tuyères. Là et jusque dans les parties les plus basses des étalages doit avoir aussi lieu la combustion proprement dite du coke, qui contribue à élever la température nécessaire pour la fusion. Le fer fondu se rassemble au fond de l'ouvrage; le laitier également en fusion flotte sur le fer, et on l'écoule de temps en temps. En débouchant le trou de coulée on évacue également le fer liquide de temps en temps, en le conduisant dans les moules au moyen d'un canal préparé dans le sable devant le haut fourneau. Pendant cette opération, on arrête le vent des tuyères. La fonte ainsi moulée se présente sous forme de lingots (*saumons*) ou de barres (*gueuses*).

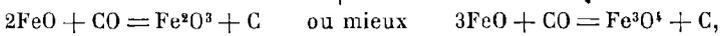
D'après SÄRNSTRÖM (1893), l'oxyde de carbone est décomposé par le *fer spongieux* à 500° environ :



Le manganèse spongieux décompose l'oxyde de carbone à 400°, d'après la formule :



A de très hautes températures la réaction inverse se produit. Dans le *haut fourneau*, la séparation du carbone a lieu d'après la formule :



parce que dans cette partie du haut fourneau il ne peut pas encore y avoir de fer métallique. Cette séparation de carbone dans les briques du haut fourneau est la cause de leur destruction. Cela provient de ce que l'argile employée contenait de la pyrite de fer, qui, lors de la cuisson des briques, ne s'est pas complètement scorifiée, de sorte qu'il est resté un peu de la pyrite, du peroxyde de fer et de l'oxyde salin. Ces restes de pyrite donnent lieu à la destruction des briques réfractaires dans les cuves des hauts fourneaux par le carbone qui des gaz du haut fourneau se dépose sur elles. L'oxyde de carbone se décompose en carbone et acide carbonique, lorsque, à une température de 300 à 400°, il vient à se trouver en contact avec du peroxyde de fer ou du protoxyde de fer ou de fer métallique. Cette décomposition de l'oxyde de carbone par le peroxyde de fer et le fer métallique dépend seulement de la présence de ces substances, mais non du temps. D'après cela, si ces substances se rencontrent ensemble à une température convenable, il se produit une séparation de carbone, et celle-ci dure tant que ces substances sont présentes et que la température persiste, par conséquent, suivant les circonstances, pendant des années. Le carbone séparé entoure d'abord d'une couche mince les particules ferrugineuses qui ont occasionné sa séparation. Cette couche devient de plus en plus épaisse à mesure que d'autre carbone se sépare des particules de fer. Le carbone séparé prend sa place, sans souci des forces qui cherchent à l'en empêcher. Ces forces sont, dans le cas présent, la cohésion, le poids des briques réfractaires. Le carbone déposé s'accroît et à mesure qu'il se sépare il détruit la cohésion de la brique.

Frais d'établissement d'un haut fourneau. — D'après LÜRMANN, une usine avec deux hauts fourneaux est établie dans les Provinces rhénanes et en Westphalie dans les conditions suivantes : Pour une tonne de fonte on emploie 2 200 kg. de minerai donnant un rendement de 45 p. 100, et 40 p. 100 ou 880 kg. de pierre calcaire comme fondant, soit une charge totale de 3 080 kg. ; le rendement de cette charge est de 32,4 p. 100, et la consommation du coke de 1 000 kg., ce qui fait 100 kg. de coke pour 308 kg. de charge. Les deux hauts fourneaux, qui suffisent à une production journalière de 300 tonnes de fonte, ont chacun 21 m. de hauteur, 6 m. de diamètre au niveau du ventre, 3,3 m. dans les étalages et 4,5 m. au gueulard. Ils sont munis d'une armature en fer particulière pour soutenir le gueulard, la prise de gaz et le tuyau abducteur des gaz. Il y a pour chaque haut fourneau une halle de coulée construite tout en fer et d'une surface de 400 m²; il y a en outre pour les deux fourneaux sept appareils à air chaud en briques, de 20 m. de hauteur jusqu'au sommet et de 6 m. de diamètre; la cheminée de ces réchauffeurs a 60 m. de hauteur et 2,5 m. de diamètre intérieur supérieurement. Les wagons amenant le minerai de fer, les pierres calcaires et le coke peuvent être déchargés directement dans les dépôts destinés à recevoir ces matières; celles-ci peuvent ensuite être déversées sans

une dépense de force particulière dans les wagonnets destinés à les conduire au gueulard, lesquels sont élevés jusqu'à ce dernier au moyen d'un monte-charge. Ces dépôts ont 200 m. de longueur, 20 m. de largeur et 10 m. de hauteur et ils renferment 25 compartiments de 650 m³ ou d'au moins 975 tonnes de capacité, de façon qu'on puisse accumuler en totalité 16 250 m³ ou au moins 24 375 tonnes de matériaux. Trois machines soufflantes fournissent le vent nécessaire, et 30 chaudières à foyer intérieur, chauffées avec les gaz des hauts fourneaux et ayant chacune une surface de chauffe de 100 m², produisent la vapeur pour faire marcher toutes les machines. L'établissement d'un pareil dispositif coûterait 2 250 000 francs. Avec la production journalière de 300 tonnes de fonte pour les deux hauts fourneaux, les frais d'établissement s'élèveraient par conséquent à 7500 francs par tonne.

Quantités de chaleur consommées dans le haut fourneau. — D'après DÜRRE, il ne faut pas songer à une répartition uniforme dans les différentes zones du haut fourneau. La charge se tasse suivant l'axe de la colonne de fusion, les courants gazeux se portent vers la périphérie, de sorte qu'ici les réactions se font plus rapidement que dans le milieu. La chaleur est consommée comme il suit :

1. *Vaporisation de l'eau et gaz du gueulard.* — Les échantillons de gaz ne doivent être prélevés que dans les points où les gaz sont déjà mélangés. Pour l'eau vaporisée, il suffit de compter 637 calories ou plutôt :

$$W = 606,5 + 0,305 (100) + 0,48 (t - 100).$$

Pour les autres gaz, le calcul doit être fait comme à l'ordinaire (p. 70). On ne possède encore que peu d'indications satisfaisantes relativement à la quantité des *poussières du gueulard*. On ne commettra pas une grande erreur en admettant comme chaleur spécifique le chiffre fixé pour les briques poreuses réfractaires qui s'élève à 0,22 environ, et si l'on multiplie par la température du gaz et la quantité des poussières. Pour 5 p. 100 de poussières, par conséquent pour 50 kg. par tonne et 400° de température pour le gaz, la quantité de chaleur pour la production de la tonne de fonte s'élèverait déjà à $50 \times 400 \times 0,22 = 4 400$ calories. Avec une allure chaude, soit avec 10 p. 100 de poussières et 600° de température des gaz, on a $100 \times 600 \times 0,22 = 13 200$ calories.

2. *Le dégagement de l'acide carbonique des carbonates* des minerais et de la castine absorbe une très grande quantité de chaleur. Lorsqu'on ajoute beaucoup de chaux, comme on a, par exemple, coutume de le faire lors de la préparation de la fonte de moulage, le dégagement de l'acide carbonique descend probablement jusque dans la zone de fusion proprement dite et les dernières traces de l'élément volatil des carbonates sont peut-être éliminées par l'acide silicique avec lequel la scorie est déjà en voie de formation. Si, par suite d'un trouble quelconque, le feu descend plus bas, si les zones de mêmes températures s'abaissent vers le fond, il peut se former très rapidement à l'intérieur de la zone de fusion des accumulations dangereuses de carbonates indécomposés, qui donnent lieu à de graves obstructions. D'après FAVRE et SILBERMANN, 373,5 calories sont nécessaires pour 1 kg. de carbonate de chaux. Si 1 kg. de carbonate a besoin de 373,5 calories pour sa décomposition, ces 373,5 calories doivent aussi être comptées comme chaleur de décomposition pour les 0,44 kg. d'acide carbonique ou les 0,56 kg. de chaux. D'après cela, il est dépensé par chaque kg. de chaux ou d'acide carbonique les quantités suivantes de

chaleur : $(100 \times 373,5) : 56$ ou $(100 \times 373,5) : 44$. La pierre calcaire qui doit être cuite absorbe 373,5 calories. Pour que cette absorption soit durable et complète, il faut admettre que la pierre se trouve jusqu'à la fin de la cuisson dans une température qui correspond à l'absorption de cette quantité de chaleur par la chaux. Cette température serait exprimée approximativement par l'équation : $373,5 : (1 \times 0,21) = 1783^\circ$.

Dans la supposition tacite qu'une quantité de chaleur de 373,5 calories a été conservée par les produits de la décomposition, on aurait le rapport $373,5 : (0,56 \times 0,22 + 0,44 \times 0,216) = 373,5 : 0,21824 =$ en nombre rond 1700° . On a attribué à la chaux caustique une capacité calorifique de 0,22, parce qu'on a affaire à un produit poreux. DÜRRE pense que l'expulsion de l'acide carbonique dans le haut fourneau, bien qu'elle commence à 800° , a besoin, pour devenir complète, d'une température de 1700° environ, et que par suite de cela la décomposition complète du carbonate se produira dans la zone du rouge blanc le plus éblouissant. Comme les températures des courants gazeux dans la colonne de fusion sont très différentes, la décomposition des carbonates de la charge doit très probablement se prolonger assez loin dans la zone de fusion, surtout pour les matières qui descendent dans le milieu de la colonne. En employant dans le haut fourneau, au lieu de calcaire, de la *chaux vive*, on économise du combustible (voy. p. 226).

3. *Réductions*. — Parmi les combinaisons du fer, l'oxyde magnétique, Fe^2O^3 , est la plus importante. Il doit être employé pour ce corps une chaleur réductrice de 1 648 calories seulement, au lieu de 1 887 calories (valeur moyenne) portées par GRÜNER pour le sesquioxyde de fer; la consommation de chaleur est dans tous les cas plus faible pour l'unité fer. Pour l'unité oxygène, la dépense de chaleur dans la réduction du fer, fixée par GRÜNER, c'est-à-dire 4 403 calories, est toujours la même et on ne doit introduire dans le calcul que des unités d'oxygène différentes. Si, d'après cela, la chaleur de réduction est confinée dans les limites assez étroites, 1 648 à 1 887 calories pour le fer, les chaleurs de décomposition du carbonate et du silicate de fer viennent de leur côté rendre plus difficile le phénomène de la réduction. La chaleur de décomposition du carbonate de fer, se dédoublant en acide carbonique et protoxyde de fer (dont la moitié doit ultérieurement repasser à l'état de sesquioxyde) n'a pas été mesurée. DÜRRE prend pour cette chaleur la valeur fixée pour le carbonate de calcium. Le silicate est plus important, parce que des quantités considérables de scories (scories de puddlage et de corroyage) sont toujours traitées. Il n'existe pas non plus de déterminations exactes pour les chaleurs de combinaison du protoxyde de fer et de l'acide silicique.

THOLANDER admet 310 calories comme chaleur de combinaison pour le protoxyde de fer et l'acide silicique. Pour 1 kg. de fonte (avec 95,5 p. 100 de fer) $0,955 \times 310$ ou 296 calories seraient consommées lors de la décomposition du silicate, indépendamment de la chaleur de réduction de l'oxyde devenu libre ($= 1352$ calories, d'après FAVRE et SILBERMANN). La somme $1352 + 296 = 1648$ calories coïncide exactement avec la chaleur de réduction, 1 648 calories, de l'oxyde magnétique, de sorte qu'un silicate de protoxyde pur et l'oxyde magnétique semblent être à peu près également réductibles. Le silicate de protoxyde de fer passe en général comme difficilement réductible, bien que facilement fusible, et comme ordinairement il a coutume de retenir encore en dissolution des quantités variables d'oxyde magnétique, sa réduc-

tibilité ne doit pas dans tous les cas être considérée comme très grande. Pour les *combinaisons du manganèse*, on doit provisoirement, en se basant sur la modalité thermique des chlorures, poser pour $Mn^2O^4 = 11/8 \times 1\,648 = 2\,264$ calories, pour $Mn^2O^3 = 11/8 \times 1\,887 = 2\,595$; pour le *soufre* de l'acide sulfurique on a 3 226 calories; pour le *phosphore* de l'acide phosphorique (P^2O^3) 5 747 calories, de $H^3PO^4 = 9\,662$ calories. L'exactitude de la plus petite valeur doit rester indéfinie et cette circonstance que la chaleur de combinaison du phosphore de fer, ainsi que la chaleur qui peut devenir libre par combinaison de chaux et de magnésie à la scorie ne peuvent pas être calculées, suffit pour qu'il semble plus convenable de compter, au lieu de 5 747 calories, comme on le fait ordinairement, 9 662 calories. En outre, la chaleur de réduction avec la chaleur de combustion du *silicium* est comptée 7 830 calories, rapportée à la teneur en silicium de la fonte. La chaleur de réduction des terres et des terres alcalines n'est pas prise en considération.

4. *Chaleur de fusion de la fonte*. — GRÜNER a établi pour la pratique des valeurs moyennes qui doivent être employées lorsque des déterminations calorifiques ne sont pas faites directement en même temps sur le fer, sur le laitier, sur le vent chaud et les gaz du gueulard. Ces valeurs moyennes sont : 300 calories pour la fonte grise et 275 calories pour la fonte blanche, dont environ 25 calories pour la fonte grise et 35 calories pour la fonte blanche peuvent être considérées comme latentes.

5. *Chaleur de fusion des laitiers*. — AKERMANN a fait sur ce point les expériences les plus complètes. Il a trouvé pour les laitiers 340 à 440 calories. La quantité de chaleur déterminée au haut fourneau lui-même sera toujours plus grande que celle trouvée avec un laitier non fondu, car indépendamment de la chaleur de fusion proprement dite, le laitier coulant du haut fourneau contiendra encore la somme des différentes chaleurs de combinaison et de décomposition, tandis que lors de la mensuration de la chaleur dans un laitier non fondu la simple chaleur de fusion est réellement seule en question. On peut donc pour les laitiers admettre 500 calories, lorsqu'on travaille pour fonte grise, et 450 calories, si l'on travaille pour fonte blanche.

6. *Décomposition de l'humidité de l'air*. — L'influence d'un temps brumeux ou humide sur la marche et les résultats du travail des hauts fourneaux est suffisamment connue de tout praticien et montre combien on a raison de tenir compte de la teneur en eau de l'air.

7. *Chaleur de l'eau et de l'air de réfrigération*. — Tandis que quelques observateurs ont compris cette chaleur dans les pertes, dans la différence des sommes des n^{os} 1 à 6 et celle de la chaleur reçue en totalité, d'autres ont cherché à déterminer les quantités de chaleur passées dans l'eau et l'air de réfrigération.

8. *Pertes*. — On ne doit pas considérer complètement comme perte la quantité de chaleur traversant normalement les matériaux de construction du four et passant dans l'air, parce que les parois internes du fourneau doivent avoir forcément la température des processus qui s'y passent ou plutôt celle des différentes zones qui sont le siège de ces processus, ce qui est nécessaire pour qu'il ne se produise pas de perturbation par abaissement des températures intérieures.

Quantités de combustible consommées. — La consommation de combustible dans l'extraction du fer au haut fourneau dépend essentiellement de la *réductibilité des minerais*. Des expériences effectuées par AKERMANN et SÄRNSTRÖM ont montré que le sesquioxyde de fer est réduit par l'oxyde de carbone en *magnétite*. Dès la tem-

pérature de 450°, l'oxyde de carbone peut être mélangé avec 20 parties au moins d'acide carbonique, et cependant il exerce encore son action réductrice sur le peroxyde de fer; si l'on va à 900°, ce dernier perd même de l'oxygène dans de l'acide carbonique exempt d'oxyde de carbone. Pour enlever de l'oxygène à la magnétite à 850°, le gaz ne doit pas contenir plus de 3 volumes d'acide carbonique; mais si cela doit avoir lieu à 300-350°, il ne faut pas que la proportion de l'acide carbonique dépasse 2 parties. Enfin, pour obtenir de l'oxydure, il ne doit pas y avoir dans le mélange gazeux pour 1 partie d'oxyde de carbone plus de 0,5 partie d'acide carbonique.

On peut, d'après cela, calculer la *quantité minima de charbon* exigée par un haut fourneau. D'après la formule : $3CO + FeO = 2CO + CO^2 + Fe$, il doit y avoir pour chaque atome de fer au moins 3 molécules d'oxyde de carbone. Si le minerai se trouve dans la partie supérieure du fourneau au degré d'oxydation de la magnétite, 5 volumes d'oxyde de carbone peuvent, d'après la formule : $9CO + Fe^2O^3 = 5CO + 4CO^2 + 3Fe$, être accompagnés de 4 parties tout au plus d'acide carbonique, tandis que ces mêmes 5 parties d'oxyde de carbone, avant qu'il se fût agi de la réduction de la magnétite, auraient pu être accompagnées de 10 parties au moins d'acide carbonique. Si, au début, le minerai se composait de sesquioxyde, l'équation $6CO + Fe^2O^3 = 3CO + 3CO^2 + 2Fe$, montre enfin que les gaz qui se dégagent lorsque la réaction finale avec l'oxyde de carbone doit être atteinte doivent contenir au moins des volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, tandis que le peroxyde se laisse réduire en magnétite avec une teneur en acide carbonique qui peut aller jusqu'à 20 parties. On voit, d'après cela, dans quelles énormes proportions s'accroissent les difficultés que présente la réduction à mesure que diminue le degré d'oxydation et que la réduction finale de l'oxydure exige beaucoup plus d'oxyde de carbone qu'il n'en faut pour la réduction partielle de degrés d'oxydation plus élevés. Pour la seule réduction du minerai par l'oxyde de carbone, il faut par conséquent brûler, à l'aide du vent de la soufflerie, pour 1 kg. de fer au moins. $3C : Fe = 0,643$ kg. de carbone. Si en outre on tient compte des 4 p. 100 de carbone absorbés par la fonte, on obtient 0,657 kg. de carbone. Si le minerai était de la magnétite pure, on aurait ajouté pour chaque kg. de carbone non distillable tout au plus :

$$(3 \times 56 + 4 \times 16) : [(9 \times 12) \times (3 \times 12 + 0,04 \times 56) : (3 \times 12)] = 2,03 \text{ kg.}$$

de magnétite pure; la teneur des gaz du gueulard en acide carbonique et oxyde de carbone serait alors 0,80 en volume et 1,26 en poids. Mais si le minerai était du sesquioxyde pur, on aurait

$$(2 \times 56 + 3 \times 16) : [(6 \times 12) \times (3 \times 12 + 0,04 \times 56) : (3 \times 12)] = 2,10 \text{ kg.}$$

de sesquioxyde et dans les gaz 1,00 ou 1,87 CO^2 et CO .

Si avec cela la réduction ne doit avoir lieu que par l'oxyde de carbone, il faut avec l'air de la soufflerie brûler au moins 64,3 kg. de carbone pour 100 kg. de fer réduit. Maintenant cette quantité dans le haut fourneau est souvent beaucoup moindre, tandis que les gaz ne sont pas riches en oxyde. Il suit de là que la réduction du minerai dans le haut fourneau n'est pas produite uniquement par l'oxyde de

carbone, mais aussi par le carbone. La crainte de pertes de chaleur lors de la réduction par le carbone a été la cause que dans ce cas la consommation de charbon est maintenant plus faible qu'elle n'aurait jamais pu être dans la réduction par l'oxyde. Mais la chaleur perdue doit être remplacée par du vent plus chaud; la fonte devient alors plus pauvre en carbone et par le surchauffage aux tuyères elle devient aussi plus riche en silicium.

Dans nombre de cas, la consommation de combustible ne peut guère subir une plus grande diminution. On pourrait encore économiser du combustible en soufflant du vent très chaud et introduisant en même temps de l'oxyde de carbone; mais ce gaz devrait alors pouvoir être préparé encore plus économiquement que dans le haut fourneau lui-même. Comme le veut BELL, l'oxyde de carbone ne doit pas pour cet usage être mêlé avec de l'hydrogène; car ce dernier favorise surtout la réduction par le carbone, qui empêcherait précisément la réduction par l'oxyde.

D'après WADDING, il se perd, par conduction et rayonnement de la maçonnerie, etc., 28 à 45 p. 100 de la chaleur totale.

Chaleur nécessaire pour la fusion. — Le calcul suivant montre, par exemple, quelle est en moyenne la *chaleur nécessaire pour la fusion de la fonte dans des fourneaux au charbon de bois*. A côté se trouvent, pour que l'on puisse établir la comparaison, les valeurs correspondantes représentant, pour 100 kilogr., la quantité de chaleur nécessaire pour la fusion dans des fours au coke :

Chaleur nécessaire pour :	Fourneaux suédois au charbon de bois.	Fourneaux au coke du Cleveland
	Calories.	Calories.
Évaporation de l'humidité du combustible.....	8 155	1 620
Réduction du fer du minerai.....	158 805	165 540
Carburation du fer réduit.....	9 600	7 200
Expulsion de l'acide carbonique du calcaire.....	7 105	20 065
Sa décomposition par le carbone.....	7 360	20 800
Décomposition de l'humidité de l'air soufflé.....	6 800	12 220
— des acides phosphorique et silicique.	2 610	20 870
Fusion de la fonte.....	33 000	33 000
— de la scorie.....	41 350	72 600
Chaleur se dégageant par la maçonnerie, évaluée à.	12 715	18 290
Absorption par l'eau de réfrigération.....	5 545	9 090
Chaleur entraînée par le gaz du gueulard.....	34 565	37 710
Soit en totalité.....	327 610	419 005
Dégagement de chaleur calculé d'après la composition, le poids et la température du combustible, des gaz du gueulard et du vent.....	Calories.	Calories.
	318 175	428 860

Il faut donc pour la fusion du minerai du Cleveland 30 p. 100 de chaleur de plus que pour celle des hématites et des magnétites plus riches de Suède. On emploie pour 100 kilogr. de fonte :

	En Suède.	Dans le Cleveland.
Combustible.....	97,4 kg.	102,0 kg.
Pierre calcaire.....	19,2 —	46,9 —
Minerais.....	197,8 —	234,7 —
Température du vent.....	211°	563°
— des gaz du gueulard.....	289	262

Le minerai est, comme on le sait, la source de l'oxygène, qui transforme l'oxyde de carbone en acide carbonique. Indépendamment de l'acide carbonique ainsi formé, il en est aussi fourni une certaine quantité par la pierre calcaire et une autre quantité par la dissociation de l'oxyde de carbone ¹, deux équivalents de ce corps étant décomposés en acide carbonique et carbone dans les pores du minerai en voie de réduction. Mais dès que l'acide carbonique dépasse une certaine proportion, il se produit, si la température et d'autres circonstances sont favorables, une réduction opposée à celle mentionnée précédemment : il donne naissance, avec le carbone fourni par le combustible, à de l'oxyde de carbone.

Les hauts fourneaux de l'usine d'Isède, près Peine, se distinguent par leur grande production ; ils ont fourni en 1898, avec une capacité de 380 m³, les quantités suivantes de fer :

			Ou par jour.
Avec le fourneau n° 1 en 310 jours...	55 616 240 kg.		179 407 kg.
— n° 2 365 — ...	74 474 060 —		204 038 —
— n° 3 365 — ...	75 249 940 —		206 164 —
— n° 4 58 — ...	10 902 110 —		187 967 —
Soit en 1098 jours un total de.....	216 242 350 kg.		196 172 kg.

Par contre, il a été produit : en 1897, dans 3 hauts fourneaux, 204 405 050 kg. ou 187 872 kg. par jour et par four ; en janvier et février 1899, dans 3 fours, 36 980 000 kg. ou 208 927 kg. par jour et par four. Les hauts fourneaux ont consommé 613 754 tonnes de minerais et scories, 213 511 tonnes de coke, pas de charbon de chauffage et pas de pierre calcaire, ou pour 1000 kg. de fer 2838 kg. de minerai avec un rendement de 25,23 p. 100 et 987 kg. de coke. La fonte a à peu près la composition suivante :

Fer.....	91,70 p. 100
Manganèse.....	2,05 —
Phosphore.....	2,65 —
Soufre.....	0,05 —
Silicium.....	0,20 —
Carbone.....	3,35 —

Les scories ou *laitiers*, dont le poids représente 75 p. 100 du poids de la fonte, sont employées avec succès pour la construction des routes ; elles offrent la composition suivante :

Acide silicique.....	32,02 p. 100
Acide phosphorique.....	0,67 —
Alumine.....	11,22 —
Protoxyde de fer.....	1,67 —
Protoxyde de manganèse.....	6,97 —
Chaux.....	40,16 —
Magnésie.....	3,01 —
Sulfure de calcium.....	3,71 —

Dans le haut fourneau de Raivola (Finlande), on traite, suivant KULIBIN, des

1. [D'après les expériences de GAILLETET, l'oxyde de carbone commence à se dissocier à la température de 1000-1200°, à laquelle est porté le minerai arrivé dans l'ouvrage.]

limonites offrant la composition centésimale suivante : peroxyde de fer 53,30, protoxyde de manganèse 5,67, acide silicique 11,83, chaux 1,00, magnésie 0,21, alumine 3,07, eau 20,03, acide phosphorique 0,70 et acide sulfurique 0,12. La pierre calcaire contient p. 100 : 12,384 d'acide silicique, 5,27 d'alumine et de peroxyde de fer, 39,500 de chaux, 4,015 de magnésie, 37,355 d'acide carbonique et d'eau. Pour 40 parties de minerai, on emploie 1 partie de pierre calcaire, avec du bois et du charbon de bois comme combustibles.

Des fontes obtenues dans ces conditions contenaient p. 100 :

	Grise.	Gris clair.	Blanche.
Carbone.....	0,993	1,660	2,168
Graphite.....	2,685	1,560	0,500
Silicium.....	0,945	0,520	0,324
Manganèse.....	1,200	1,530	0,233
Phosphore.....	0,652	0,630	1,368
Soufre.....	traces	0,025	0,010
Fer.....	92,609	97,425	95,426

Les laitiers correspondants avaient la composition centésimale suivante :

Acide silicique.....	54,67	49,90	49,70
Alumine.....	14,43	9,21	7,04
Protoxyde de fer.....	1,29	5,05	6,77
— de manganèse.....	22,42	25,38	21,03
Chaux.....	7,27	8,00	13,16
Magnésie.....	traces	0,95	1,46
Acide phosphorique.....	traces	traces	0,31

Les gaz¹ offraient la composition centésimale suivante en volumes :

PROFONDEUR AU-DESSOUS DU GUEULARD	ACIDE CARBONIQUE	OXYDE DE CARBONE	AZOTE	HYDROGÈNE	MÉTHANE
0,6 m.	11,92	27,03	47,22	11,41	2,42
1,1 —	12,50	26,08	55,94	5,48	»
2,1 —	8,50	33,90	57,59	»	»
3,1 —	9,00	37,68	53,32	»	»
4,2 —	2,93	38,23	58,84	»	»
Au-dessous de la tympe.....	0,75	4,65	»	»	»
Au niveau des tuyères.....	2,05	11,85	»	»	»
Dans le foyer de la combustion..	8,25	37,45	54,38	»	»

1. *Ebetmen*, analysant les gaz produits dans les différentes zones du haut fourneau : (1) au voisinage des tuyères, (2) à 67 cm. au-dessus de celles-ci, (3) au niveau du ventre, (4) à la moitié de la cuve et (5) au gueulard, leur a trouvé la composition centésimale suivante en volumes :

	1	2	3	4	5
Acide carbonique.....	8,11	0,16	0,17	0,68	7,15
Oxyde de carbone.....	16,53	36,15	34,01	35,12	28,37
Hydrogène.....	0,26	0,99	1,35	1,48	2,01
Azote.....	75,10	62,70	64,47	62,72	62,47

D'après les analyses de VLOTEN (1893), l'oxygène du vent, même lorsqu'on marche avec de l'air fortement chauffé, est d'abord complètement employé à la formation d'acide carbonique, avant qu'il se produise de l'oxyde de carbone; l'oxygène et l'oxyde de carbone ne se trouvent ensemble que dans un petit nombre d'échantillons et alors seulement en petites quantités; mais la présence simultanée de ces deux gaz s'explique facilement par ce fait que la compression subit continuellement de petites variations avec les coups de piston, de sorte que si dans un moment l'oxygène prédomine, il manque dans celui qui vient après.

Les gaz des hauts fourneaux du Cleveland, notamment de ceux de 23 à 24 m. de hauteur, sont, au-dessous d'une certaine hauteur, remarquables par la faible quantité d'acide carbonique qu'ils renferment, comme le montrent les analyses suivantes faites sur les gaz d'un fourneau de 496 m³ de capacité :

AU-DESSOUS DU GUEULARD	N° I		N° II	
	ACIDE CARBONIQUE	OXYDE DE CARBONE	ACIDE CARBONIQUE	OXYDE DE CARBONE
5 m.	2,22	34,08	2,25	33,31
6 —	0,67	33,11	0,73	34,84
12 —	1,09	34,96	1,00	35,08
16 —	1,51	35,25	"	"
20 —	0,50	35,92	0,49	36,03
21,5 —	0,00	36,63	0,00	37,60
Au niveau des tuyères....	0,81	37,70	0,73	37,86

Un haut fourneau au bois d'Eisenerz, de 16 m. de hauteur et de 101 m³ de capacité, donna au contraire comme moyenne de deux observations :

3,4 m. au-dessous du gueulard.....	16,39 CO ²	13,11 CO
5,2 — — — — — — — — — —	17,80	10,89
7,0 — — — — — — — — — —	9,60	21,59
8,2 — — — — — — — — — —	2,68	30,66
10,4 — — — — — — — — — —	11,60	20,06

D'après BELL (1889), des gaz de haut fourneau prélevés à différentes hauteurs offraient la composition suivante :

DISTANCE AU-DESSOUS DU NIVEAU DE LA CHARGE	ACIDE CARBONIQUE	OXYDE DE CARBONE	HYDROGÈNE	AZOTE
Tuyau de conduite des gaz.	16,05 p. 100	27,35 p. 100	0,12 p. 100	56,48 p. 100
1,10 m.	11,71 —	29,71 —	0,10 —	58,48 —
3,00 —	10,03 —	31,39 —	0,07 —	58,51 —
4,90 —	8,17 —	31,40 —	0,14 —	60,29 —
6,90 —	6,12 —	32,79 —	0,28 —	60,81 —
8,80 —	—	35,27 —	0,10 —	64,63 —
10,70 —	—	36,00 —	0,17 —	63,89 —
12,70 —	0,72 —	36,02 —	0,08 —	63,18 —
20,10 —	3,01 —	39,47 —	0,14 —	57,38 —

Les *poussières* d'un haut-fourneau rhénan étaient composées comme il suit (1898) :

Acide silicique.....	25,40
— phosphorique.....	3,14
Alumine.....	9,55
Chaux.....	14,35
Magnésie.....	2,12
Alcalis.....	15,85
Sesquioxyde de fer.....	9,46
Oxyde de manganèse (Mn ³ O ⁴).....	4,96
— de zinc.....	2,79
— de plomb.....	0,55
Chlore.....	7,10
Soufre.....	0,60
Acide sulfurique.....	0,00
Carbone, acide carbonique, eau.....	6,36

Différents échantillons des *poussières* offraient la composition suivante :

	KO	NaO	CaO	MgO	Fe ² O ³	MnO	ZnO	PbO	SiO ²	Al ² O ³	S	ZnS
Usine de Gleiwitz...	12,28	12,58	6,15	5,87	9,50	0,31	25,51	13,73	17,12	3,94	0,26	—
Usine de Tarnowitz.	—	—	—	—	—	—	35,65	10,64	15,55	4,21	—	—
Usine Fréd. Guillaum.	17,05	9,53	25,95	2,31	0,91	0,37	1,30	—	24,05	10,9	1,17	—
Cleveland.....	—	4,70	12,30	5,03	14,22	—	10,48	—	22,60	8,20	0,17	13,70

Une partie du *plomb* et du *zinc* contenus dans les *poussières* est récupérée dans les usines silésiennes.

Ces *poussières*, de même que les gaz, renferment également de l'*iode* et des *combinaisons du cyanogène*.

Utilisation des gaz des hauts fourneaux. — Comme on l'a déjà dit (p. 227), une partie des gaz des hauts fourneaux est employée pour le chauffage du vent, le reste pour le chauffage des *chaudières à vapeur*. On se sert généralement de longues chaudières cylindriques simples, ou, comme cela a aussi lieu quelquefois, par exemple dans l'usine à fer Kraft (p. 232), de chaudières doubles (fig. 178). Dans le chauffage ordinaire avec les gaz du haut fourneau, les deux tiers de la

1. Suivant l'opinion de BERTHELOT (1869), il se forme d'abord dans le haut fourneau de l'acétylure de potassium C²K², qui s'unit ensuite à l'azote pour donner directement naissance à du cyanure de potassium 2(CAzK). Les recherches de BUNSEN et PLAYFAIR sur la fabrication de la fonte par le procédé anglais ont montré à combien peut s'élever la production des cyanures métalliques dans les hauts fourneaux alimentés avec de la houille; suivant ces expérimentateurs, la quantité de cyanure de potassium produite par jour est égale à environ 112,5 kg. D'après BELL (1882, 1890), 1 m³ des gaz d'un haut fourneau au coke du Cleveland, de 495 m³ de capacité et d'une hauteur de 24,4 m., contenait les quantités suivantes de potassium et de sodium en combinaison avec l'acide carbonique, l'oxygène ou le cyanogène, et l'essai des gaz pris à 24,4 m. au-dessus des tuyères avait été fait pendant six jours consécutifs :

	I	II	III	IV	V	VI	Moyenne.
Potassium et sodium.	46,49	30,17	33,15	21,09	31,65	11,83	29,11 gr.
Cyanogène.....	19,00	12,93	17,32	11,34	20,61	9,16	15,06 —

Les mêmes jours, les gaz du gueulard contenaient :

Potassium et sodium.	11,20	15,30	6,68	5,89	4,29	—	9,07 gr.
Cyanogène.....	4,00	6,68	3,57	2,91	1,79	—	3,77 —

sont retirés chaque jour des gaz de deux hauts fourneaux, qui produisent ensemble 300 tonnes de fonte. Chaque m³ de gaz contient donc 10 gr. de ces poussières, composées surtout de *purple ore* renferment 50 p. 100 de fer et retournant aux hauts fourneaux. En outre, 3 000 kg. de poussières fines sont éliminés chaque jour par le nettoyage des conduites et lavage ; cette quantité correspond à 2,2 gr. par m³ de gaz. Le tableau suivant donne les résultats de quelques analyses des différentes sortes de poussières de Seraing :

	ÉCHANTILLONS PRÉLEVÉS DANS :				
	Tuyau conduisant aux chaudières ; à 60 m. des hauts fourneaux.	Tuyau conduisant aux chaudières ; à 20 m. des hauts-fourneaux.	Premier carneau au-dessous des chaudières.	Dernier carneau au-dessous des chaudières.	Canal abducteur des gaz peu avant son entrée dans la cheminée.
Eau	11,00 p. 100	9,30 p. 100	—	1,20 p. 100	2,50 p. 100
Résidu insoluble (silicates d'alumine)	13,00 —	15,40 —	19,00 p. 100	21,80 —	22,00 —
Fer.....	33,85 —	20,45 —	19,15 —	8,05 —	10,10 —
Manganèse	0,75 —	1,25 —	1,35 —	1,80 —	2,85 —
Chaux	9,10 —	13,20 —	17,40 —	18,75 —	17,25 —
Magnésie.....	0,90 —	1,10 —	1,60 —	1,60 —	1,65 —
Alumine.....	9,50 —	15,20 —	12,30 —	18,55 —	17,80 —
Zinc.....	1,50 —	4,40 —	5,10 —	0,20 —	9,20 —
Acide sulfurique.	1,10 —	1,70 —	4,55 —	9,00 —	0,50 —
Soufre.....	0,60 —	1,30 —	1,10 —	traces	traces
Chlore.....	traces	0,30 —	traces	0,24 —	0,35 —
Alcalis	3,50 —	6,70 —	9,30 —	8,70 —	4,40 —
TOTAUX....	84,80 p. 100	90,30 p. 100	90,85 p. 100	95,89 p. 100	94,60 p. 100

Du gaz des hauts fourneaux écossais, dans lesquels on emploie la houille, on retire du *goudron* et de l'*ammoniaque*.

Scories du haut fourneau ou laitiers. — Les *laitiers* sont des silicates de chaux, de magnésie, d'alumine, etc., dont la formation permet l'élimination des éléments terreux contenus dans les minerais. [Comme il existe une relation entre la marche ou l'allure du haut fourneau et l'aspect du laitier, l'observation continue de ce dernier peut fournir au métallurgiste exercé de précieux renseignements. La couleur du laitier à la surface se rapproche d'autant plus du blanc grisâtre que l'allure du fourneau est plus chaude ; au contraire, les laitiers sont d'autant plus noirs que l'allure est plus froide. Entre ces deux extrêmes se classent toutes les nuances, qui correspondent aux allures intermédiaires ou spéciales à telle ou telle fabrication. Les laitiers, après leur solidification, sont vitreux ou pierreux ; les premiers renferment un excès de silice, tandis que les seconds contiennent un excès de chaux ou pas d'alumine, et alors ils tombent en poussière sous l'action prolongée de l'humidité de l'air, par suite de l'augmentation de volume résultant de l'hydratation de la chaux (*laitiers fusants*). Les laitiers de fonte au bois sont généralement plus fusibles que ceux obtenus avec le coke ; ils sont plus siliceux et

leur cassure est vitreuse; les laitiers de fonte au coke sont moins vitreux, plus pierreux et moins fusibles].

La composition des laitiers est naturellement très variable, comme le montrent les analyses qui sont données plus loin (p. 251 à 253), avec celles des fontes correspondantes.

Vogt a trouvé à l'aide du microscope dans différents laitiers les minéraux suivants : Augite, enstatite, wollastonite, rhodonite et un pyroxène asymétrique analogue à la babingtonite; un silicate de chaux hexagonal; (très rarement) mica; (fréquemment) olivine, fayalite, téphroïte, olivine riche en chaux, analogue à la monticellite, fayalite riche en oxyde de zinc; (rarement) willemite, mélilithe, gehlénite et un nouveau minéral tétragonal, sans alumine et riche en acide silicique, spinelles (spinnelle-MgO pur, spinelle-CaO-MgO, spinelle-ZnO) et magnétite; en outre : CaS, MnS, (Mn, Ca) S, FeS, etc., cuprite, cuivre natif. Dans les laitiers très riches en acide silicique (laitiers vitreux), on trouve un minéral cristallisé, qui a peut-être la composition $(RO^2)(SiO^2)^3$. Parmi ces minéraux, le pyroxène asymétrique analogue à la babingtonite, le silicate de chaux hexagonal et le nouveau silicate tétragonal, exempt d'alumine et riche en acide silicique et en chaux n'ont pas encore jusqu'à présent été rencontrés comme produits naturels. Les minéraux des groupes hornblende et feldspath n'ont pas été trouvés parmi les éléments des laitiers; les acides libres et les sesquioxydes, comme l'acide silicique, sous forme de quartz ou de tridymite, l'acide titanique sous forme de rutil, d'anatase ou de brookite, l'alumine sous forme de corindon et le peroxyde de fer sous forme de fer oligiste manquent également. En général, on ne peut s'attendre à trouver parmi les éléments des laitiers des feldspaths alcalins, les alcalis faisant défaut, et à la place de l'anorthite et de la labradorite on rencontre toujours des minéraux du groupe mélilithe. — Les minéraux des laitiers, à cause de la rapidité du refroidissement, se présentent le plus souvent sous forme de squelettes cristallins. La structure squelettique provient de ce que les molécules minérales qui se déposent pour l'accroissement des cristaux s'arrangent suivant certaines directions, orientées conformément aux lois cristallographiques et caractéristiques pour chaque minéral. — Les hauts fourneaux au charbon de bois produisent, outre des laitiers vitreux très acides, surtout des laitiers d'augite, ainsi que de wollastonite, avec les silicates de chaux hexagonal et tétragonal. L'enstatite n'a été trouvée que dans un cas; la mélilithe et l'olivine sont aussi très rares. Il est à remarquer que les scories acides de Bessemer forment généralement des rhodonites. Les hauts fourneaux au coke produisent rarement le silicate de chaux tétragonal, mais par contre on y rencontre surtout de la mélilithe et de la gehlénite. (Les laitiers de la Silésie supérieure, de la Westphalie, de la Belgique, de la France et une grande partie de ceux de l'Angleterre sont, d'après Dürre, des scories de mélilithe.) On trouve des laitiers de gehlénite presque uniquement dans le district de Cleveland et alors avec des dépôts de spinelle. L'affinage de la fonte, les usines à plomb et à cuivre ne fournissent que des scories d'olivine ou de fayalite riches en fer. Certains laitiers contiennent jusqu'à 40 p. 100 d'acide titanique.

Utilisation des laitiers. — Les laitiers sont employés, après avoir été cassés, pour l'empierrement des routes; coulés dans des moules, on s'en sert comme pavés et comme pierres à bâtir, ou bien après les avoir granulés en les versant dans de l'eau, on les mélange avec de la chaux et on en forme des briques. 1000 briques du format

normal allemand, c'est-à-dire $250 \times 120 \times 65$ mm., exigent pour leur fabrication 3000 à 3500 kg. de laitier granulé, dont la teneur ordinaire en eau est de 25 à 30 p. 100. 1 m³ de scorie granulée pèse, suivant la nature de celle-ci, entre 250 et 750 kg.; 1000 briques exigent par conséquent entre 5 et 6 m³ de laitier granulé. D'autre part, il faut pour le même nombre de briques, suivant la nature du laitier et la chaux dont on dispose, 275 à 350 kg. de chaux vive; 1 m³ de cette dernière pèse 1000 kg. environ.

Quelques laitiers conviennent aussi pour la *préparation du mortier*, d'autres pour celle des *ciments*, dits de *pouzzolane*. Ce sont des mélanges intimes de laitier pulvérisé et d'hydrate de chaux, ou mieux de ciment romain, parce que ce dernier possède presque le même poids spécifique que la poudre de laitier et que par suite une dissociation du mélange n'est pas autant à craindre que lorsqu'on emploie de l'hydrate de chaux. Ces ciments sont ordinairement préparés avec 3 parties de poudre de laitier et 1 partie de ciment romain, soit 75 p. 100 du premier et 25 p. 100 du second. — Les laitiers qui résultent du traitement au coke d'un minerai de fer pour fonte grise conviennent seuls pour la préparation des ciments de laitier ou de pouzzolane. Les laitiers qui se produisent dans la fabrication d'autres sortes de fer (fonte blanche, spiegeleisen, etc.) sont tout à fait impropres pour cet objet, et il en est de même pour les laitiers de la préparation de la fonte grise dans le haut fourneau au charbon de bois. Mais la propriété de durcir sous l'eau que présentent les laitiers de la fonte grise au coke, lorsqu'ils sont mélangés avec de la chaux, ne dépend pas uniquement de la composition chimique. Le laitier ne convient pour la fabrication du ciment de pouzzolane que lorsque, tel qu'il sort à l'état liquide du haut fourneau, il a été refroidi brusquement. Pour produire ce refroidissement, on fait couler dans de l'eau en un mince filet le laitier liquide rouge sortant du haut fourneau. Le laitier est ainsi obtenu dans une division déjà assez grande et il constitue une matière friable de faible grosseur de grain, qui, après dessiccation, peut être facilement transformée en une poudre extrêmement fine à l'aide d'une meule verticale ou d'un moulin à boulets. Si on n'étonne pas le laitier incandescent, mais si on le laisse refroidir lentement et si ensuite on le pulvérise, la poudre mélangée avec de la chaux ne présente pas de propriétés hydrauliques, bien que les laitiers étonnés et les laitiers refroidis lentement ne présentent aucune différence dans leur composition chimique. On peut dire la même chose du laitier refroidi lentement et de celui qui s'est désagrégé à l'air.

Si sur le laitier s'écoulant du haut fourneau on envoie un jet de vapeur, il se résout en une masse filamenteuse, dite *laine de scorie*, qui trouve l'emploi comme matière isolante.

Les laitiers sont aussi employés pour la fabrication des *bouteilles* colorées ordinaires.

Fer brut ou fonte. — Le produit de la réduction des minerais de fer, dans le haut fourneau, porte le nom de *fonte* (fer brut). La fonte renferme du carbone (sous forme de graphite et de carbure de fer), du silicium, du soufre, du phosphore, du manganèse, etc. (Voy. les analyses données plus loin). On distingue la *fonte blanche* et la *fonte grise*.

La *fonte blanche* est caractérisée par sa couleur blanc d'argent, sa dureté, sa fragilité, son grand éclat et son poids spécifique élevé. Ce dernier s'élève à 7,58-7,68.

Quelquefois on peut y reconnaître des prismes, et elle porte alors le nom de *fonte miroitante* ou *spiegel* (*spiegeleisen*, *fonte aciéreuse*, *floss miroitant*); cette espèce de fonte que l'on produit surtout avec des minerais de fer spathique manganésifère, peut, si l'on fait abstraction du manganèse qui ne manque jamais, être considérée comme une combinaison de $\text{Fe}^{\text{O}}\text{C} + \text{Fe}^{\text{S}}\text{C}$ (avec 5,93 p. 100 de carbone). Si la fonte blanche a une structure fibreuse rayonnée et si sa couleur passe au gris bleuâtre, elle porte le nom de *floss à fleurs*. Si la couleur blanche disparaît encore plus, et si la cassure commence à devenir grenue, on obtient une variété, la *fonte poreuse*, qui tient le milieu entre la fonte blanche et la fonte grise. La fonte blanche commune (fonte blanche grenue) contient, outre le manganèse, 2 à 3 p. 100 de carbone combiné et 0,2 à 0,5 p. 100 de graphite. Les variétés de fonte blanche les plus pauvres en carbone forment les termes de passage à l'acier riche en carbone.

La *fonte grise* a une couleur qui varie du gris clair au gris noir foncé; sa structure est grenue ou finement écaillée; son poids spécifique est en moyenne égal à 7,0, par conséquent plus petit que celui de la fonte blanche. Elle est moins dure que cette dernière. — Lorsqu'un échantillon de fonte renferme en même temps les deux espèces, soit que celles-ci forment des couches séparées, soit que l'une se trouve dispersée dans la masse de l'autre, on désigne cette variété sous le nom de *fonte truitée*. Au point de vue chimique, la *fonte blanche* et la *fonte grise* se distinguent l'une de l'autre par les proportions du carbone chimiquement combiné qu'elles renferment : la première ne contient que du carbone combiné (4-5 p. 100), la deuxième en renferme peu, mais beaucoup de carbone graphitique. La fonte blanche, la plus riche en carbone, est la plus fusible; la fonte grise est beaucoup plus fluide que la blanche. Lorsqu'on la chauffe, la fonte grise passe subitement de l'état solide à l'état liquide, tandis que les fontes blanches prennent, lorsqu'on les fond, un état pâteux qui dure assez longtemps. — La fonte ne peut pas être forgée, parce qu'elle se dissocie sous le marteau. Mais si on la chauffe avec du peroxyde de fer, elle devient malléable (*fonte malléable*). A cause de sa fluidité, la *fonte grise* est employée de préférence pour la confection des objets coulés; elle remplit parfaitement les moules et en reproduit fidèlement les contours, tandis que la fonte blanche donne en se solidifiant des angles obtus et des surfaces concaves. Lorsque la fonte grise en fusion est refroidie *rapidement*, elle se transforme en fonte *blanche*. Si au contraire on laisse refroidir *lentement* la fonte blanche fondue à une haute température, elle se change en fonte *grise*. La fonte *blanche* (notamment celle qui renferme du manganèse) convient spécialement pour la préparation du fer ductile et de l'acier (acier Bessemer) par affinage, et c'est pourquoi on lui donne le nom de *fonte d'affinage*.

Les propriétés de la fonte obtenue dans le haut fourneau ne dépendent pas seulement du lit de fusion, elles sont aussi beaucoup influencées par la température à laquelle se fait l'opération et la manière dont celle-ci est conduite. Il semble qu'il se forme toujours en premier lieu de la fonte blanche et que celle-ci ne peut passer à l'état de fonte grise qu'à une température beaucoup plus élevée. Si l'on opère la réduction en employant des proportions convenables de minerai, de fondant et de combustible, l'allure du fourneau est dite *régulière*. On obtient de cette façon une fonte renfermant une quantité convenable de carbone et dans laquelle la fonte blanche domine. Dans cette allure, le laitier n'a jamais une couleur foncée, parce

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

Dans la préparation de la *fonte Thomas*, tout le phosphore, l'allure du fourneau étant régulière, est réduit jusqu'à une très faible fraction (0,05 à 0,1 p. 100 dans le laitier) et il passe dans la fonte, que le laitier soit acide ou basique; si l'allure du fourneau devient plus froide et la fonte moins fluide, la teneur en phosphore du laitier s'élève immédiatement, quelquefois jusqu'à 0,7 p. 100. Il semble que dans l'allure froide du fourneau une partie du phosphore de la fonte est brûlée devant les tuyères et passe dans le laitier, tandis qu'en allure régulière la teneur élevée en silicium et en carbone de la fonte préserve le phosphore de la combustion. Cette combustion du phosphore a lieu lors de la fusion au cubilot; dans la scorie de cubilot des usines à fonte Thomas, on trouve 1 à 2 p. 100 de phosphore.

II. ANALYSE DE LA FONTE (DU FER ET DE L'ACIER)

Le *carbone*, le *silicium*, le *phosphore*, le *soufre* et le *manganèse* sont les corps dont le dosage offre le plus d'importance, viennent ensuite l'*arsenic*, le *tungstène*, le *chrome* et le *titane*. Dans ces derniers temps, l'*examen microscopique* a aussi acquis une certaine importance. La *prise des échantillons* doit être faite avec beaucoup de soin.

Le *dosage du carbone total* dans le fer d'après le procédé de WÖHLER — chauffage de l'échantillon dans un courant de chlore et combustion du résidu pour transformer le carbone en acide carbonique — donne, suivant GINTL, des chiffres trop faibles, parce qu'il n'est pas possible par les moyens ordinaires d'obtenir le courant de chlore complètement exempt d'oxygène, peut-être à cause des composés oxygénés du chlore qui se forment pendant la réaction de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde de manganèse. Pour éviter cette cause d'erreur, on débarrasse d'abord le chlore, par lavage et dessiccation, de l'acide chlorhydrique et de la vapeur d'eau qui peuvent y être mélangés, puis on le fait passer sur une couche de charbon de bois longue de 10 cm. et chauffée au rouge; le charbon, en fragments gros comme une lentille, a été préalablement recuit au milieu d'un courant de chlore; ce n'est qu'après avoir ainsi purifié le gaz qu'on le fait agir sur le fer à essayer, qui peut être employé sous forme de copeaux de foret. ULLGREEN oxyde le carbone au moyen de l'acide chromique et pèse l'acide formé; WIBORCH mesure ce dernier. Le procédé a été perfectionné par REISS, par G. LUNGE et par CORLEIS.

Pour doser le carbone à l'état de graphite, on dissout généralement l'échantillon par l'acide chlorhydrique étendu à l'abri du contact de l'air, on lave le carbone qui reste et on le pèse. Le carbone combiné se trouve par différence. EGGERTZ dose le carbone combiné en dissolvant l'échantillon dans l'acide azotique et comparant la

coloration produite avec des échantillons de richesse connue. Ce procédé convient surtout pour surveiller la fabrication.

Pour *doser le soufre dans l'acier et le fer*, on fait bouillir l'essai avec de l'acide chlorhydrique, on recueille l'hydrogène sulfuré dans une solution de permanganate, on fait bouillir celle-ci avec de l'acide chlorhydrique et l'on précipite par le chlorure de baryum. Le résidu de la dissolution de l'échantillon d'acier ne contient pas de soufre, si l'on a employé suffisamment d'acide chlorhydrique et fait bouillir pendant une demi-heure; alors la solution ne retient pas non plus d'hydrogène sulfuré.

Pour le *dosage du silicium*, on emploie la solution de l'acier dans l'acide chlorhydrique qui reste après le dosage du soufre. Lors de la dissolution de l'acier dans cet acide, il ne se forme pas d'hydrogène silicié, mais tout le silicium du métal est transformé par oxydation en acide silicique.

Pour *doser le phosphore*, on dissout l'échantillon dans l'acide azotique, on évapore à siccité, on calcine légèrement, on redissout, on précipite l'acide phosphorique par l'acide molybdique, on dissout le précipité dans l'ammoniaque et on précipite par la mixture de magnésie. Il existe d'autres procédés assez nombreux décrits dans les ouvrages de chimie analytique, auxquels nous renvoyons ¹.

Les résultats suivants de l'analyse de quelques fontes et des laitiers correspondants pourront donner une idée générale de la composition de ces produits.

Des fontes blanches de l'usine Eisenerz contenaient :

	I	II	III	IV	V
Carbone combiné....	3,431	3,338	3,594	3,556	3,725
Silicium	—	0,060	0,136	0,113	0,116
Manganèse.....	1,312	1,095	1,382	0,948	0,695
Cuivre.....	traces	0,043	0,048	0,001	—
Soufre.....	0,027	0,024	0,024	0,028	0,022
Phosphore.....	0,049	0,049	0,051	0,061	0,073

Les laitiers correspondants renfermaient :

	I	II	III	IV	V
Acide silicique.....	37,35	39,90	41,40	41,90	42,85
— titanique.....	—	—	0,08	—	—
Alumine.....	7,05	6,90	5,81	5,65	12,37
Protoxyde de manganèse.	11,67	11,01	12,35	13,06	11,99
— de fer.....	1,35	1,80	2,06	2,70	4,89
Cuivre.....	traces	traces	traces	traces	—
Chaux.....	27,03	25,95	22,76	22,63	16,98
Magnésie.....	14,09	12,31	13,77	12,07	9,02
Potasse et soude.....	4,35	0,95	0,87	1,81	1,57
Sulfure de calcium.....	0,37	0,66	0,56	0,31	0,40
Acide phosphorique.....	0,025	0,02	0,027	0,023	0,03

L'usine à fer d'Ougrée avait, à l'Exposition d'Anvers, les analyses suivantes de fontes avec celles des laitiers produits en même temps :

1. Voy. notamment R. FRESSENIUS, *Traité d'analyse chimique quantitative*; C. BALLING, *Manuel de l'art de l'essayeur*, et A. CLASSEN, *Précis d'analyse chimique quantitative*, traduits par le D^r L. GAUTIER; Paris, Masson et C^{ie}.

FONTES	FONTE BLANCHE	SPIEGEL	SPIEGEL BESSEMER	FONTE TRUITÉE BESSEMER	BESSEMER	BESSEMER EXTRA	THOMAS	FONTE DE MOULAGE
			Gris, à grains grosiers, avec spiegel.	Spiegel à grains fins.	A grains grosiers, bord finement granuleux.	Séparation de graphite extrêmement abondante.	De la cassure rayonnée à la cassure miroitante avec points gris	Très grise.
Carbone.....	4,400	5,800	5,100	4,000	4,500	4,500	4,325	3,987
Silicium.....	0,409	0,563	1,127	1,221	2,403	2,845	0,807	1,307
Manganèse.....	0,131	7,232	4,213	2,088	2,012	0,0 à 0,4	1,820	0,407
Soufre.....	0,329	0,000	traces	traces	0,014	0,010	0,054	0,060
Phosphore.....	1,528	0,802	0,223	0,093	0,060	0,078	2,374	0,117
LAITIERS								
	Brun foncé compact.	Vert clair, désagrégé blanc.	Gris clair compact.	Gris clair désagrégé.	Clair, complètement désagrégé.	Complètement désagrégé.	—	En majeure partie désagrégé.
Acide silicique.....	34,35	32,25	33,10	34,00	32,21	30,00	32,97	35,50
Alumine.....	14,66	11,17	10,33	9,79	11,57	12,34	12,44	8,72
Chaux.....	42,66	46,20	49,70	47,00	50,42	51,00	47,91	46,50
Magnésie.....	2,00	2,02	1,34	3,30	1,37	2,34	1,37	3,20
Protoxyde de manganèse.....	0,92	5,07	2,04	2,32	0,85	0,30	2,26	1,58
Protoxyde de fer.....	3,30	0,60	0,67	0,65	0,66	1,05	1,47	1,16
Soufre.....	1,42	2,52	2,69	1,80	2,72	2,73	1,42	1,64
Phosphore.....	0,14	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02	0,08	0,02

Les deux sortes de fontes Thomas fabriquées pour la vente dans le Luxembourg et en Lorraine ont la composition moyenne suivante :

Fonte marque MM		Laitier.	
Soufre.....	0,05 à 0,1 p. 100	Acide silicique.....	31,5 p. 100
Silicium.....	0,50 à 1,0 —	Alumine.....	18 à 19,0 —
Manganèse.....	1,30 à 1,6 —	Chaux.....	43,0 —
Phosphore.....	1,70 à 1,8 —	Magnésie.....	2,0 —
Carbone.....	3,70 à 3,9 —	Protoxyde de mang. jusqu'à.	1,9 —
Fonte marque OM.		Laitier.	
Soufre, au-dessous de....	0,15 p. 100	Acide silicique.....	30 à 31 p. 100
Silicium.....	0,5 à 1,50 —	Alumine.....	18 à 19 —
Manganèse.....	0,3 à 0,90 —	Chaux.....	43 à 44,5 —
Phosphore.....	1,0 à 1,80 —	Magnésie.....	2,0 —
Carbone.....	3,2 à 3,70 —	Prot. de mang. jusqu'à....	0,8 —

Une fonte de puddlage et le laitier correspondant offraient la composition suivante :

Fonte.		Laitier.	
Carbone, chim. comb...	3,030 p. 100	Acide silicique.....	39,05 p. 100
Graphite.....	0,130 —	Alumine.....	11,29 —
Silicium.....	0,314 —	Protoxyde de fer.....	4,24 —
Phosphore.....	0,831 —	— de manganèse..	20,73 —
Soufre.....	0,026 —	Cuivre.....	traces
Manganèse.....	1,602 —	Chaux.....	17,31 —
Cuivre.....	0,006 —	Magnésie.....	4,74 —
Fer.....	94,061 —	Soude (avec un peu de potasse).....	1,44 —
		Sulfure de calcium.....	0,88 —
		Acide phosphorique.....	0,20 —

Voici encore quelques autres analyses de fonte :

	I	II	III
Graphite.....	2,171	Carbone.....	4,323 4,166
Carbone chimiquement combiné.....	0,086	Soufre.....	0,014 0,035
Phosphore.....	0,459	Phosphore.....	0,059 0,090
Soufre.....	0,036	Silicium.....	0,997 0,584
Silicium.....	3,265	Manganèse.....	10,707 5,920
Manganèse.....	0,388	Cobalt.....	traces traces
Aluminium.....	0,028	Nickel.....	0,06 traces
Chrome.....	0,027	Zinc.....	— —
Vanadium.....	0,012	Cuivre.....	0,066 0,046
Cuivre.....	0,009	Plomb.....	— —
Arsenic.....	0,015	Potassium.....	0,063 —
Antimoine.....	0,011	Aluminium.....	0,077 0,068
Cobalt, nickel.....	0,035	Calcium.....	0,091 traces
Zinc.....	traces	Magnésium.....	0,045 0,058
Calcium.....	0,072	Titane.....	0,006 —
Magnésium.....	0,100	Arsenic.....	0,007 0,032
Titane.....	0,024	Antimoine.....	0,004 } 0,026
		Étain.....	— } 0,026
		Azote.....	0,014 —
		Oxygène dans le laitier.....	0,665 —

I. Fonte noire et II spiegeleisen de Lohe, d'après FRESSENIUS; III Spiegeleisen de Saint-Louis.

III. MOULAGE DE LA FONTE

Moulage en première et en seconde fusion. — Bien que le moulage de la fonte puisse être effectué *directement* au sortir de la matière du haut fourneau (*moulage en première fusion*), on préfère refondre les *saumons* ou les *gueuses*, et l'on se sert dans ce but de *creusets*, de *fourneaux à cuve* ou de *fours à réverbère* (*moulage en seconde fusion*). Les fourneaux à cuve, dits *cubilots*, ou fourneaux à la WILKINSON, sont les plus employés ¹.

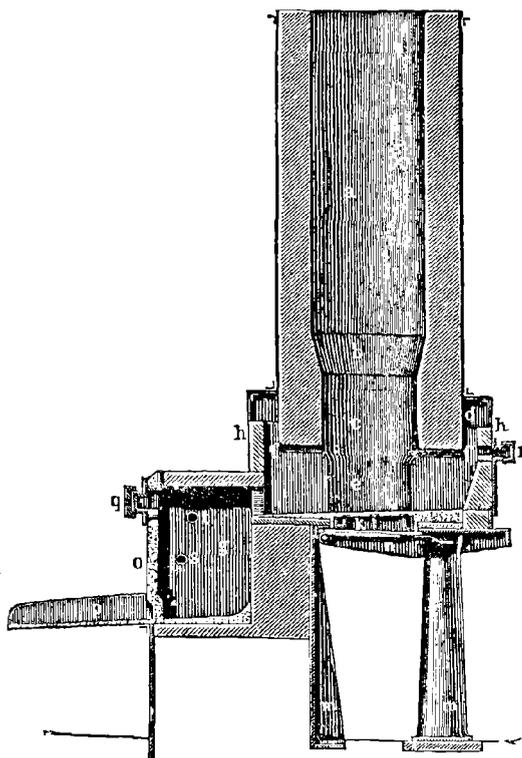


Fig. 179. — Cubilot de Krigar.

Le *cubilot de KRIGAR*, surtout usité en Allemagne, est représenté par la figure 179. Dans la cuve cylindrique *a*, rétrécie inférieurement à partir de *b*, on charge avec du coke la fonte qu'il s'agit de soumettre à la fusion; l'air soufflé sort du canal annulaire *d* par les fentes *f* pour pénétrer dans l'espace *c e*, où a lieu la fusion. La fonte liquéfiée se rassemble dans l'avant-creuset *g*, duquel on peut faire écouler la scorie par *s* ou *t*. La porte *o*, garnie de briques réfractaires, est munie d'un trou de coulée au-dessus de la gouttière *p*. En *q* se trouve un regard, en *r* un orifice pour le nettoyage de *f*. La partie inférieure du cubilot est entourée d'un manteau en tôle *h* et repose sur la plaque de fonte *k*, munie de nervures et supportée par les colonnes en fonte *m*. La fusion

terminée, on vide ce qui reste dans le cubilot par le clapet *n*. — Dans le cubilot de GREINER et ERPF, l'air arrive par différentes séries de buses, afin de brûler l'oxyde

1. Au commencement du XVIII^e siècle, on refondait encore rarement la fonte; l'opération était pratiquée dans des creusets. RÉAUMUR (1722) fit la remarque que l'on pouvait aussi, pour la fondre, mettre la fonte en contact immédiat avec des charbons ardents. A peu près vers le même temps, des colporteurs commencèrent à fondre la fonte dans des fourneaux portatifs, afin de confectionner des marmites par coulage. Le premier fourneau à cuve fixe paraît avoir été construit en 1790, en Angleterre, par WILKINSON. Afin d'empêcher les déperditions de chaleur par le gueulard et de préserver les ouvriers de la chaleur rayonnante de la flamme du gueulard, on couvrait ce dernier avec un dôme, dans le sommet duquel était une ouverture pour la sortie des gaz.

de carbone. HERBERTZ aspire les gaz au moyen d'une soufflerie à jet de vapeur, de sorte que l'air pénètre inférieurement par une fente maintenue ouverte. WEST (1897) introduit de l'air comprimé dans le fourneau latéralement et dans le milieu. On emploie fréquemment un simple fourneau à cuve de 60 cm. de diamètre, avec deux tuyères placées vis-à-vis l'une de l'autre.

Pour mettre le cubilot en activité, on fait d'abord sur la sole un feu de bois (de tourbe ou de combustible analogue), puis on le remplit jusqu'à la moitié de sa hauteur avec du coke, qui s'allume peu à peu au contact du bois en combustion. Afin de produire une scorie facilement fusible avec le sable adhérent à la fonte et la cendre du coke, on ajoute un fondant de chaux, et en quantité variable avec la composition de la chaux et la teneur en cendre du coke, et qui en moyenne doit être égale à 15-20 p. 100 du poids du coke. Le fondant est ajouté à chaque addition de coke, y compris la première, afin que la première coulée, par suite d'absorption de soufre du coke, ne fournisse pas une fonte dure impure, ce qu'empêche la chaux. On reconnaît que la quantité de chaux ajoutée est insuffisante à l'augmentation de la teneur en soufre de la fonte et à ce que la scorie n'est pas assez fluide pour pouvoir s'écouler par le trou qui sert à son évacuation. Lorsque la première charge de coke est en pleine combustion, on remplit le fourneau jusqu'au gueulard avec des couches alternatives de fonte et de coke, après quoi on introduit le vent, en laissant le trou de coulée ouvert jusqu'à l'apparition de la première fonte liquide. Pour un cubilot de 60 cm. de diamètre intérieur, une charge de 200 kg. de fonte pour 15 kg. de coke est la plus convenable.

Les *fours à réverbère* sont surtout employés pour les fusions de gros fragments de fonte.

MOLDENKE (1898) a déterminé, à l'aide du pyromètre, le point de fusion des différentes fontes et il a obtenu les résultats suivants :

POINT DE FUSION	CARBONE COMBINÉ	GRAPHITE	SILICIUM	MANGANÈSE	PHOSPHORE	SOUFRE	REMARQUES
1093°	4,67	0,03	0,57	0,22	0,266	0,044	Moulage en coquille.
1088	4,20	0,20	0,63	0,33	0,254	0,040	Id.
1093	3,90	0,16	0,75	0,66	0,240	0,030	Id.
1110	3,62	—	0,72	0,14	0,093	0,026	Moulage en sable maigre.
1188	1,63	2,27	1,46	0,50	0,092	0,032	Id.
1210	1,60	3,16	0,59	0,25	0,271	0,048	—
1232	1,57	2,90	0,66	0,31	0,237	0,040	—
1226	1,22	2,66	1,69	0,47	0,274	0,037	Moulage en sable maigre.
1232	1,20	2,90	0,75	0,66	0,248	0,030	—
1238	0,17	3,57	2,09	0,43	0,272	0,042	—

F. FISCHER, expérimentant le cubilot de KRIGAR, a montré que le rapport $CO^2 : CO$ dans les gaz du gueulard des cubilots est maintenant égal à 2 — 3, tandis qu'autrefois il s'élevait à 0,8 environ ; la consommation de coke pour 100 kg. de fonte

est, par suite de cela, abaissée de 20 à 7 kg. Voici quelques analyses de *scories de cubilot* :

	Scories de cubilots du Hanovre.			Scories de Spiegel.	Scories de fontes destinées au procédé basique.		
SiO ₂	56,04	55,01	50,48	35,56	37,05	42,08	52,96
Al ² O ₃	11,55	11,61	10,68	11,57	11,08	10,81	12,80
Fe ² O ₃	—	—	—	—	—	0,85	1,25
FeO	15,34	14,91	20,98	0,78	1,59	6,28	4,36
MnO	4,02	1,06	4,01	19,80	14,09	5,66	4,31
CaO	9,74	15,05	9,85	28,97	29,64	29,50	19,63
MgO	0,51	0,49	0,84	1,92	0,79	3,65	2,12
Ca	0,21	0,28	0,22	—	1,98	—	0,47
S	0,17	0,22	0,18	0,40	1,58	0,48	
P ₂ O ₅	—	—	—	0,04	0,10	1,00	0,11
SO ₂	—	—	—	0,05	—	0,04	0,40

Les changements qu'éprouve le fer brut lorsqu'on le refond plusieurs fois au cubilot sont indiqués dans le tableau suivant :

	SILICIUM	GRAPHITE	CARBONE COMBINÉ	MANGANÈSE	PHOSPHORE	SOUFRE
Fonte avant fusion	P. 100 2,97	P. 100 3,61	P. 100 0,28	P. 100 0,71	P. 100 0,68	P. 100 0,024
Après la 1 ^{re} fusion	2,74	3,47	0,34	0,48	0,71	0,025
— la 2 ^e —	2,47	3,30	0,59	0,46	0,70	0,031
— la 3 ^e —	2,18	3,04	0,71	0,41	0,72	0,034
— la 4 ^e —	2,07	2,93	0,79	0,42	0,74	0,041
— la 5 ^e —	1,81	2,80	0,87	0,39	0,73	0,049
— la 6 ^e —	1,65	2,64	0,92	0,35	0,75	0,056

ROULET a obtenu les résultats suivants en refondant la fonte avec de la chaux et du spath fluor :

	I		II		III	
	Avant la fusion.	Après la fusion.	Avant la fusion.	Après la fusion.	Avant la fusion.	Après la fusion.
Carbone	3,500	3,500	2,900	3,088	2,550	2,800
Silicium	0,900	0,380	0,655	0,060	0,450	0,120
Manganèse	1,300	0,815	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.
Soufre	0,220	0,015	0,375	0,015	0,520	0,040
Phosphore	0,070	0,058	0,350	0,068	1,950	0,415

Ces séries d'analyses ne sont pas immédiatement comparables entre elles, parce que la quantité brûlée de carbone, de manganèse et de silicium, ainsi que de fer, dépend essentiellement de la quantité de coke employée. Avec peu de coke (6 à 7 kg.) et un soufflage énergique, le coke brûle en se transformant en majeure partie

en acide carbonique, il donne par suite beaucoup de chaleur, mais on aura en même temps un fort déchet, c'est-à-dire une grande perte en silicium, manganèse, carbone et fer, de sorte que lorsqu'on refond, par exemple, des débris de coulée, qui n'ont qu'une faible teneur en silicium, on doit employer relativement beaucoup de fonte de moulage, qui est plus chère. En employant plus de coke, les gaz qui se dégagent contiennent plus d'oxyde de carbone, la chaleur est moins bien utilisée, mais les éléments précieux de la fonte sont préservés de l'oxydation. Lorsqu'on ajoute beaucoup de chaux, le soufre passe dans la scorie.

On ne devrait pas se baser, pour l'estimation de la valeur et le choix de la fonte de moulage, sur l'aspect de la surface de cassure, mais sur la composition chimique.

Jungst, en mélangeant de la fonte blanche avec du ferro-silicium, a pu préparer d'excellente fonte de moulage. Le silicium favorise la formation du graphite, comme le montrent les analyses suivantes :

SILICIUM	CARBONE TOTAL	DU CARBONE TOTAL il y a :		SILICIUM	CARBONE TOTAL	DU CARBONE TOTAL il y a :	
		Graphite	Carbone combiné			Graphite	Carbone combiné
P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100
1,65	3,59	72,2	25,8	2,00	3,78	90,7	9,3
1,74	3,98	84,2	15,8	2,03	3,81	90,8	9,2
1,76	4,05	84,5	15,5	2,10	3,40	91,8	8,2
1,80	3,61	88,9	11,1	2,26	3,76	92,3	7,7
1,87	3,75	89,3	10,7	2,41	3,89	92,8	7,2
1,91	4,04	90,1	9,9	2,87	3,81	93,0	7,0
1,95	4,03	90,6	9,4	3,01	3,67	93,5	6,5

Pour donner aux pièces moulées la teneur en silicium la plus convenable, il faut surtout se baser sur leurs dimensions. Plus les pièces sont grandes, plus lentement elles se refroidissent, et moins la teneur en silicium doit être élevée, pour qu'il ne se forme pas une quantité de graphite trop abondante. Tandis que dans des pièces de fonte très épaisses (chabottes de marteau-pilon, etc.) une teneur en silicium de 0,5 p. 100 ou même moindre est déjà suffisante pour communiquer au métal les caractères de la fonte grise, dans les pièces coulées d'épaisseur moyenne (organes de machines, tuyaux), la teneur en silicium ne devrait pas être inférieure à 1,5 p. 100 et dans les objets minces (poêles, produits d'art industriel) une teneur en silicium de 2 p. 100 ou un peu inférieure est désirable pour empêcher le durcissement du métal se solidifiant rapidement. Wüstr (1897) s'est fait envoyer de 21 fonderies, de toutes les contrées de l'Allemagne, des copeaux de fonte de 120 pièces coulées. Il a déterminé la teneur en silicium de ces échantillons. Les analyses ont donné entre l'épaisseur de paroi et la teneur en silicium les rapports suivants :

Les pièces coulées au-dessous de 10 mm. d'épaisseur de paroi exigent de	2,5 à 2,3 p. 100	Si
— de 10 à 20 —	2,1 à 2,3 —	—
— de 22 à 30 —	1,9 à 2,1 —	—
— de 30 à 40 —	1,7 à 1,9 —	—
— de 40 et au-dessus	1,5 à 1,7 —	—

Mais comme, lors de la refonte du fer brut, une partie de la teneur primitive en silicium est brûlée, il faut tenir compte de ce fait pour le choix de la charge à introduire dans les fours de fusion.

La présence du *manganèse* dans une fonte communie à cette dernière une tendance à blanchir, à devenir cassante, et elle augmente le retrait, dont les conséquences (tendance de la fonte au retassement, production de soufflures) se font alors sentir à un plus haut degré. C'est à cause de cela qu'une teneur élevée en manganèse ne convient pas pour le moulage en coquille, malgré sa propriété de favoriser la *trempe* de la fonte grise. Ces effets du manganèse ne sont pas heureusement assez accentués pour qu'une teneur en ce métal de 1 p. 100 ou un peu plus dans les objets coulés ordinaires doive être considérée comme nuisible; mais plus les objets sont minces, plus facilement il s'y produit de soufflures, plus on attache de prix à la facilité du travail et à la résistance au choc, moins devrait être élevée la teneur en manganèse. La présence du manganèse dans le fer brut destiné à être refondu est utile, parce que ce métal empêche le silicium de brûler rapidement. Une fonte riche en manganèse peut par conséquent, sans devenir blanche, être refondue plus fréquemment qu'un métal plus pauvre en manganèse avec une même teneur en silicium. Cependant, un fer brut destiné à la refonte ne devrait pas contenir plus de 1,5 p. 100 de manganèse, afin que ce qui reste ne puisse pas exercer une influence nuisible.

Le *phosphore* rend la fonte cassante; une fonte riche en phosphore prend plus facilement des soufflures et se brise plus facilement sous l'action des chocs et des secousses qu'une fonte pauvre en ce métalloïde. La présence du manganèse augmente, en présence du silicium, cette influence du phosphore. C'est pour cela qu'une fonte avec 1,4 p. 100 de phosphore, si elle est pauvre en manganèse et si elle ne contient pas trop peu de silicium, peut encore être employée pour la fabrication de pièces moulées qui ne doivent pas être exposées à des chocs violents. Une fonte avec 0,25 p. 100 de *phosphore* pourra présenter le maximum de résistance absolue avec une teneur en *carbone* combiné de 0,8 à 1,4 p. 100; mais, plus la teneur en phosphore est élevée, plus celle en carbone combiné doit être faible pour que le métal présente la résistance maxima. Il a semblé que l'on pourrait, avec une fonte riche en phosphore, en remplaçant partiellement le carbone combiné par du phosphore et du silicium, obtenir une plus grande résistance absolue qu'avec un métal réellement pauvre en phosphore; mais, pour cela, il est indispensable que la teneur en carbone combiné diminue dans la même proportion que s'élève la teneur en phosphore, et seule la fonte ne contenant pas plus de 0,25 p. 100 de phosphore peut convenir pour le moulage en coquille. Pour la fonte avec moins de 0,25 p. 100 de *phosphore*, il doit y avoir 1 à 1,5 p. 100 de carbone combiné; mais la teneur en carbone doit rester plus petite dans la même proportion qu'augmente la teneur en phosphore, et la fonte avec 1 à 1,5 p. 100 de phosphore ne doit pas contenir plus de 0,5 p. 100 de carbone combiné.

La présence du *soufre* n'a pas beaucoup d'importance, parce que, en général, la teneur de la fonte de moulage en ce corps est au-dessous de 0,1 p. 100. Ce n'est que lorsqu'on fond au cubilot avec du coke riche en soufre, ou qu'on néglige d'ajouter la quantité de calcaire nécessaire pour former avec la cendre du coke des scories modérément basiques, que la teneur en soufre peut s'élever au-dessus de

cette proportion et alors se faire remarquer désagréablement, surtout lors du moulage d'objets minces. La fonte acquiert de la tendance à blanchir, et elle devient épaisse à l'état fondu. Si, avec la première charge de coke, on néglige aussi d'ajouter dans le cubilot une quantité suffisante de calcaire, le métal recueilli en premier lieu présente ces propriétés. Un objet coulé très épais, pauvre en phosphore, qui doit contenir un peu plus de 1 p. 100 de carbone combiné et exige une fonte qui prenne de la dureté par un rapide refroidissement, semble, d'après l'expérience des usines suédoises, plutôt gagner à une teneur en soufre allant jusqu'à 0,15 p. 100, parce que, en général, ce dernier diminue la faculté d'absorption du fer pour le carbone, et de cette façon, avec une richesse déterminée en carbone combiné, il restreint la séparation du graphite.

L'influence de l'aluminium sur la fonte grise est indiquée dans le tableau suivant :

	CARBONE			SILICIUM	MANGANESE	ALUMINIUM		
	Graphite	Combiné	Ensemble					
Composition primitive, refroidie lentement...	3,75	0,58	4,33	0,70	0,22	0,00		
FONDUE :								
Sans aluminium	{	refroidie rapidement.	0,37	3,81	4,18	0,75	0,28	0,00
		— lentement..	2,33	1,85	—	0,75	—	0,00
Avec 1 p. 100 aluminium	{	— rapidement.	3,34	0,81	4,15	0,75	—	0,85
		— lentement..	3,22	0,93	—	0,75	—	—
— 2 — —	{	— rapidement.	3,06	1,32	4,38	0,62	—	1,92
		— lentement..	2,77	1,41	—	0,67	—	—
— 4 — —	{	— rapidement.	2,68	1,33	4,01	0,69	0,20	3,86
		— lentement..	1,67	2,34	4,07	0,62	—	—
— 8 — —	{	— rapidement.	1,77	2,03	3,80	0,70	—	8,15
		— lentement..	1,58	2,22	—	0,70	—	—
— 12 — —	{	— rapidement.	0,22	3,22	3,44	0,62	0,20	11,85
		— lentement..	0,22	3,22	—	0,62	—	—

BORSIS (1893) a montré que l'aluminium agit sur la fonte de la même manière que le silicium, mais beaucoup plus énergiquement que ce dernier. Mais il ne peut pas être question de l'emploi du métal dans le moulage de la fonte avant qu'on ait réussi à introduire sans grande perte dans la fonte de petites quantités d'aluminium par un procédé applicable en grand.

Méthodes de moulage. — On distingue : le *moulage en sable* (qui comprend le moulage en sable vert ou non séché, le moulage en sable vert séché et le moulage en sable d'étuve), le *moulage en argile* (moulage en terre) et le *moulage en coquille*, dans lequel on se sert de moules en fonte. Cette dernière méthode est basée sur la propriété que possède la fonte grise en fusion de se transformer en fonte blanche dure, lorsque, par suite d'un refroidissement rapide, elle redevient promptement solide. Par conséquent, si l'on verse le fer brut dans des moules en fonte (coquilles), qui conduisent bien la chaleur, la couche extérieure du métal, sous l'influence du refroidissement rapide, devient blanche ou truitée. Pour maints objets on emploie aussi le moulage en fonte complètement blanche-rayonnée; mais celle-ci est si cassante qu'elle ne pourrait pas convenir pour des pièces qui sont

exposées à des chocs ou à des secousses. Cette fonte est au contraire tout à fait avantageuse pour les cylindres des moulins à céréales, dans lesquels la pression est moins à considérer que le frottement. Le métal le plus employé est celui dans lequel, suivant l'épaisseur de l'objet, une couche superficielle de 10 à 15 mm., quelquefois de 20 mm., est blanche (dure), le reste étant de plus en plus mou, c'est-à-dire gris, à partir de cette couche. Des roues moulées en coquille contiennent, par exemple :

	Graphite.	Carbone combiné.	Silicium.	Phosphore.	Soufre.
A la surface durcie..	0,16	3,75	0,54	0,33	0,10
A l'intérieur.....	2,55	1,40	0,60	0,37	0,35

Fonte malléable. — La *fonte malléable* est un succédané peu cher pour la fabrication d'innombrables petits objets, qui autrefois étaient faits par forgeage avec du fer soudé, du fer fondu ou de l'acier, suivant leur destination. La fonte gris foncé est la meilleure pour cet usage; elle doit contenir aussi peu que possible de manganèse et avoir une faible teneur en silicium; elle doit cependant être choisie d'après l'épaisseur de l'objet à couler, qui lui-même doit avoir un grain très fin et être en même temps très compact. Ces moulages réussissent en général très bien lorsqu'on ajoute à la fonte de l'*aluminium*. Les objets (clefs, garnitures, loquets, boutons, crochets, ciseaux, lames de couteaux, tenailles, etc.) sont moulés à l'aide de machines, enveloppés dans du sesquioxyde de fer ou une substance analogue, puis chauffée au rouge (une partie du carbone est ainsi oxydée) et refroidis lentement, après quoi ils sont décapés mécaniquement, et c'est ainsi que l'on peut livrer à bas prix ces succédanés du fer forgé. Dans ces dernières années, on a produit une sorte de fonte mixte en fondant au cubilot du fer brut avec des déchets d'acier et l'on a donné à ce produit le nom impropre de *fonte d'acier*. L'emploi de la fonte malléable, à cause de son bon marché, a pris pour la fabrication des petits objets en fer une très grande extension. A Remscheid et à Solingen, cette branche de la fonderie est pratiquée sur une énorme échelle.

Fonte émaillée. — Afin de préserver de la rouille et de l'action des acides faibles les *ustensiles de cuisine* en fonte, on a l'habitude de les *émailler* intérieurement. Dans ce but, on enlève l'oxyde qui se trouve à la surface du métal avec de l'acide sulfurique étendu; dans le vase, on agite une bouillie composée de borax, de quartz, de feldspath, d'argile et d'eau, sur l'enduit humide on répand une poudre fine de feldspath, de carbonate de sodium, de borax et d'oxyde d'étain, et ensuite on chauffe les ustensiles dans un moufle jusqu'à la fusion de la masse vitrifiable.

La *tôle vitrifiée* est analogue à la fonte émaillée. La masse vitrifiable se prépare en fondant ensemble 130 parties de poudre de flint-glass, 20,5 parties de carbonate de sodium et 12 parties d'acide borique. La tôle vitrifiée est principalement employée à la place des vases de zinc et des ustensiles en tôle étamée; on en fait des formes à sucre et des cristallisoirs pour l'acide stéarique.

IV. — FER DUCTILE, FER DOUX, FER SOUDÉ, FER FONDU

EXTRACTION DIRECTE DU FER DUCTILE. — Comme on l'a déjà dit (p. 225), on préparait autrefois le fer ductile en chauffant les minerais avec du charbon dans un foyer et forgeant l'éponge de fer ainsi obtenue (*méthode catalane*).

Procédé Siemens. — Ce procédé direct a été perfectionné dans ces derniers temps notamment par SIEMENS, qui employa d'abord un four rotatif, et ensuite un four à réverbère, comme celui qui est représenté par les figures 180 à 182. Le laboratoire proprement dit est divisé en deux parties, l'une supérieure, l'autre inférieure, de façon qu'une fente horizontale ouverte *S* sépare complètement l'une de l'autre les deux parties. La voûte *a* est supportée d'une façon spéciale et son diamètre intérieur est plus petit que celui de la partie inférieure du laboratoire, qui est destinée à recevoir le minerai à fondre. Une boîte en fonte *A* reçoit la matière formant la sole *h*. Sur le bord circulaire de cette boîte sont vissés les supports en fonte *a*, qui sont destinés à soutenir la voûte *o*, formant la partie supérieure du laboratoire, ainsi que les rampants *f*, par lesquels l'air, qui doit brûler le gaz de chauffage, et les gaz de la combustion entrent et sortent alternativement. Ces supports *a* ont une forme telle que la chaleur du four ne peut agir sur eux directement qu'à un faible degré; ils sont, en effet, disposés de façon que leur partie supérieure, qui est surtout exposée à la chaleur du four, soit maintenue continuellement froide par entrainement de la chaleur en haut et en dehors.

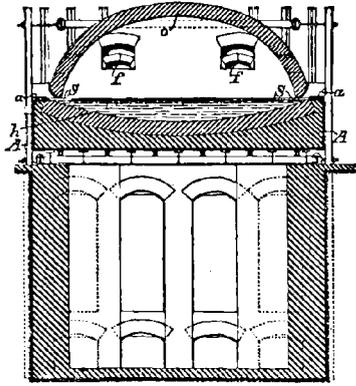


Fig. 180. — Four de Siemens pour l'extraction directe du fer ductile; coupe verticale suivant EF de la figure 182.

On charge d'abord dans ce four le mélange pulvérisé des minerais et des fon-

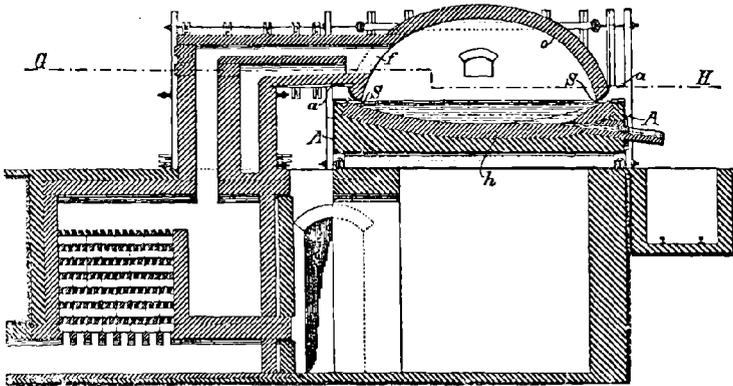


Fig. 181. — Four de Siemens pour l'extraction directe du fer ductile; coupe verticale suivant ABCD de la figure 182.

dants. Lorsqu'il est fondu, on ajoute le charbon soit sous forme de poudre, soit en petits et en gros morceaux, de préférence par la zone ouverte qui s'étend autour du four, partie sur le mélange fondu qui se trouve dans le four, partie latéralement, de façon à fermer la fente. Avant l'addition du charbon, on a amené le mélange de minerai et de fondant à un état de fluidité aussi complète que possible. Comme le fer ainsi formé est préservé de la combustion par la couverture de charbon et que le

charbon lui-même, par suite de la rapidité du processus de réduction et de la propriété de la flamme rendue temporairement réductrice, ne peut brûler que dans une faible mesure, tout le fer produit peut, à la haute température du four, se rassembler à l'état liquide sur la sole au-dessous de la scorie. Maintenant, dès que le bain ne laisse plus dégager de bulles de gaz, on peut, par la zone ouverte s'étendant autour du four, enlever le charbon qui peut encore flotter à sa surface et prendre ensuite des échantillons du fer obtenu, afin d'ajouter encore, suivant sa teneur en carbone, du fer brut ou des morceaux de charbon pour la recarburation, ou bien des grenailles de fer ou des morceaux de minerai pour la décarburation. Dans certaines circonstances, on peut aussi fermer la zone ouverte avec du minerai ou de la chaux et produire dans le four une plus haute température, afin de pouvoir, si cela est nécessaire, préparer encore mieux le bain de fer. Finalement, on écoule le fer avec la scorie comme à l'ordinaire, afin de pouvoir introduire immédiatement une nou-

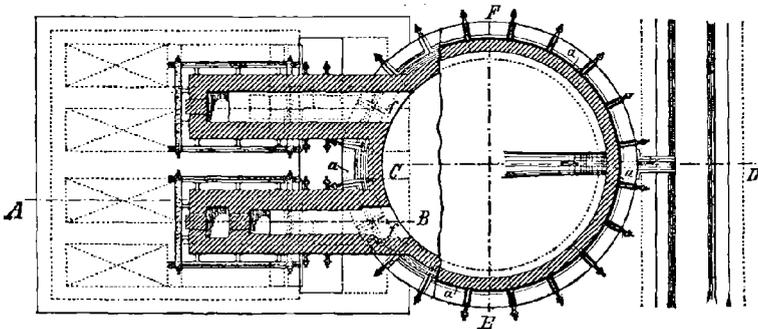


Fig. 182. — Four de Siemens pour l'extraction directe du fer ductile; coupe horizontale suivant GH de la figure 181

velle charge de minerai et de fondant, en faisant un tas très haut, parce que le mélange en fondant perd plus de la moitié de son volume. Mais on peut aussi à la fin du processus abaisser la température du four, de façon que le fer ne reste mélangé avec les scories qu'à l'état pâteux et qu'on puisse en former des loupes et qu'il se laisse ensuite cingler et souder. On peut aussi s'en servir sous cette forme comme grenaille dans le procédé MARTIN-SIEMENS. Si l'on a affaire à des minerais très impurs, qui contiennent beaucoup de phosphore et de soufre, SIEMENS préfère travailler sur une sole basique, mais autrement la sole acide est préférable.

Procédé Imperatori. — D'après le procédé IMPERATORI, les minerais et les substances charbonneuses sont finement pulvérisés et ensuite mélangés en proportions telles que le charbon soit juste suffisant pour la réduction du fer des minerais. Pour des minerais de l'île d'Elbe avec 56 à 60 p. 100 de fer, on a trouvé comme limite pratique 22 à 25 p. 100 de coke ou 26 à 31 p. 100 de houille pour 100 kg. de minerai. Le mélange est ensuite humecté, bien brassé et enfin moulé en briquettes du poids de 20 à 30 kg. Les briques durcissent promptement; on les laisse encore sécher à l'air pendant plusieurs jours, sous un hangar, et immédiatement avant de s'en servir on achève leur dessiccation en les plaçant dans une étuve ou dans le voisinage d'un four MARTIN. On doit toujours employer avec les briques de la fonte, ou préparer d'abord un bain de fonte. On charge donc d'abord de la fonte, par-dessus laquelle on dépose

une quantité de briques suffisante pour que, celles-ci étant ainsi fortement serrées les unes contre les autres, la fonte soit complètement couverte, et si l'on doit ajouter des déchets (ribbons) on les dépose sur la couche de briques. Lorsque tout est fondu, ce qui exige une heure environ, on ajoute à de courts intervalles (de 12 à 15 minutes) environ 30 à 40 briques, jusqu'à ce qu'on ait chargé la quantité désirée.

Le bain entre bientôt en ébullition, pendant que la scorie, noire au début, devient peu à peu plus claire et finalement vert clair comme un bon laitier de haut fourneau, et alors elle ne contient plus que peu de fer. Pour la décarburation, on peut aussi ajouter du minerai. Mais on arrive au même but en employant des briquettes plus pauvres en charbon, ou en ajoutant plus de déchets oxydés. Lorsque la scorie est devenue claire et que le bain a atteint une température convenable, on procède aux additions usuelles (spiegel, ferromanganèse, ferrosilicium) et on opère pour le reste exactement comme dans le procédé MARTIN. Les minerais riches, ne contenant pas moins de 50 p. 100 de fer, conviennent seuls pour ce procédé; avec les autres il se forme une trop grande quantité de scorie.

Suivant la composition des minerais, il est parfois convenable d'ajouter un fondant, comme de la chaux, de la dolomite ou d'employer un lait de chaux pour humecter le mélange formant les briques. En outre, on recommande de s'efforcer d'obtenir à peu près un bisilicate, qui, étant facilement fusible, favorise beaucoup les réactions comme la dissolution des briques dans le bain.

Dans ces derniers temps on a proposé un grand nombre d'autres procédés, qui jusqu'à présent ne sont point entrés dans la pratique.

FABRICATION DU FER DUCTILE PAR AFFINAGE DE LA FONTE. — La transformation de la fonte en fer ductile par *affinage* est basée sur la propriété que possède la fonte de pouvoir être débarrassée par oxydation de la plus grande partie de son carbone et des autres corps étrangers qu'elle renferme, du silicium notamment. La fonte *blanche* est seule employée pour l'affinage, et on la prend aussi pauvre que possible en carbone, parce que le carbone combiné chimiquement de cette fonte brûle plus facilement que le graphite de la fonte grise.

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

- 1° L'affinage au bas-foyer (affinage au charbon de bois, ou affinage allemand);
- 2° L'affinage en fours à réverbère (puddlage, procédé MARTIN-SIEMENS);
- 3° L'affinage par insufflation d'air dans la fonte en fusion (procédé BESSEMER).

Affinage au bas-foyer. — Les foyers ou feux d'affinerie styriens sont formés de quatre plaques de fonte et munis d'une soufflerie, dont la tuyère traverse la plaque de fond. Pour faire une opération, on commence par appliquer sur la sole du foyer une couche de fraïsil; après avoir damé ce dernier, on répand par-dessus une pelletée de scories d'affinage pulvérisées, puis on remplit le foyer avec du fraïsil jusque dans le voisinage de la tuyère, en ménageant sous celle-ci une petite cavité, et enfin on charge du charbon de bois. Dans l'affinage styrien pour acier brut, le réchauffage des gueuses ou saumons et l'affinage de la fonte se font en même temps dans le même foyer.

Le travail commence par le réchauffage des maquettes de la charge précédente; le massiau pèse environ 90 kg.; il est divisé en 10 ou 12 maquettes ou lopins; celles-ci sont étirées au marteau en barres de 25 × 35 mm. environ de section; les barres sortant du marteau sont projetées dans une auge traversée par un courant d'eau

froide et sont ainsi trempées. Trois maquettes sont mises à la fois dans le foyer. Avec ces trois maquettes on charge en même temps du côté du contre-vent (c'est le côté opposé à la tuyère) la première trousse de gueusets, du poids de 60 kg. environ.

La fonte a la forme de plaques de 3 à 5 cm. d'épaisseur ; plusieurs de ces plaques ou gueusets, formant un poids total de 60 kg. environ, sont superposées ; la trousse ainsi formée est saisie à l'aide de grandes pinces et maintenue à plat dans le foyer. Du contre-vent, la trousse est poussée peu à peu vers la tuyère, et au-dessus des maquettes, ainsi qu'au-dessus des gueusets on répand sur les charbons des scories riches ou battitures. Vers la fin de la période de réchauffage, dès qu'il n'y a plus dans le foyer que deux maquettes, la seconde trousse de gueusets, avec 40 kg. environ de fonte, est placée sur le côté du vent. Lorsque le réchauffage est terminé, la première trousse est placée de champ au-dessus de la tuyère, et lorsque toute la fonte de cette trousse est fondue, la seconde trousse, qui pendant ce temps a été rapprochée de la tuyère, est traitée de la même manière.

La décarburation de la fonte est produite par l'action immédiate de l'air soufflé sur le métal en fusion devant la tuyère, et aussi par l'action de la scorie riche en fer sur la fonte, filtrant goutte à goutte à travers la scorie liquide. Dès que la quantité déterminée de fer brut est fondue, le feu doit être éteint rapidement. On fait alors écouler la scorie dans un bassin rempli d'eau, on projette dans le foyer une pelletée de scorie humide et l'on arrête la soufflerie. Le massiau d'acier forme sur le fond du foyer une couche s'élevant jusqu'à 5 cm. environ au-dessus de la tuyère ; on le laisse refroidir dans le foyer pendant un quart d'heure à une demi-heure, puis on l'enlève et, sous le marteau, on le divise en 10 à 12 maquettes. Celles-ci sont ensuite réchauffées lors de l'affinage suivant. Une chaude dure trois heures.

Le poids de la fonte chargée s'élève à 100 kg., le rendement est d'environ 90 p. 100 ; le massiau pèse par conséquent à peu près 90 kgr. ; la production d'un feu s'élève par suite à 360 kg. de fer ou d'acier brut en douze heures ; pour 100 kg. d'acier brut, on consomme environ 18 hectolitres de charbon de bois (de pin).

L'*affinage suédois* (le procédé wallon) se distingue du procédé allemand par ce qu'on ne met en œuvre à la fois qu'une petite quantité de fonte et que l'on n'ajoute pas de scorie. La décarburation se fait par la seule influence de l'air.

Puddlage. — Dans ce procédé, l'air nécessaire pour la décarburation de la fonte est introduit mécaniquement par brassage (*puddling*), au moyen d'un ringard mis en mouvement à l'aide de la main, ou à l'aide d'un brassoir mû par une machine, ou bien par rotation de la sole du four elle-même. On distingue d'après cela le *puddlage manuel*, le *puddlage mécanique* et le *puddlage rotatif*.

Le *four à puddler* se compose essentiellement de la sole *h* chauffée par le foyer *s* (fig. 183 et 184). Au-dessus du foyer on dispose quelquefois un réchauffeur *v*, qui, du côté de la sole à puddler, peut être fermé au moyen d'un registre *s* et qui communique avec l'extérieur à l'aide d'un canal *v*₁, par lequel a lieu le chargement. Le canal est fermé extérieurement à l'aide de la porte *t*. Le registre *s* est placé à l'extrémité antérieure de la sole du réchauffeur et, lorsqu'on met sur cette dernière de nouvelles maquettes de fonte, il est fermé, afin d'empêcher l'introduction d'air froid par la porte *t* dans le laboratoire du four. Sur la sole *h* on étend une couche de scories d'affinage, auxquelles on a ajouté des battitures de fer, et l'on chauffe la masse jusqu'à ce que sa surface soit devenue molle. La fonte à décarburer est

chauffée jusqu'à ce qu'elle soit ramollie ; ensuite, on l'étend sur la sole au moyen d'un ringard et on la brasse en chauffant continuellement. La porte de travail latérale peut être fermée et ouverte avec facilité. Sur le fer demi-liquide se montrent de petites flammes bleues produites par la combustion de l'oxyde de carbone, et le fer devient plus tenace et plus pâteux. La plus grande partie de la scorie qui se forme pendant le puddlage s'écoule sur un plan incliné, d'où on l'enlève de temps en temps. Lorsque le puddlage est terminé, on forme des boules (loupes) avec le fer demi-liquide étendu sur la sole et à l'aide du *marteau* on expulse la scorie du métal.

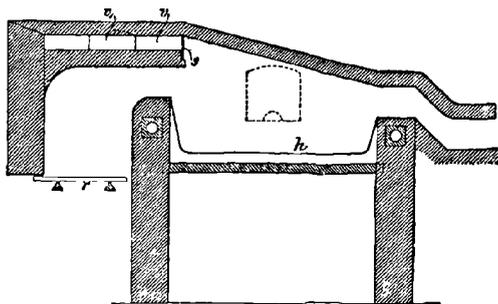


Fig. 183. — Four à puddler; coupe longitudinale.

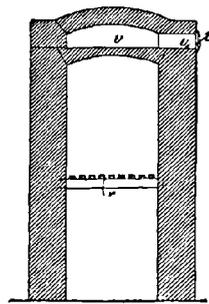


Fig. 184. — Four à puddler; coupe transversale.

Théorie du puddlage. — Par suite de l'afflux de l'air, c'est-à-dire des gaz du foyer chargés d'oxygène, à la surface de la fonte en fusion sur la sole du four, il se forme de l'oxyde salin de fer, dont l'oxygène élimine le carbone de la fonte en le transformant en oxyde de carbone, qui brûle avec une flamme bleuâtre. A mesure que la décarburation avance, la masse devient de moins en moins fusible et il se produit dans son intérieur des noyaux solides de fer ductile, dont la quantité va toujours en augmentant; ces noyaux sont rassemblés au moyen du ringard, puis soudés lâchement ensemble. Dans cette opération, il se sépare du fer renfermant encore du carbone et que l'on décarbure complètement en continuant de brasser.

Les récentes recherches effectuées sur le fer et les scories aux différentes périodes du puddlage (p. 274) ont montré que dans cette opération l'oxydation du carbone combiné, du silicium, du soufre, du manganèse et du fer est plutôt produite par l'oxygène combiné de la scorie et des fondants que par celui de l'air, qui n'agit guère que dans la période de fusion. Au début, le fer redissout le carbone non combiné; c'est pour cela que, en même temps que le silicium se sépare à l'état de silice, la teneur en carbone combiné augmente et que le graphite disparaît. Dans le même moment, une grande partie du manganèse s'oxyde également. Ce n'est qu'après que cette période de finage est terminée que commence la période de bouillonnement, accompagnée de séparation de carbone et de réduction partielle de fer, et pendant laquelle les particules de fer séparées se trouvent à l'état d'acier. Dans la troisième période, la décarburation continuant, il se forme du fer doux et la majeure partie du phosphore se sépare par ressuage de fer phosphoreux et de phosphate de fer, qui passent dans les scories.

Lorsque le fer contient trop de *phosphore*, on l'en dépouille pendant le puddlage en ajoutant au métal fondu la mixture de SCHAFHÜTL, qui est un mélange de

peroxyde de manganèse, de sel marin et d'argile. D'après RICHTER, la litharge convient mieux pour oxyder le *soufre* de la fonte que le peroxyde de manganèse. On a aussi cherché à éliminer le phosphore et le soufre par volatilisation, en ajoutant à la fonte en fusion du spath fluor (procédé HENDERSON), de l'iode ou des combinaisons iodées, comme l'iodure de potassium. D'autres ajoutent du carbonate de sodium ou des substances analogues.

GORDON (1898) propose, pour produire la *déphosphoration* du fer, d'ajouter de l'oxyde de cérium ou de thorium ou des terres rares analogues. — Pour la *désulfuration*, GAUHAROU (1897) emploie le carbure de sodium; SANITER (1894), la chaux et le chlorure de calcium; ce dernier procédé a été essayé avec succès dans le four MARTIN (1895).

Les tentatives que l'on a faites pour remplacer dans le puddlage la main-d'œuvre par les moyens mécaniques ont conduit d'abord à la construction du *puddleur mécanique*, puis, ce dernier ne donnant pas des résultats complètement satisfaisants, on a imaginé des fours mobiles (*four rotatif de Danks*). Mais le travail manuel est le seul usité dans la plupart des ateliers de puddlage.

Le fer ductile qui a été débarrassé des scories à l'aide du marteau est transformé au moyen du laminoir en fer rond, fer carré, tôle et fils; le fil fin est étiré.

Le puddlage a beaucoup perdu de son importance; il est même probable qu'il sera bientôt partout remplacé par les procédés MARTIN-SIEMENS et BESSEMER; combien, en effet, est pénible le travail de 350 kg. de fer dans le four à puddler, et combien, au contraire, est facile celui de 15 000 kg. dans le convertisseur Bessemer.

Propriétés du fer ductile. — Le fer *ductile* (*fer malléable, fer soudé*) est de couleur gris clair, il a une cassure grenue ou dentelée. Sa teneur en carbone s'élève généralement à 0,1-0,8 p. 100, et sur cette quantité on n'en trouve que des traces mélangées mécaniquement.

Le fer doux ne devient pas plus dur et plus cassant, lorsqu'après l'avoir fait rougir on le plonge dans l'eau froide; il reste encore malléable. Il est beaucoup plus mou que les fontes blanches et gris clair, et il peut être facilement limé et travaillé avec le ciseau, la machine à raboter, etc. Au rouge blanc, il devient mou, de telle sorte qu'il peut être forgé et que deux morceaux peuvent être réunis en un seul à l'aide du marteau, d'un laminoir ou d'une presse. Cette propriété que possède le fer de *se souder à lui-même* diminue à mesure que la teneur en carbone augmente, tandis que la *dureté* augmente avec celle-ci. Le fer malléable pauvre en carbone ne peut pas être trempé. — Le fer ductile obtenu par l'affinage au petit foyer ou par le puddlage renferme toujours plus ou moins de substances étrangères. Le soufre rend le fer *cassant à chaud*; la présence du silicium le rend dur et fragile (*cassant à froid et à chaud*); s'il renferme du phosphore, il est *cassant à froid*, c'est-à-dire qu'on peut bien le travailler lorsqu'il est rouge, mais lorsqu'il s'est refroidi, il se brise dès qu'on le courbe.

Suivant JÜRNER (1874), le fer n'est rendu cassant à froid que par la fraction du phosphore qui, lors de la dissolution du métal dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu, se dégage sous forme de gaz hydrogène phosphoré, tandis que les phosphures insolubles dans les acides étendus ne peuvent être gênants, à cause de leur dureté, que lorsqu'on travaille le fer sur le tour, qu'on le fore, et, seulement dans le cas où ils atteignent une assez grande proportion. Le phénomène s'explique de la

manière suivante : une partie, variable suivant les circonstances, de la teneur totale en phosphore du fer et de l'acier s'est séparée sous forme de petits grains de phosphore de fer et de manganèse, tandis que le reste du phosphore est disséminé plus ou moins uniformément dans la masse du métal. Tandis que cette dernière fraction, que les acides dilués dégagent sous forme de gaz hydrogène phosphoré, exerce une très grande influence sur les propriétés mécaniques de la matière, les particules des phosphures disséminées dans la masse métallique et enveloppées par elle n'ont aucune influence sur les propriétés en question. Comme le phosphore de manganèse contient deux fois autant de phosphore que le phosphore de fer, la séparation de grains de phosphore doit être facilitée par la présence de manganèse, c'est-à-dire que le manganèse doit combattre l'action nuisible du phosphore.

Fer fondu. — Depuis quelque temps, le fer ductile est également coulé (métal Mitis). D'un autre côté, les procédés MARTIN-SIEMENS et BESSEMER (p. 269 et 275) fournissent de grandes quantités de fer de même composition que le fer ductile, auquel on a donné, pour le distinguer du fer soudé, le nom de *fer fondu*.

Depuis 1890, il existe à Chemnitz, pour la fusion du fer ductile, une usine dans laquelle on obtient des résultats très satisfaisants. L'installation comprend quatre fours, qui, comme les fours à bronze, sont construits à moitié dans le sol. Chaque four (fig. 185 et 186) est muni de six creusets de 60 kg. de capacité chacun, dont deux sont en même

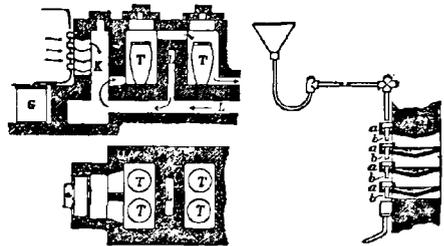


Fig. 185.

Fig. 186.

Four à creusets pour la préparation du métal Mitis.

temps portés à la température convenable. Les creusets T, fermés par des couvercles réfractaires, sont placés deux par deux dans les chambres de combustion, qui, supérieurement, sont closes au moyen de couvercles simplement posés sur les ouvertures et munis de regards. Le four est chauffé à l'huile minérale; celle-ci est brûlée à l'aide d'un dispositif établi dans la paroi extérieure du four et formé de récipients en fonte. Du réservoir qui les contient, l'huile est d'abord amenée au godet *a* qui se trouve devant le récipient supérieur, duquel elle coule par un tube de trop-plein *b*, dans un récipient immédiatement inférieur et ainsi de suite. L'huile en excès arrive par le tube de trop-plein du dernier godet dans la vase G. Les gaz résultant de la combustion de l'huile passent immédiatement dans la chambre K, où ils se mélangent avec de l'air chauffé arrivant par les canaux L. Le métal à fondre, qui est du fer soudé le plus pur, est divisé dans un local particulier en fragments gros comme des noix, et ce n'est que lorsqu'on travaille pour acier qu'il reçoit des additions convenables de ferromanganèse, etc. Le métal fondu dans le creuset est couvert d'une légère couche de scories, il est très fluide et si blanc que les mouleurs et les autres personnes qui assistent à la coulée doivent avoir des lunettes bleu foncé.

Relativement aux propriétés que doit présenter un métal de moulage, le métal Mitis se rapproche beaucoup du tombac ou laiton rouge. A l'état fondu, il offre une fluidité parfaite, de sorte qu'il remplit bien les moules, même les plus délicats, et les pièces moulées offrent des contours très nets. A cause de la très haute température à laquelle a eu lieu la fusion, le retrait dans le retassement est très con-

sidérable. Les autres propriétés correspondent exactement à celles du fer ductile. La surface de cassure du lingot coulé non travaillé offre un grain grossièrement cristallin ; au premier travail il est très mou ; il peut être facilement travaillé à la lime et au ciseau, parce que la couche superficielle plus dure que présentent les pièces forgées ou laminées fait ici défaut. En outre, il supporte tout travail au marteau ; on peut l'étirer à froid, on peut l'aplatir comme le fer à rivets. La ductilité du métal Mitis chauffé est illimitée ; il peut être soudé à lui-même tout comme le fer qui présente cette propriété au plus haut degré. La résistance à la rupture des barres coulées est égale à 26 kg. par mm², l'allongement à 5 p. 100, la contraction à 20 p. 200. Mais lorsque le métal a été forgé à chaud, ces propriétés se manifestent à un degré très élevé. On peut alors sans difficulté obtenir une résistance à la rupture de 40 kg. par mm², un allongement de 20 p. 100 et une contraction de 50 p. 100. Par conséquent à peu près les chiffres que donne le fer soudé le meilleur et le plus tenace.

D'après WEDDING (1896), on rend le *fer fondu* d'autant plus riche en carbone qu'il doit offrir, outre de la résistance à la rupture, une plus grande résistance au frottement. Ainsi, on choisit pour *métal de cloches* un fer fondu avec 0,3 de carbone, 0,33 de silicium et 0,8 de manganèse ; pour organes de machines, on prend un métal avec 0,5 C, 0,2 Si, 0,5 Mn ; pour grosses pièces (pointes de cœur, cylindres, etc.) avec 0,8 C, 0,25 Si, 0,6 Mn ; pour *laminoirs* avec 1,1 C, 0,3 Si, 0,7 Mn ; pour affûts de canons avec 0,39 C, 0,56 Si, 0,32 Mn ; pour engrenages de grands laminoirs avec 0,55 C, 0,20 Si, 0,85 Mn. Les objets en fer fondu se distinguent des objets en fonte coulée par leur résistance à la traction (11 à 70 kg. par mm²) et leur allongement beaucoup plus grand (généralement 43 à 60 kg. de résistance à la traction, 14 à 30 p. 100 d'allongement et 40 à 47 p. 100 de diminution de section). Lorsque c'est surtout la ténacité que l'on exige du métal, on donne 36 à 40 kg. de résistance avec 27 à 40 p. 100 d'allongement et 40 à 70 p. 100 de diminution de section ; au contraire, lorsque, renonçant à peu près à l'allongement, la résistance est ce qui importe le plus, on va à 70 kg. et plus pour cette dernière. On peut maintenant fabriquer des objets du poids de quelques kilogrammes et même aussi de plus de 50 tonnes en se servant de plusieurs fours à réverbère contenant chacun 13 tonnes en moyenne ou, mais moins fréquemment, 20 à 22 tonnes.

Le fer fondu subit lorsqu'on le moule un grand retrait (6 p. 100 et plus, contre 3 à 4 p. 100 pour la fonte), qui donne lieu à la formation de lacunes à l'intérieur de la masse. En outre, il a une grande tendance à absorber d'autant plus d'hydrogène qu'il est plus chaud et plus pauvre en carbone, ce qui produit des soufflures, dont on doit restreindre ou empêcher la formation en ajoutant du manganèse, du silicium, ou de l'aluminium. Tandis que le manganèse communique au fer une grande faculté d'absorption des gaz, de façon qu'à basse température, c'est-à-dire lors de la solidification, il se sépare moins de gaz, le silicium et l'aluminium retiennent les gaz absorbés et agissent encore plus que le manganèse pour diminuer les soufflures. Cependant, à côté du silicium ou de l'aluminium, il doit toujours y avoir du manganèse (ajouté sous forme de ferromanganèse), parce que celui-ci est absorbé par le fer et qu'il élimine plus complètement que le silicium et l'aluminium l'oxygène qui nuit à la résistance du métal.

V. PROCÉDÉ MARTIN-SIEMENS

Dans le procédé MARTIN-SIEMENS, la décarburation de la fonte est produite par addition de minerai de fer et de débris de fer doux (p. 261) et l'opération est pratiquée dans un four à réverbère de SIEMENS. Comme dans le procédé BESSEMER, dont il sera question plus loin, on distingue des fours avec garnissage acide et des fours avec garnissage basique.

Procédé Martin-Siemens acide. — La figure 187 représente en coupe verticale un four MARTIN-SIEMENS acide de 7 tonnes, avec récupérateurs de chaleur pour le gaz et l'air (voy. p. 89).

Le four garni de briques de Dina est chauffé peu à peu pendant plusieurs jours

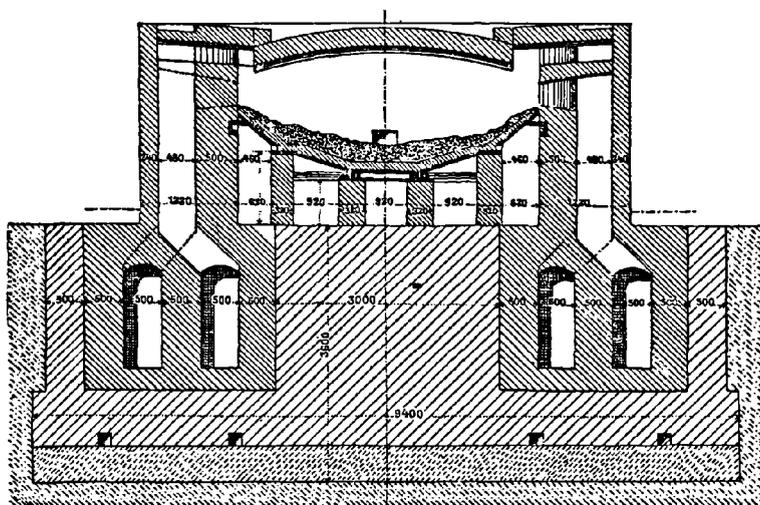


Fig. 187. — Four Martin-Siemens acide.

jusqu'au point de fusion du fer ductile. A cette température, la sole commence à se ramollir et alors on la bat avec un instrument en fer, afin de la tasser; on recommence ainsi plusieurs fois, afin qu'elle ne se fissure pas pendant le travail. On charge ensuite la fonte. Pour que le carbone qui se trouve dans celle-ci ne brûle pas, on emploie de la fonte grise manganésifère, dont le silicium et le manganèse préservent le carbone de la combustion. A l'aide d'un crochet, on essaie le fer fondu et recouvert de scories, en amenant dans le milieu du bain métallique les parties qui peuvent ne pas être encore fondues et détachant avec précaution celles qui adhèrent à la sole. Lorsque le métal est complètement fondu, on surchauffe le bain et on commence l'addition des bouts de rails d'acier et autres débris d'acier. Les chutes de rails sont ordinairement chargées par portions et après avoir été chauffées. On introduit d'abord la majeure partie et on ferme la porte, afin que le bain surchauffé dissolve peu à peu les matières ajoutées. Si la scorie qui se forme pendant ce temps était en quantité par trop grande, il faudrait la retirer par la porte du travail. Cette scorie contient non seulement l'acide silicique provenant de la fonte, mais encore elle

absorbe les particules détachées par fusion du revêtement et de la voûte du four; par suite de cela, elle est extrêmement acide, très visqueuse, et la température ayant été considérablement élevée, elle est pauvre en fer et de couleur grise. Une scorie riche en protoxyde de fer indique que la température du four n'a pas été portée à un degré suffisamment haut. Après chaque addition et fusion d'une partie des riblons, on brasse le bain métallique. Lorsque la dernière addition est fondue et qu'on ne voit plus apparaître de bulles à la surface du bain, ce qui indique que la majeure partie du carbone est brûlée, on prélève un échantillon et, comme dans le procédé BESSEMER, on le porte sous le marteau, on le forge rapidement et on essaie de le plier, après l'avoir trempé ou sans cela. Si le fer a la qualité désirée, on le coule.

Le tableau suivant montre la marche avec riblons du procédé MARTIN-SIEMENS acide, tel qu'il est appliqué, par exemple, à Gratz :

CHARGES	FER			SCORIE					
	C	Mn	Si	SiO ²	Al ₂ O ³	MnO	FeO	CaO	MgO
6 h. 40. 1 ^{re} charge, composée de :									
2100 kilogr. de fonte de Vordernberg (blanche),									
1500 — de fonte de Löllinger (grise),									
1000 — de bouts d'acier.									
Échantillon après fusion.....	1,13	0,14	0,01	42,56	1,46	28,39	27,47	traces	-
9 h. 10. 2 ^e charge, composée de :									
500 kilogr. de bandages de roues,									
500 — de copeaux de tour,									
2000 — de vieille tôle à chaudière,									
1000 — de vieux rails.									
Échantillon après la fusion de la 2 ^e charge.....	0,69	0,11	-	42,94	1,53	22,23	31,47	-	-
11 h. 20. 3 ^e charge, composée de :									
3900 kilogr. de vieux rails,									
Échantillon.....	0,27	0,13	-	48,03	1,76	18,48	30,15	0,78	-
12 h. 20. Échantillon.....	0,20	0,12	-	47,87	2,34	19,53	29,99	-	-
1 h. 40. Échantillon.....	0,12	0,08	-	48,90	2,01	19,37	28,88	-	-
1 h. 45. Addition de 120 kilogr. de ferro-manganèse-silicium.									
Échantillon moyen du produit achevé.	0,31	0,45	0,01	49,63	—	20,89	25,42	-	-

[Comme on l'a dit plus haut, la décarburation peut aussi être produite avec des minerais. Dans cette marche, désignée sous le nom de *procédé au minerai (ore process)*, on charge la fonte à traiter et, lorsqu'elle est fondue, on fait une première addition de minerai en petits morceaux; ce dernier fournit à la fonte l'oxygène nécessaire pour brûler le silicium, le carbone et le manganèse. La silice résultant de l'oxydation du silicium forme une scorie avec les oxydes de fer et de manganèse, et, comme dans le cas précédent, il se produit une vive effervescence, due au dégagement tumultueux d'oxyde de carbone. Lorsque le bouillonnement de la masse cesse ou se ralentit, on ajoute de nouveau minerai, qui remet tout en mouvement et ainsi

de suite, jusqu'à ce que, le carbone de la fonte étant entièrement brûlé, le dégagement gazeux cesse tout à fait. On procède alors à l'addition finale du spiegel.

Voici, d'après CAMPREDON, la marche d'une opération suivant l'*ore process* :

	C	Si	S	P	Mn
Bain initial.....	2,800	1,300	0,050	0,190	0,660
1 ^{er} échantillon après l'addition du minerai.	1,650	1,190	0,055	0,185	0,260
2 ^e — — — — —	1,600	0,280	0,060	0,190	0,200
3 ^e — — — — —	1,400	0,074	0,050	0,190	0,080
4 ^e — — — — —	0,250	0,057	0,050	0,155	0,060
Métal final.....	0,550	0,044	0,044	0,160	0,600

La scorie de la même opération contenait pour 100 : 51 d'oxydes de fer et de manganèse, 46,40 de silice et 2,60 d'alumine, etc.

Le procédé au minerai est principalement employé en Angleterre, où on le désigne sous le nom d'*ore process*, le procédé aux riblons étant appelé *scraps process* ; mais, en réalité, on a toujours marché dans ce pays d'après un procédé mixte, le *scraps and ore process*, la charge étant formée de 75 à 80 p. 100 de fonte et de 20 à 25 p. 100 de riblons d'acier, le tout affiné au moyen d'une addition de minerai riche de 18 à 20 fois le poids de la fonte traitée. Celle-ci est généralement chargée à froid sur la sole du four et les riblons ou scraps par-dessus, et on a soin de maintenir dans le four une flamme fuligineuse pendant tout le temps que dure la fusion, afin de hâter celle des scraps et de diminuer en même temps le déchet.

Le *scraps and ore process* est également appliqué en Russie sur une grande échelle, à Yousovo, aux usines de HUGUES (Donetz occidental) ; dans ces usines, la charge se compose de 57 p. 100 de fonte venant directement du haut fourneau, 3 p. 100 de fonte manganésée, 25 p. 100 de chutes de rails ou autres riblons de fer ou d'acier et 15 p. 100 de minerai.]

Procédé Martin-Siemens basique. — Ce procédé a acquis une grande importance pour la *déphosphoration*, depuis que l'on a réussi à confectionner le garnissage basique avec de la magnésie ou de la dolomite.

Les figures 188 à 190 représentent un four pour des charges de 12 tonnes. La voûte, faite en matériaux acides, est supportée par la forte armature qui entoure le four, tandis que la partie acide supérieure des parois de la sole se compose de pièces isolées enchâssées dans des cadres, qui, suivant les besoins, par exemple lorsqu'il s'agit de réparer le four, peuvent être enlevées séparément ou renouvelées entièrement. Grâce à cette disposition, les parois basiques de la sole sont complètement déchargées, circonstance extrêmement favorable à la durée du four, parce que la majeure partie des matériaux basiques est extrêmement sensible à la pression. Ces briques basiques sont en *dolomite* calcinée, mélangée avec du goudron anhydre. La partie supérieure des parois est formée de briques ordinaires acides, qui sont séparées du revêtement basique par une couche de fer chromé ou de charbon de cornue, mélangé avec de la chaux ou de la magnésie et du goudron.

Lorsque le four a été convenablement desséché, on étend sur la sole de la chaux

Après la coulée, il faut, comme pour le four à garnissage basique, débarrasser la sole des particules de fer et de scories adhérentes; les parties rongées sont, suivant leur nature, réparées soit avec de la dolomite sèche, soit avec de la poudre de magnésite; le trou de coulée est nettoyé, puis fermé, après quoi on peut commencer à recharger le four. La durée d'une chauffe est de 5 à 7 heures; elle dépend en général du volume du bain métallique; pour un grand bain, elle peut ainsi s'élever à 12 heures.

Le procédé MARTIN basique mérite surtout d'être recommandé pour la fonte qui est trop pauvre en phosphore pour pouvoir être traitée dans le convertisseur basique, mais trop riche en ce métalloïde pour pouvoir trouver emploi dans le procédé acide; il convient par conséquent pour une fonte qui contient entre 0,1 et 1,5 de phosphore.

D'après THIEL (1898), il est possible d'obtenir dans le procédé MARTIN une *scorie Thomas*, en opérant l'affinage dans deux fours et n'ajoutant dans le four supérieur qu'une très faible quantité de chaux ou de calcaire, puisqu'on n'a pas en vue une déphosphoration complète. On obtient de cette façon une scorie riche en acide phosphorique et en acide silicique et relativement pauvre en fer, par conséquent un engrais très actif, par suite de sa composition chimique et de sa grande teneur en acide phosphorique soluble dans le citrate, qui en résulte.

En employant des minerais de fer, on peut extraire sous forme de fer fondu 20 à 75 p. 100 du fer qu'ils contiennent. On a employé dans une expérience :

Fonte.....	5000 kg.
Minerais.....	1200 —
Pierre calcaire.....	650 —
Ferromanganèse.....	25 —

La fonte contenait :

Silicium.....	2,10 p. 100
Manganèse.....	2,74 —
Phosphore.....	0,062 —
Carbone.....	2,94 —
Cuivre.....	traces
Soufre.....	0,015 —

L'hématite rouge offrait la composition suivante :

Acide silicique.....	8,76 p. 100
Aluminium.....	1,49 —
Chaux.....	3,80 —
Magnésie.....	0,75 —
Phosphore.....	0,11 —
Soufre.....	traces
Cuivre.....	traces
Manganèse.....	0,57 —
Fer.....	59,68 —

La scorie obtenue était ainsi composée :

Acide silicique.....	25,30	p. 100
Alumine.....	2,13	—
Chaux.....	38,85	—
Magnésie.....	11,77	—
Phosphore.....	0,37	—
Soufre.....	traces	
Protoxyde de manganèse.....	11,95	—
Protoxyde de fer.....	11,45	— (Fe=8,84 p. 100)

Le fer fondu contenait :

Silicium.....	0,067	p. 100
Manganèse.....	0,360	—
Phosphore.....	0,019	—
Carbone.....	0,231	—

Dans des expériences effectuées dans un four MARTIN de 5 tonnes avec addition basique, on a fondu deux charges composées de 60 parties de fonte, de 30 parties de grenailles d'acier et de 3 parties de spiegel, et une troisième charge formée de 70 parties de fonte, de 30 parties de grenailles d'acier et de 4 parties de spiegel. Lorsque la masse fut entrée en fusion, on prit toutes les demi-heures un échantillon de métal et un échantillon de scorie; en outre, on essaya un échantillon de scorie, A, après la fusion du 1/3 de la charge et un autre, B, après la fusion des 2/3.

MÉTAL	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	13	ACIER
Carbone ..	1,760	1,680	1,390	1,260	0,840	0,510	0,400	0,220	0,090	0,075	0,075	0,070	0,140
Silicium...	0,075	0,075	1,070	0,090	0,080	0,060	0,060	0,040	0,035	0,030	0,018	0,010	traces
Phosphore.	1,400	1,370	1,320	1,110	0,990	0,900	0,810	0,700	0,620	0,460	0,180	0,085	0,075
Manganèse.	0,100	0,100	0,115	0,090	0,100	0,080	0,090	0,075	0,085	0,100	0,125	0,120	0,370
Soufre.....	0,180	0,169	0,162	0,150	0,145	0,140	0,145	0,147	0,137	0,133	0,120	0,111	0,089

SCORIE	A	B	1	2	3	4	5	6	7	8	13
Acide silicique.....	14,40	»	23,60	»	»	»	»	»	»	»	17,40
Peroxyde de fer.....	6,81	0,40	0,73	3,80	0,77	0,90	2,60	2,60	1,60	1,17	1,64
Protoxyde de fer.....	44,20	21,50	8,07	6,75	7,28	6,21	6,35	7,38	4,77	5,31	4,53
Alumine.....	6,80	»	7,00	»	»	»	»	»	»	»	7,50
Protoxyde de manganèse.	2,04	»	8,15	»	»	»	»	»	»	»	4,60
Chaux.....	14,00	»	38,10	»	»	»	»	»	»	»	44,00
Magnésie.....	0,84	»	1,28	»	»	»	»	»	»	»	2,80
Acide phosphorique.....	10,00	»	12,45	»	»	»	»	»	»	»	15,75
Fer métallique.....	38,90	17,09	6,79	7,93	6,10	5,40	6,90	7,41	4,80	4,90	4,63

La séparation du fer des substances dont il s'agit ici dans le four à réverbère basique, dans le convertisseur basique et dans le four à puddler est représentée par les graphiques des figures 191 à 193. Les phénomènes qui se produisent dans le four basique ont, comme le montrent les lignes, la plus grande analogie avec ceux

du four à puddler. Les lignes du phosphore et du soufre marchent exactement de la même manière, et il n'y a de différence que dans la quantité des substances séparées.

Dans le procédé MARTIN-SIEMENS, il se sépare de 18 à 19 p. 100 de phosphore de plus que dans le four à puddler, tandis que, inversement, ce dernier oxyde 5 p. 100 du soufre de plus qu'un four à réverbère basique. Dans les deux fours, presque tout le silicium et le manganèse ont passé dans les scories et 40 p. 100 environ de phosphore ont été éliminés dans les deux premières heures. Les lignes qui indiquent l'oxydation dans le convertisseur basique prennent une tout autre allure que celles du four basique, bien que les résultats

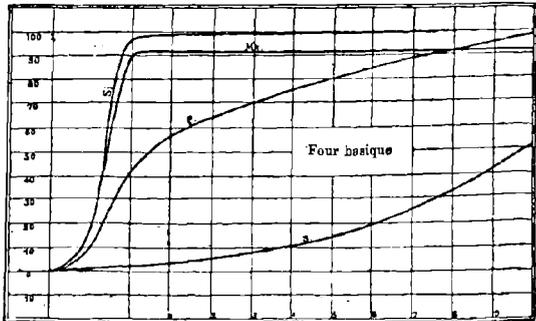


Fig. 191. — Graphique d'une opération au four Martin basique.

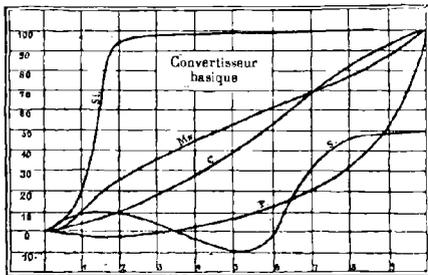


Fig. 192. — Graphique d'une opération au Bessemer basique.

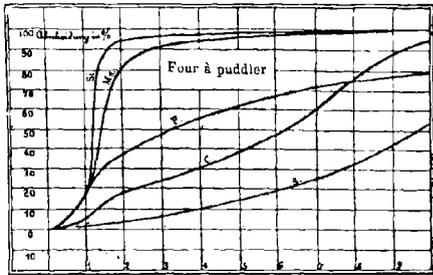


Fig. 193. — Graphique d'une opération au four à puddler.

obtenus par l'oxydation soient les mêmes. Seule, la ligne du silicium est semblable à celle des autres procédés. La séparation du carbone dans le four basique est si irrégulière, qu'elle ne pourrait pas être représentée par une ligne.

VI. PROCÉDÉ BESSEMER

La méthode de préparation de l'acier imaginée en 1856 par J. BESSEMER, de Sheffield, ou l'*affinage de la fonte par l'air*, consiste à injecter de l'air comprimé dans la fonte en fusion; il se produit ainsi, sans addition d'un combustible particulier, par suite de la combustion du silicium, du manganèse et d'une petite quantité de fer, une température suffisamment élevée sans que l'opération subisse aucune interruption dans sa marche et il se forme du silicate de fer, qui absorbe l'oxyde de fer et qui de même que dans les autres procédés d'affinage exerce une action oxydante sur le carbone et les autres substances étrangères. Le *phosphore* n'est éliminé que dans le *procédé basique*, le *soufre* seulement en très petite quantité, le *cuivre*, le *nickel* et le *cobalt* ne le sont pas du tout. L'oxydation est poussée assez loin pour

qu'il se forme du *fer ductile* ou fer fondu, et l'on transforme ensuite celui-ci en acier par addition de fonte pure riche en carbone et manganésifère (fonte miroitante, spiegel, ferromanganèse) ou bien on n'élimine que la quantité de carbone suffisante pour obtenir de l'acier. Tandis que dans le procédé BESSEMER des charges de fonte de 15 tonnes n'exigent pour leur conversion que 10 à 20 minutes, il faut pour le travail de la même quantité de fonte environ 4 semaines avec l'affinage au petit foyer, 4 jours avec le puddlage.

Procédé Bessemer acide. — L'appareil (le *convertisseur*) est un vase de tôle en forme de poire (fig. 194), pourvu intérieurement d'un revêtement réfractaire (grès ou quartz moulu, sable siliceux, mélangés avec de l'argile réfractaire); il est suspendu sur deux tourillons horizontaux, autour desquels on peut le faire pivoter.

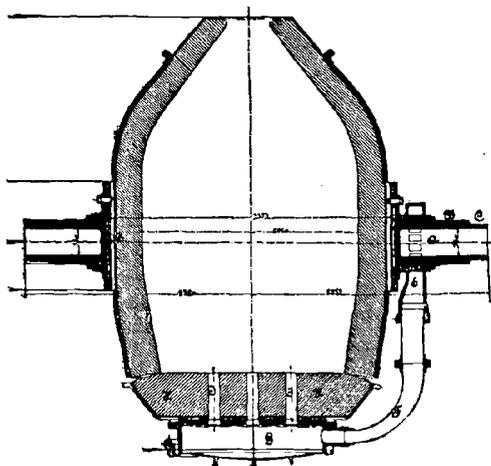


Fig. 194. — Convertisseur Bessemer.

Un convertisseur destiné à recevoir une charge de 15 à 18 tonnes a, par exemple, un diamètre intérieur de 2,62 m., une hauteur intérieure de 4,44 m. et un diamètre extérieur de 3,353 m. Le tourillon creux *a* qui amène le vent est fixé au moyen de vis à l'anneau moyen entourant le convertisseur. *B* est le tourillon sur lequel se meut le convertisseur, et *C* est relié à la conduite du vent au moyen d'un presse-étoupes. De l'intérieur du tourillon, le vent pénètre par un certain nombre d'ouvertures rectangulaires *D*, dans le canal annulaire *E*, auquel se rattache le tuyau en tôle *E*, qui vient s'ouvrir dans la boîte à vent *G*, fixée sous le

fond *H*. De là l'air pénètre dans le convertisseur par 21 tuyères *J* de 146 mm. de diamètre extérieur, munies chacune de 10 canaux avec 12,7 mm. de diamètre intérieur. Il y a souvent un plus grand nombre de tuyères.

Pour mettre l'appareil en activité, on procède de la manière suivante :

Le convertisseur étant convenablement chauffé et incliné sous un angle d'un peu plus de 90° (comme l'indiquent les lignes ponctuées de la figure 195), on y fait couler par son col 5 à 15 tonnes de fer brut sortant du haut fourneau ou fondu dans le four à réverbère *F* ou dans un cubilot, de façon qu'il ne pénètre pas dans les orifices des tuyères et ne bouche pas celle-ci. L'appareil est ensuite redressé et on y fait arriver le vent, qui doit avoir une pression assez forte (1,4 à 1,8 atmosphère), pour offrir une résistance suffisante à la fonte pénétrant dans les orifices des tuyères et se disséminer dans toute la masse liquide. Dans cette première période (*période de finage* ou *de scorification*), le silicium, le manganèse et une partie du fer s'oxydent en produisant une température supérieure à celle du point de fusion du fer ductile, il se forme une scorie composée de silicate de protoxyde de fer et de protoxyde de manganèse, et le graphite se transforme en carbone combiné chimiquement, sans qu'il s'en brûle de grandes quantités. On se rend compte de la marche de l'opération

surtout en observant l'aspect de la flamme, qui de l'orifice B du convertisseur se rend dans la cheminée CD ; les étincelles et les matières qui s'échappent de l'appareil doivent aussi être observées avec soin ; l'examen de la flamme au spectroscope et l'aspect des échantillons prélevés sur la masse donnent aussi de précieuses indications. Pendant les quatre premières minutes environ, on n'aperçoit pas de flamme ; dans les deux minutes suivantes, on voit une petite flamme pointue, et au bout de six à huit minutes, une flamme mobile accompagnée d'explosions, tandis que, à ces différents moments, le spectroscope montre d'abord un spectre continu peu intense

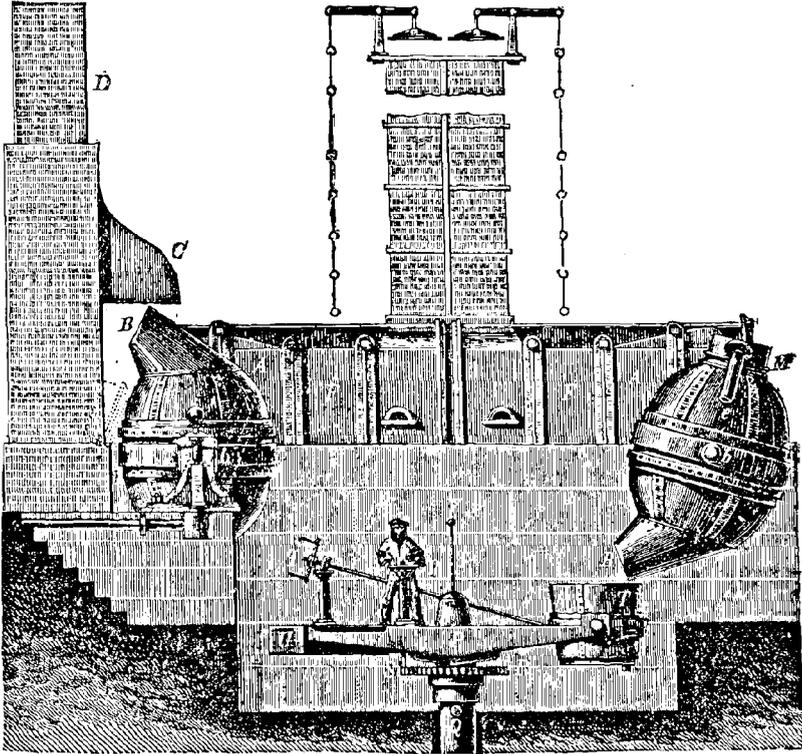


Fig. 195. — Atelier Bessemer.

produit par des étincelles de métal incandescent, puis un spectre clair avec des éclairs de raies du sodium, et enfin un spectre clair avec raies du sodium persistantes, des raies du lithium rouges et les deux raies du potassium.

Avec les explosions commence la deuxième période (*période d'éruption ou de bouillonnement*), dans laquelle le carbone est brûlé par la combinaison de protoxyde et de peroxyde de fer, qui se trouve maintenant en grande quantité ; par suite de la vivacité et de l'abondance avec laquelle il se forme de l'oxyde de carbone, la masse s'élève (bouillonne) et des particules de scories et de fer sont projetées violemment par le col du convertisseur. La flamme devient claire et épaisse, puis elle diminue d'épaisseur inférieurement, tout en restant claire, et au spectrocope on aperçoit,

outre les lignes mentionnées précédemment, les lignes claires de l'oxyde de carbone dans le rouge, le vert et le bleu, puis ces lignes deviennent plus évidentes dans le vert. Quatorze minutes environ après le commencement de l'opération, cette période est terminée; dans la troisième période qui suit (*période d'affinage*), le bain métallifère est devenu plus tranquille, les éruptions ont cessé et avec le carbone qui reste encore il se brûle beaucoup de fer, ce que l'on reconnaît à une vive éruption d'étincelles; en même temps, la flamme devient moins claire et plus petite. Lorsque celle-ci a disparu et que les raies vertes de l'oxyde de carbone sont transformées en un spectre continu, le carbone est brûlé au bout de dix-huit ou vingt minutes environ, et la masse contient du fer oxydé. A la fin de la troisième période, le fer se trouve à l'état décarburé (à l'état de fer ductile). Si on veut préparer de l'acier, on fait suivre la troisième période d'une quatrième (la *période de carburation*). Dans ce but, on incline le convertisseur après avoir arrêté le vent et par son col on y introduit à l'état liquide du *spiegel* (riche en manganèse) ou du *ferromanganèse* en quantité convenable pour obtenir de l'acier avec une proportion déterminée de carbone. On redresse ensuite le convertisseur et on laisse les masses se mêler d'elles-mêmes, ou bien on y fait encore passer un courant d'air, afin que le mélange se fasse mieux. Il se produit alors un vif bouillonnement, qui fait quelquefois déborder la masse écumante et en même temps on voit apparaître une flamme bleue, due à la combustion du carbone des matières ajoutées. Lorsque le bain est redevenu tranquille, on renverse le convertisseur et on fait écouler l'acier dans la poche T (fig. 195), d'où on le verse dans les moules, à l'aide de la grue hydraulique P. Au moyen de *p* et des roues S et R, la grue peut être tournée sur son pivot; à l'aide de *qr*, on peut incliner la poche T. La cloison en tôle V sert à protéger les ouvriers et le contrepoids U à maintenir la plaque R en équilibre.

Les usines à acier d'Amérique travaillent avec une faible teneur en silicium. Le tableau suivant montre la marche d'une chauffe à South Chicago et la composition de la scorie correspondante.

	MÉTAL					SCORIE								
	C	Si	S	P	Mn	SiO ²	Al ² O ³	Fe ² O ³	FeO	MnO	CaO	MgO	P	S
Fonte.....	3,10	0,98	0,06	0,101	0,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2 min. 0 sec.	2,94	0,63	0,06	0,104	0,09	42,40	5,63	4,31	40,29	6,54	1,22	0,36	0,008	0,009
3 " 20 "	2,71	0,33	0,06	0,106	0,04	50,26	5,13	0,96	34,24	7,90	0,91	0,34	0,008	0,009
6 " 3 "	1,72	0,03	0,06	0,106	0,03	62,54	4,06	1,93	21,26	8,79	0,88	0,34	0,010	0,014
8 " 8 "	0,53	0,03	0,06	0,107	0,01	63,59	3,01	2,63	21,39	8,88	0,90	0,36	0,014	0,008
9 " 10 "	0,04	0,02	0,06	0,108	0,01	62,20	2,76	2,90	17,44	13,72	0,87	0,29	0,010	0,011
Spiegel.....	4,64	0,35	0,06	0,139	14,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Acier.....	0,45	0,04	0,06	0,109	1,15	—	—	—	—	—	—	—	—	—

La figure 196 représente le graphique de ces processus; pour la comparaison, nous donnons dans la figure 197 le type *anglais* avec basse température initiale et teneur élevée en silicium, dans la figure 198 le type *allemand* avec température initiale et teneur en silicium élevées et dans la figure 199 le type *suédois* avec faible teneur en silicium et température initiale élevée.

Comme c'était à prévoir, les faibles quantités du silicium et du manganèse présents ne peuvent pas empêcher la rapide oxydation du carbone, malgré le faible degré de la température initiale. La haute température initiale des types allemand et suédois fait que la combustion du carbone se produit immédiatement; au contraire, dans le type anglais, par suite de la haute température et de la teneur élevée en silicium, la

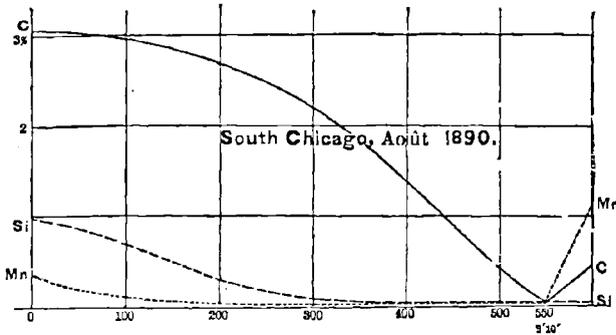


Fig. 196. — Graphique d'une opération au convertisseur acide; type américain.

teneur en carbone augmente au début. THOLANDER a attiré l'attention sur la présence de l'azote dans le fer Bessemer.

DAHLEMS a suivi analytiquement le procédé Bessemer dans quatre usines suédoises; ses observations sont consignées dans le tableau de la page 280.

L'affinage Bessemer dans les petits convertisseurs de 300 à 600 kg. de capacité

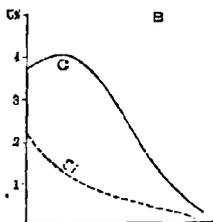


Fig. 197. — Graphique d'une opération au convertisseur acide; type anglais.

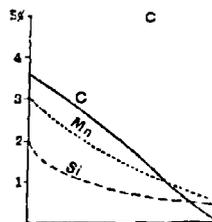


Fig. 198. — Graphique d'une opération au convertisseur acide; type allemand.

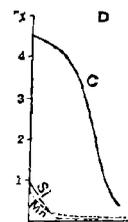


Fig. 199. — Graphique d'une opération au convertisseur acide; type suédois.

ne s'est que peu répandu en Allemagne. Dans quelques usines de France et d'Italie on se sert quelquefois de petits appareils pour la fabrication des moulages.

Procédé Bessemer basique. — L'impossibilité de traiter dans le Bessemer acide les fontes impures, les fontes phosphoreuses, a conduit à la découverte du procédé basique, imaginé en 1878 par THOMAS et GILCHRIST. Dans ce procédé (*procédé THOMAS et GILCHRIST*), le convertisseur est garni avec des briquettes pressées faites avec de la dolomite fortement calcinée et du goudron anhydre; le fond, qui peut être changé, est damé avec la même matière autour de chevilles en bois ou en fer correspondant aux tuyères. Ce fond supporte 23 à 40 chauffes, le garnissage des parois 150 à 200. Dans le convertisseur préalablement chauffé, on ajoute de la chaux vive, environ 10 p. 100 du poids de la fonte à traiter, on laisse couler celle-ci et on souffle.

	LANGSHYTTAN	NYKROPPA	BANGBRO	WESTANFORS
FONTE				
Carbone.....	3,94	4,35	4,00	4,22
Silicium.....	1,14	0,88	1,02	1,06
Manganèse.....	0,64	1,15	1,83	5,12
MÉTAL				
1 ^{er} échantillon. Temps :	2 min. 15 sec.	2 min. 30 sec.	3 min.	4 min. 15 sec.
Carbone.....	4,02	4,01	4,03	4,02
Silicium.....	0,04	0,10	0,03	0,43
Manganèse.....	0,12	0,15	0,22	3,26
2 ^e échantillon. Temps :	4 min. 30 sec.	5 min. 30 sec.	4 min. 45 sec.	8 min. 35 sec.
Carbone.....	1,10	1,00	0,90	1,30
Silicium.....	0,03	0,05	0,83	0,12
Manganèse.....	0,12	1,15	0,12	0,85
3 ^e échantillon. Temps :	5 min. 30 sec.	6 min. 30 sec.	5 min. 45 sec.	9 min. 20 sec.
Carbone.....	0,05	0,08	0,10	0,55
Silicium.....	0,01	0,04	0,03	0,07
Manganèse.....	0,06	0,08	0,09	0,43
SCORIE				
I				
Peroxyde de fer.....	34,72	13,50	14,20	4,20
Sesquioxyde de mang.	13,95	29,76	26,31	46,38
Magnésie.....	0,24	0,23	0,22	0,54
Chaux.....	2,60	0,42	0,62	1,26
Alumine.....	0,78	2,28	2,86	3,08
Acide silicique.....	48,76	53,26	55,26	45,87
II				
Peroxyde de fer.....	21,08	9,34	18,52	6,24
Sesquioxyde de mang.	13,48	23,70	31,01	52,26
Magnésie.....	0,30	0,28	0,14	0,29
Chaux.....	3,25	0,60	0,38	0,70
Alumine.....	0,98	3,90	2,70	2,49
Acide silicique.....	59,82	62,34	47,20	39,07
III				
Peroxyde de fer.....	35,82	30,60	31,19	9,45
Sesquioxyde de mang.	12,29	21,39	25,43	48,92
Magnésie.....	0,21	0,21	0,11	0,46
Chaux.....	2,35	0,38	0,32	1,00
Alumine.....	0,72	2,14	2,24	2,94
Acide silicique.....	48,48	43,54	40,50	37,63

La fonte fournie par le haut fourneau n'est pas homogène. C'est pour cela que depuis quelque temps déjà le produit sortant du haut fourneau est recueilli dans un récipient particulier, dit *mélangeur de fontes* (fig. 200), duquel il est ensuite déversé dans le convertisseur. Dans le mélangeur, dont la capacité s'élève à 100-150 tonnes et où la fonte séjourne pendant 20 minutes, il se sépare du soufre sous forme de sulfure de manganèse.

La fonte pour le procédé basique doit offrir la composition suivante :

Phosphore.....	1,90 à 2,70 p. 100
Manganèse.....	1,10 à 2,00 —
Silicium.....	0,20 à 0,50 —
Carbone.....	3,20 à 3,60 —
	<hr/>
	6,40 à 8,80 p. 100

La teneur en silicium ne doit pas dépasser 0,50 p. 100.

FINKENER (1884) a montré que c'est la teneur en silicium et en manganèse qui diminue d'abord, puis que c'est ensuite celle en carbone et enfin celle en phosphore et en manganèse, si ce dernier n'a pas déjà disparu avec le silicium. L'élimination de ces substances est le résultat de leur oxydation et de la propriété que possèdent les produits d'oxydation de se séparer du fer liquide, ce qui toutefois ne peut avoir lieu que si les substances qui se séparent ne se décomposent pas réciproquement dans les conditions où elles se trouvent. D'un autre côté, des expériences ont montré que le carbone se dégage surtout à l'état d'oxyde de carbone, avec une teneur seulement très faible en acide

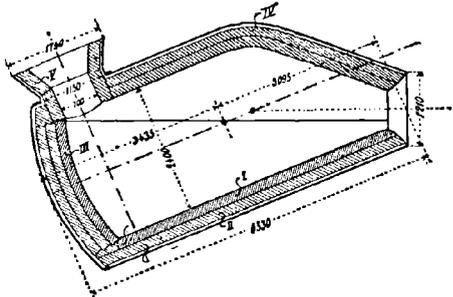


Fig. 200. — Mélangeur de fontes.

carbonique, qui est proportionnée de telle sorte que la quantité d'oxygène cédée au fer par l'acide carbonique est compensée par la quantité de carbone cédée au fer par l'oxyde de carbone. Cette proportion entre l'oxyde de carbone et l'acide carbonique peut se modifier avec la température et la qualité du fer exposé à l'action du mélange gazeux ; mais l'acide carbonique ne disparaîtra tout à fait que lorsque le fer sera très riche en carbone. Le phosphore s'oxyde en se transformant en acide phosphorique et en même temps une quantité de fer suffisante pour qu'il se produise du phosphate de protoxyde de fer contenant 3 atomes de fer pour 1 molécule d'acide phosphorique. Une combinaison de l'acide phosphorique avec une teneur en fer plus faible ne peut pas se séparer du fer liquide, parce qu'elle serait décomposée par ce dernier. Le silicium est transformé en acide silicique, qui, comme l'acide phosphorique, passe dans la scorie à l'état de combinaison oxydulée et renferme pour 1 molécule d'acide silicique 1 atome de fer ou de manganèse. L'oxygène en pénétrant dans la masse liquide brûle d'abord tous les éléments avec lesquels il se trouve en contact, et d'autant plus rapidement que la température est plus élevée ; mais parmi les combinaisons produites, il ne peut rester non décomposées que celles qui sont stables au milieu de la masse liquide. Tant qu'il y a du silicium, la teneur en carbone ne diminue pas ; l'oxyde de carbone qui prend naissance sera décomposé avec formation de silicate et de carbure métallique. Le silicium de fer agit comme réducteur, de telle sorte qu'une partie du fer du silicate normal de protoxyde de fer est réduite à l'état métallique. Le phosphate plus facilement réductible ne peut pas subsister : il se décompose avec le silicium métallique en silicate et en phosphure métallique ; le phosphore ne diminue pas tant qu'il y a du silicium. Le fer est préservé de l'oxydation par le manganèse, comme l'est le phosphore par le silicium ; le principal produit de l'oxydation est au début du bisilicate de protoxyde de manganèse.

Après l'élimination du silicium il peut se dégager de l'oxyde de carbone avec une certaine teneur en acide carbonique, qui augmentera un peu avec la diminution du carbone dans le fer. Il ne se forme pas encore de fortes proportions de phosphate de protoxyde de manganèse et de protoxyde de fer; la quantité en est cependant déjà nettement appréciable; ce qui se forme est en majeure partie réduit par le carbure de fer encore présent. Cette réduction ne peut être attribuée qu'au mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, en admettant que le pouvoir réducteur du mélange gazeux augmente avec l'élévation de la température dans une plus grande proportion que celui du carbure de fer. En outre, la faible teneur en phosphore du fer métal-

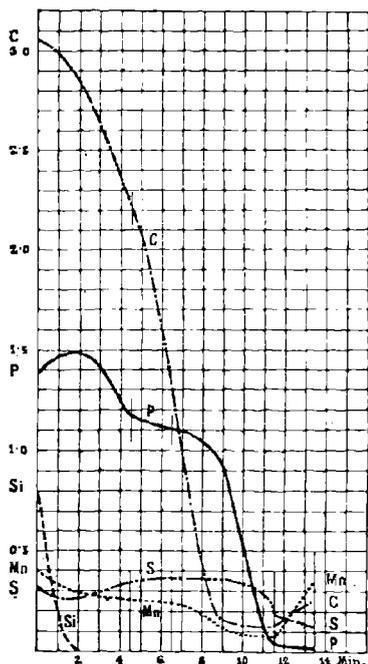


Fig. 201. — Graphique de la marche d'une opération au convertisseur basique; métal.

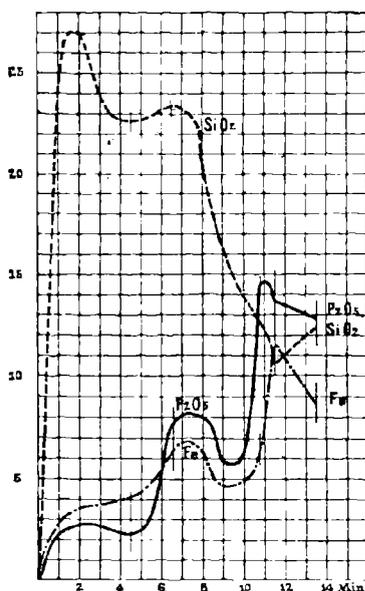


Fig. 202. — Graphique de la marche d'une opération au convertisseur basique; scorie.

lique retiré des différentes espèces de scories est contraire à cette hypothèse que l'oxyde de carbone exercerait une action réductrice sur le phosphate de protoxyde de fer. Si le carbure de fer est l'agent réducteur, le phosphore de fer qui prend naissance se trouve immédiatement en contact avec du fer et il n'y a aucune raison pour qu'il se forme du fer riche en phosphore. Lorsque le carbone a disparu, le phosphate de fer se sépare. Le sulfure de fer reste aussi indécomposé après la déphosphoration. Après l'addition du spiegel, la teneur en phosphore du fer augmente par suite de la réduction du phosphate de protoxyde de fer par le carbure de fer. La figure 201 montre ces transformations pour le fer et la figure 202 pour la scorie dans une expérience faite à Hørde (voy. p. 274).

D'après HILGENSTOCK (1886), c'est le phosphate de chaux tétrabasique, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, qui, dans le procédé basique, joue le rôle principal. Avec une fonte arrivant dans le

convertisseur avec 3 p. 100 de phosphore, 1 p. 100 de manganèse, 0,15 p. 100 de silicium, 2,7 p. 100 de carbone et 0,15 p. 100 de soufre, le silicium est très promptement éliminé, la combustion du carbone commence et avec elle l'oxydation du manganèse, ainsi que du phosphore, de sorte qu'après la décarburation du bain, celui-ci contient encore 0,01 p. 100 de silicium, 0,10 à 0,15 p. 100 de carbone, 0,2 à 0,3 p. 100 de manganèse, 1,5 à 2 p. 100 de phosphore et 0,10 à 0,12 p. 100 de soufre. Après la période de déphosphoration, qui maintenant commence et pendant laquelle il sera généralement nécessaire de refroidir le métal, le bain renferme 0,008 à 0,01 p. 100 de silicium, 0,06 à 0,14 p. 100 de carbone, 0,07 à 0,25 p. 100 de soufre, et en outre 0,3 p. 100 d'oxygène.

Après la réduction du bain par le ferromanganèse, l'acier, qui est alors fini, contient : 0,008 à 0,01 p. 100 de silicium, 0,10 à 0,20 p. 100 de carbone, 0,35 à 0,45 p. 100 de manganèse, 0,06 à 0,09 p. 100 de phosphore et 0,04 à 0,06 p. 100 de soufre.

La *thermochimie du procédé Bessemer* est encore un peu incertaine.

Le procédé de SCHEIBLER avec deux scories n'a été que peu appliqué.

Scories du procédé Thomas. — Le procédé basique fournit annuellement environ 1 million de tonnes de scories avec 30 à 37 p. 100 de phosphate de chaux; l'utilisation de ces résidus offre donc pour l'agriculture une grande importance. Dans les premiers temps, on les soumettait à des traitements très variés; maintenant, on se contente de les pulvériser aussi finement que possible, parce qu'on a découvert que dans cet état les scories étaient déjà solubles dans le sol (voy. Engrais).

Recarburation du fer déphosphoré avec du charbon solide. — Cette opération est surtout importante pour le fer basique. Les agents de carburation les plus convenables sont le charbon de bois et le coke, ou un mélange de chaux et de coke en poudre. Environ 85 p. 100 du charbon ajouté sont absorbés par l'acier, le reste est projeté ou brûlé, de sorte que lorsque tout l'acier est coulé, tout le coke est aussi consommé. Dans la pratique, le coke est déjà consommé avant que tout l'acier ait été versé sur le filtre. Le reste de l'acier est alors versé directement dans la poche de coulée. Le dispositif de carburation du fer fondu du PHOENIX (fig. 203) se compose d'un récipient infundibuliforme A en tôle de fer, qui sert pour recevoir le coke, et de la poche de carburation B. Celle-ci consiste en un vase en fer pourvu d'un garnissage et dont le fond est perforé. Pour effectuer la carburation, on charge le récipient avec une quantité de coke correspondant au degré de carburation désiré. De la poche collectrice C, qui se trouve au-dessus de la poche de carburation, on fait ensuite écouler dans celle-ci du fer liquide en

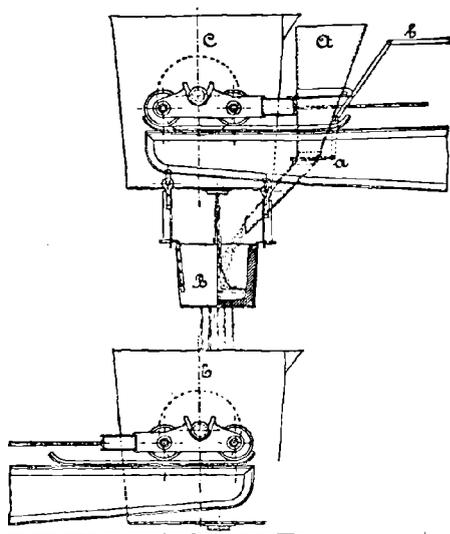


Fig. 203. — Appareil pour la recarburation du fer.

quantité suffisante pour former sur le fond de la poche une couche de métal de 40 cm. environ de hauteur, puis on ouvre le registre *a* à l'aide du levier *b* et on laisse arriver peu à peu la poudre de coke sur le fer qui continue à couler dans la poche de carburation. Le fer carburé passe à travers le fond perforé dans la poche de coulée E qui se trouve au-dessous de B, et à l'aide de laquelle il est comme à l'ordinaire moulé en lingots. Du ferromanganèse mélangé avec de la chaux et du charbon produit en même temps la désulfuration.

Contrôle chimique de l'opération Thomas. — Pour que le procédé basique pût se répandre dans les usines des différents pays, il était important que son contrôle chimique pût être effectué à l'aide de méthodes rapides. Actuellement il n'y a pas une seule usine travaillant par le procédé THOMAS dans laquelle toutes les matières premières ne soient pas analysées avant leur emploi et qui n'expédie ses produits finis avant d'en connaître les éléments chimiques. Cela exige un nombre considérable d'analyses dans le laboratoire, dont on ne peut venir à bout qu'à l'aide d'un personnel nombreux, une installation convenable et de bonnes méthodes rapides. Ainsi, dans le laboratoire d'une grande usine appliquant le procédé THOMAS, il a été analysé, du 1^{er} juillet 1890 au 1^{er} janvier 1897, par trois chimistes et six aides, avec le concours de sept ouvriers pour la prise des échantillons, la division de ceux-ci, etc., 59 076 échantillons, la production s'étant élevée pendant ce temps à 133 000 tonnes (8 251 charges). Cela correspond à une moyenne de 400 analyses par jour, parmi lesquelles il y avait 170 dosages de manganèse, 70 de soufre, 90 de phosphore et 70 de carbone, d'acide phosphorique, de cendre, etc. Il est évident que, pour qu'il soit possible d'arriver à un pareil résultat, il faut d'abord que dans le laboratoire, abstraction faite de l'espace nécessaire, les appareils soient rangés en batterie pour chaque corps en particulier et que relativement aux vases, aux balances, etc., il règne le plus grand ordre; en outre, les dispositifs nécessaires pour la préparation des échantillons doivent être actionnés mécaniquement. Dans le laboratoire mentionné, il existe à cet effet une locomobile spéciale pour les appareils à évaporation et pour le fonctionnement des appareils diviseurs. Mais avant toutes choses, les méthodes d'analyse doivent subir des simplifications, qui permettent d'obtenir des résultats suffisamment exacts en un temps beaucoup plus court et avec moins de travail qu'autrefois. Le phosphore, le soufre, l'acide phosphorique, le carbone, etc., sont dosés par les liqueurs titrées, et alors il arrive que, par exemple, dans le laboratoire indiqué les 400 dosages dont il a été question plus haut sont tous achevés en un jour dans les espaces de temps suivants, comptés chacun du moment où l'échantillon est apporté dans le laboratoire à celui où le résultat numérique est donné : manganèse dans la fonte, 4 heures 1/2, dans l'acier, 3 heures; soufre dans la fonte, 12 heures, dans l'acier, 10 heures; phosphore dans la fonte, 5 heures, dans l'acier, 4 heures; carbone dans la fonte, 6 heures, dans l'acier, 45 minutes; silicium, 20 heures; acide phosphorique, 3 heures; cendre, 5 heures, etc. Il suit de là qu'aucune matière ne sort de l'usine sans que sa composition chimique soit connue. Si l'on veut avoir rapidement pour un cas spécial une des analyses précitées, il faut terminer un dosage de manganèse dans l'acier en 20 minutes, du soufre en 2 heures, du phosphore en 30 minutes, du carbone en 30 minutes, du silicium en 30 minutes et de l'acide phosphorique en 1 heure. Il faut encore ajouter 10 000 essais de la résistance des produits obtenus.

VII. ACIER

L'acier se distingue du fer brut et du fer ductile par sa teneur en carbone, de la fonte parce qu'il peut se souder à lui-même, du fer ductile par sa fusibilité et des deux par la propriété qu'il possède de pouvoir être durci par la trempe. En ce qui concerne la teneur en carbone, il tient le milieu entre la fonte et le fer ductile.

L'acier autrefois préparé *directement* avec les minerais était appelé *acier à loupe* (*acier de massiau*), s'il avait été obtenu dans les foyers par fusion des minerais, et lorsqu'il avait été préparé dans des fourneaux bas (fourneaux bleus, fourneaux à loupes) on lui donnait le nom d'*acier soufflé*. L'acier *indien*, ou *wootz*, est encore aujourd'hui fabriqué directement avec des minerais.

Acier d'affinage. — L'acier d'affinage est obtenu par décarburation partielle de la fonte au moyen des procédés BESSEMER (p. 273) et MARTIN-SIEMENS (p. 269); on en prépare aussi, mais seulement de petites quantités, par puddlage (p. 264) sous le nom d'*acier d'affinage au four à réverbère* ou d'*acier puddlé*, et par affinage au bas-foyer (p. 263); ce dernier procédé, qui donne l'*acier brut* ou *acier naturel*, est encore en usage en Thuringe, dans le pays de Siegen et en Styrie.

Acier de carburation. — L'*acier de carburation* (*acier de cémentation*, *acier fondu*), qui est la deuxième espèce importante, est préparé par chauffage au rouge du fer ductile avec des matières carbonifères, qui fréquemment renferment en même temps de l'azote. Les barres de fer sont rangées par lits avec la substance carbonifère en poudre (poudre de ciment) dans des caisses en briques réfractaires, qui peuvent être hermétiquement closes. Deux de ces caisses sont placées dans un four, qui est chauffé à la houille, rarement au bois, et maintenu au rouge pendant 1 à 3 semaines, après quoi on le laisse refroidir et on retire les barres transformées en acier. Un four contient environ 15 tonnes de fer. Il pénètre ainsi par migration moléculaire jusqu'à 5 p. 100 de carbone sans fusion du fer, mais l'action des gaz est complètement nulle.

D'après ARNOLD (1898), la diffusion du carbone, dans l'opération de la cémentation comprend deux variétés distinctes d'*interpénétration* (c'est ainsi qu'ARNOLD désigne le phénomène de la diffusion du carbone à travers la masse d'acier) : L'interpénétration de la substance correspondant à la formule Fe^{24}C et du fer pur, et l'interpénétration du carbure normal Fe^3C et du sous-carbure Fe^{24}C . — L'interpénétration de Fe^{24}C et du fer pur est plus rapide et se produit à plus basse température que celle de Fe^{24}C et Fe^3C . L'interpénétration de Fe^{24}C et Fe commence à environ 750° et coïncide avec le dégagement de gaz, lorsqu'on fait le vide au-dessus de la masse de fer. L'interpénétration de Fe^3C et Fe^{24}C ne peut pas commencer avant que l'on ait atteint la température de 950°. Ces résultats semblent indiquer qu'il est possible de cémenter le fer jusqu'au point de saturation (environ 0,9 p. 100 de carbone) à une température de 800°, mais qu'il est impossible d'obtenir des barres sursaturées d'un numéro plus élevé, avant que la température des caisses ait atteint 950°, comme c'est le cas dans la pratique.

Acier corroyé. — L'acier d'affinage, de même que l'acier cémenté n'étant pas parfaitement homogènes, ne peuvent pas, pour cette raison, être immédiatement mis en œuvre; ils doivent auparavant être rendus homogènes par le *corroyage* ou *raffi-*

nage. Le corroyage s'effectue de la manière suivante : on étire l'acier brut en barres minces et plates, on chauffe celles-ci au rouge, puis on les plonge dans l'eau froide ; on réunit plusieurs de ces barres en un faisceau (en une trousse), on chauffe celui-ci au blanc et l'on allonge de nouveau les barres sous le marteau ou entre les cylindres d'un laminoir. L'acier corroyé porte le nom d'*acier à ciseaux*, parce qu'il est employé pour la fabrication des ciseaux à tondre les brebis et les draps. Le corroyage convient mieux pour l'acier de forge que pour l'acier cémenté, pour le raffinage duquel la refonte est préférable.

Acier fondu. — L'*acier fondu*, dont l'industrie moderne a tiré un parti si important pour la fabrication d'une foule d'objets : canons, cloches, bandages de roues de locomotives et de wagons, essieux et autres parties de locomotives, ancres, canons de fusil, tiges de pompe et outils, se prépare en refondant de l'acier d'affinage (acier de forge ou acier puddlé), de l'acier MARTIN, de l'acier BESSEMER ou de l'acier cémenté. En ayant soin de choisir convenablement la matière à fondre, on peut obtenir un acier fondu ayant les propriétés désirées.

La *fusion de l'acier* a lieu dans des creusets en terre réfractaire chauffés avec du coke dans un four à tirage naturel ou avec de la houille brûlant avec flamme dans un four à réverbère comme un four de verrerie, ou enfin dans un four SIEMENS avec chauffage au gaz et récupérateurs.

L'acier fondu est coulé sous forme de barres dans des moules en fer. Après le refroidissement, les barres d'acier sont de nouveau chauffées au rouge, puis allongées à l'aide du marteau ou du laminoir ; le métal ainsi préparé se nomme alors *acier fondu raffiné*.

En Allemagne, la fabrication de l'acier fondu s'est surtout concentrée dans le bassin houiller de la Rhur, et la fabrique la plus importante de cette contrée et même du monde entier est celle de FR. KRUPP, à Essen, dans laquelle l'acier puddlé est la principale matière soumise à la fusion.

Pour *souder l'acier fondu*, on se sert d'un mélange de borax, de sel ammoniac et prussiate jaune de potasse. On peut également avoir recours au procédé indiqué par GOLDSCHMIDT (voy. Aluminium). — Le *soudage électrique* est fréquemment employé depuis quelque temps.

On se sert aussi de l'électricité pour la fusion de l'acier.

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

Les blocs d'acier coulé présentent des *phénomènes de liquation* qui méritent d'être signalés ; un lingot d'acier offrait, par exemple, inférieurement et supérieurement, la composition suivante :

	Partie supérieure.	Partie inférieure.
Fer.....	98,304	99,038
Carbone.....	0,760	0,350
Silicium.....	traces	traces
Soufre.....	0,187	0,044
Phosphore.....	0,191	0,044
Manganèse.....	0,558	0,514
	100,000	99,990

Les lingots de fer et d'acier fondus renferment souvent des cavités; la couche extérieure notamment présente de nombreuses bulles *a* (fig. 204). Les bulles disséminées dans l'intérieur se produisent pendant le refroidissement; elles présentent la forme de poires avec la pointe tournée en dehors et forment la série *b*; tandis que les cavités *c* qui occupent le centre du lingot vont en diminuant de haut en bas: *a* et *b* sont le résultat de la séparation des bulles *c* dissoutes dans le métal liquide, par suite de la condensation du fer lors de son passage à l'état solide. On a employé, avec plus ou moins de succès, pour empêcher la formation des gaz, le manganèse, le silicium, l'aluminium et le magnésium.



Fig. 204. — Section verticale d'un lingot d'acier fondu.

Trempe en paquet. — Il est souvent suffisant pour certains usages industriels de se servir de fer mou converti en acier seulement à sa surface. On nomme cette opération la *trempe en paquet* (cémentation incomplète); elle s'effectue de la manière suivante: on nettoie la surface de l'objet avec de l'émeri, on l'enveloppe dans du ciment (voy. p. 285) et on le chauffe au rouge dans un fourneau à vent ordinaire, sans soufflerie. On transforme le fer en acier à la surface en le couvrant, lorsqu'il est rouge, avec de la poudre de prussiate jaune de potasse ou bien avec un mélange d'argile et de borax en poudre.

La *teneur en carbone* joue un rôle très important dans la *composition chimique de l'acier*; ainsi l'acier à outils contient généralement 0,9 à 1,1 p. 100 de carbone. Le tableau suivant montre que la dureté, la résistance et l'allongement dépendent du carbone:

N°		TREMPE	RÉSISTANCE kg. par mm ²	ALLONGEMENT p. 100	TENEUR EN CARBONE
1	Extra dur.	Particul. bonne.	80 à 105	9 à 5	0,65 à 0,80
2	Très dur.	Très bonne.	75 à 80	12 à 9	0,60 à 0,50
3	Dur.	Bonne.	70 à 75	15 à 12	0,50 à 0,45
4	"	Bonne.	65 à 70	18 à 15	0,45 à 0,35
5	Demi-dur.	Bonne.	60 à 65	20 à 18	0,35 à 0,30
6	Doux.	Peu accentuée.	15 à 60	22 à 20	0,30 à 0,25
7	"	Ne se trempent	50 à 55	24 à 22	0,25 à 0,20
8	Très doux.	pas.	45 à 50	26 à 24	0,20 à 0,15
9	Extra doux.	Se fissurent par	40 à 45	28 à 26	0,15 à 0,10
10	Extra-extra-doux.	la trempe.	35 à 40	32 à 28	0,10 à 0,05

États dans lesquels se trouve le carbone dans le fer. — Le carbone se trouve dans le fer en partie sous forme de Mn^3C , mais surtout à l'état de Fe^3C , probablement quelquefois aussi sous forme de FeC^4 et Fe^3C^2 , et dans l'acier également sous forme de diamant.

Le carbure de l'acier recuit est, d'après MYLIUS, une combinaison chimique définie de la composition Fe^3C , qui existe telle quelle dans la substance de l'acier et qui n'éprouve aucun changement lorsqu'on l'isole. L'individualité chimique du carbure est démontrée par la dissolution fractionnée de la substance, qui ne modifie pas sa composition. Le carbure Fe^3C est complètement soluble avec dégagement de gaz dans l'acide chlorhydrique chaud. Les résidus charbonneux proviennent d'impuretés. Les gaz dégagés par l'acide chlorhydrique se composent en majeure partie d'hydrogène; une analyse a donné, par exemple :

Hydrogène.....	92,3 p. 100
Hydrocarbures	6,3 —
Azote.....	1,4 —

Le carbure d'hydrogène vaporiforme se composait de termes de la série $C^{12}H^{2n-2}$ et avait à peu près la densité du pentane. Le carbure de fer n'est pas fusible sans décomposition et au rouge intense il se décompose en charbon et en fer contenant du carbone. Dans une expérience, le fer renfermait 4,6 p. 100 de carbone. WARREN a trouvé, lors de la dissolution électrolytique du fer, le carbure Fe^4C .

On distingue les formes de carbone suivantes :

1° *Carbone de trempe.* — Lorsqu'on dissout le fer dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendus, ce carbone se dégage sous forme d'un hydrocarbure gazeux très odorant; si l'on dissout le métal dans de l'acide azotique froid à 1,2 de densité, il se forme d'abord un résidu noir foncé, qui se redissout très rapidement si on agite la liqueur, tandis qu'au repos il faut quelques minutes pour que la dissolution soit complète; dans ces conditions, la dissolution n'est pas accompagnée d'un dégagement de gaz; enfin, lorsqu'on chauffe la liqueur à 100°, on voit le carbone se dégager peu à peu sous forme gazeuse et en même temps le liquide de couleur sombre devient beaucoup plus clair.

2° *Carbone du carbure ordinaire.* — Lorsqu'on chauffe le métal avec des acides concentrés, cette modification se dégage sous forme d'hydrocarbures. Si l'on dissout l'échantillon du métal dans de l'acide chlorhydrique ou azotique très concentrés, à la température ordinaire, il reste une masse grise ou brune (*carbure*), qui se compose de petits grains brillants comme de l'argent, s'enflammant après dessiccation à une température relativement basse.

3° *Le carbone de recuit graphitique* n'est dissous ni volatilisé par les acides bouillants, mais il reste sous forme de carbone presque pur. Il est noir, sans éclat et complètement amorphe et il peut, par calcination au contact de corps oxydants, ou même, d'après FORQUIGNON, dans un courant d'hydrogène sec, être complètement éliminé du fer.

4° *Le graphite* se comporte en présence des acides comme le carbone de recuit et il ne se distingue de ce dernier que par la cristallisation. On admet ordinairement que le graphite est attaqué par l'acide azotique bouillant; cependant, cela n'est pas exact; il est oxydé lentement, mais complètement, réaction qui est mise à profit

depuis longtemps pour le dosage du manganèse dans la fonte grise d'après la méthode au chlorate. Le carbone de recuit se comporte certainement aussi de la même manière.

Formes du fer et du carbone dans le fer ductile. — D'après Osmond, le *fer* et le *carbone* se rencontrent dans le fer *ductile* sous deux formes différentes. Le passage de l'une à l'autre forme est accompagné lors du chauffage du fer d'une absorption de chaleur, lors du refroidissement d'un dégagement de chaleur. Dans le fer chauffé au rouge, le carbone se trouve à l'état dissous; lors du refroidissement, il se produit une véritable union chimique avec le fer. Cette transformation s'accomplit à une température comprise entre 660 et 700° et se manifeste par le dégagement de chaleur qui se produit à cette température; elle apparaît naturellement avec le plus d'évidence dans l'*acier dur* et elle perd de sa netteté à mesure que la teneur en carbone diminue. Lors du refroidissement de la fonte blanche, il ne passe au contraire sous la forme de carbone chimiquement combiné qu'une quantité relativement faible du carbone dissous. Inversement, lorsqu'on chauffe du fer ductile froid, la combinaison de fer et de carbone se dédouble, le carbone se dissout dans le fer et une absorption de chaleur est la conséquence la plus immédiate de cette transformation. La température à laquelle s'accomplit le processus est de 30 à 40° plus élevée que celle à laquelle s'est produite pendant le refroidissement la transformation opposée. Lors du refroidissement subit d'acier incandescent par extinction dans de l'eau, le carbone reste sous la forme dissoute; lorsqu'on chauffe (qu'on recuit) un pareil acier refroidi rapidement, le carbone, dès que la température de 200° est atteinte, commence à repasser peu à peu dans la combinaison chimique avec le fer.

Les deux formes du *fer* sont distinguées sous le nom de fer α et de fer β ; le fer α domine dans le fer refroidi lentement; si on le chauffe, il se transforme en fer β , tandis que celui-ci, pendant le refroidissement du fer incandescent, reprend l'autre forme. La température, où lors du refroidissement cette transformation commence, est pour le fer précipité par voie galvanique d'environ 875°, et à 700° la transformation est terminée; mais cette température s'abaisse d'autant plus que le fer est plus riche en carbone, et dans l'acier avec 0,8 p. 100 environ de carbone elle coïncide exactement avec celle à laquelle la forme du carbone change. Lors de l'extinction de l'acier chauffé au rouge, la transformation de la forme du fer n'est pas moins empêchée que celle de la forme du carbone; l'acier trempé contient par conséquent non du fer α , mais du fer β , et c'est à ce fer β qu'il doit ses propriétés particulières. Le rôle du carbone lors de la trempé n'est par suite que médiat; sa présence dans le fer empêche, lors du refroidissement, le passage de la forme β à la forme α . C'est pour cela que dans le fer pauvre en carbone, cette transformation du fer β dur en la forme du fer α doux ne peut pas, lors d'un refroidissement très brusque, être tout à fait évitée, et inversement dans la fonte blanche très riche en carbone, la majeure partie du fer, lors d'un refroidissement lent, conserve la forme β , reste dure. — Lors du *recuit de l'acier trempé*, avec la forme du carbone se transforme aussi la forme du fer; mais il reste toujours une partie du fer β , jusqu'à ce que la température se soit élevée à 660°; c'est pour cela que sous l'influence du recuit la dureté diminue moins rapidement que la fragilité.

Les éléments dont on connaît le *mode d'action sur le fer* peuvent, d'après leur volume atomique, être rangés en deux séries :

I	Volumes atomiques.	II	Volumes atomiques.
Carbone.....	3,6	Chrome.....	7,7
Bore.....	4,1	Tungstène.....	9,6
Nickel.....	6,7	Silicium.....	11,2
Manganèse.....	6,9	Arsenic.....	13,2
Cuivre.....	7,1	Phosphore.....	13,5
		Soufre.....	15,7

Les éléments inscrits dans la première série, dont le volume atomique est plus petit que celui du fer (7,2), retardent, lors du refroidissement, la transformation du fer β en fer α et celle du carbone de trempe en carbure de fer. C'est pour cela que ces éléments ont de la tendance, les conditions étant d'ailleurs les mêmes, à augmenter la quantité du fer β dans le fer refroidi ou l'acier et par suite de cela à rendre le métal plus dur; ils sont dans le fait la cause de la trempe plus ou moins forte du fer. D'un autre côté, les éléments de la dernière série, dont le volume atomique est plus grand que celui du fer, tendent à amener le métal dans les conditions du fer pur; par suite de cela, ils produisent lors du chauffage, plus ou moins complètement la transformation du fer α en fer β et pendant le refroidissement ils activent la formation du *carbure de fer*. Par conséquent, à une haute température, ils retiennent le fer dans la forme α et lors du refroidissement ils empêchent le passage à la forme β ; ils sont donc théoriquement la cause de la *malleabilité* et de la mollesse du fer, tout comme le recuit. Des éléments étrangers à volume atomique peu élevé ont par conséquent la tendance à faire passer ou à maintenir le fer dans la forme moléculaire, sous laquelle il possède lui-même son volume atomique le plus petit. Les éléments à volume atomique élevé ont une action contraire. — Ces dernières indications ont trouvé des contradicteurs.

Les théories suivantes ont été émises relativement au *processus de la trempe* :

Théories.	État du carbone et du fer à haute température qui subsiste après le refroidissement subit et occasionne la dureté.	Auteurs des théories.
I. Théorie du carbone.	$\left. \begin{array}{l} 1. \text{ Carbone à l'état normal (graphitique?) dis-} \\ \text{sous dans le fer (décomposé en ions?)} \\ 2. \text{ Carbone dans un état dur (diamant?) dissé-} \\ \text{miné (dissous?) dans le fer.} \end{array} \right\}$	LEDEBUR.
		SCOTT (à titre d'essai).
II. Théorie du carbure.	$\left. \begin{array}{l} 3. \text{ Carbure Fe}^{24}\text{C, qui dans l'acier saturé (avec} \\ \text{0,9 p. 100 de C) forme toute la masse, mais} \\ \text{qui dans l'acier plus doux est disséminé} \\ \text{dans le fer.} \end{array} \right\}$	ARNOLD.
		4. Carbure Fe ³ C disséminé dans le fer. } SAUVEUR (à titre d'essai).
III. Théorie allotropique.	$\left. \begin{array}{l} 5. \text{ Carbone disséminé (dissous?) dans une allo-} \\ \text{tropie dure de fer.} \\ 6. \text{ Carbure Fe}^3\text{C disséminé dans une allotropie} \\ \text{dure du fer.} \end{array} \right\}$	OSMOND et ROBERTS ACSTEN.
		IV. Théorie allotropique du carbone. } 7. Carbure de fer allotropique. } HOWE (à titre d'essai).

Structure microscopique du fer. — MARTENS en Allemagne et OSMOND en France ont étudié d'une manière approfondie la structure microscopique du fer et sont arrivés à des résultats d'une haute importance au point de vue scientifique.

Les surfaces métalliques préalablement décapées et polies avec soin sont ensuite traitées, en vue de l'examen microscopique, de trois manières différentes :

a. Polissage en bas-relief. — Ce polissage est effectué sur parchemin ou caoutchouc avec une petite quantité de rouge d'Angleterre et de l'eau. Les éléments du métal les plus durs résistent plus que les parties plus molles et apparaissent en relief. Cette opération permet d'établir immédiatement une séparation entre les éléments durs et les éléments mous (fig. 205).

b. Polissage-attaque. — La surface polie en bas-relief d'après *a* est de nouveau polie sur caoutchouc ou parchemin, l'eau étant remplacée par une infusion de racine de réglisse. Certains éléments de la structure prennent alors une coloration qui permet d'établir une nouvelle distinction (fig. 206).

c. Attaque. — Le métal préalablement poli sur drap est bien dégraissé et

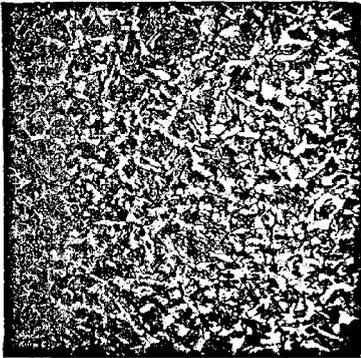


Fig. 205. — Acier à rails dur. C = 0,41 p. 100; Mn = 0,60 p. 100. Polissage en bas-relief. Partie en creux : ferrite; partie en relief : perlite. (Grossissement = 90.)

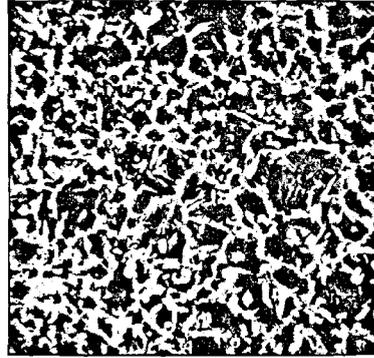


Fig. 206. — Fer rond laminé (diamètre = 36 mm.). Polissage-attaque. Élément en creux non coloré : ferrite; élément en relief coloré (de couleur sombre) : perlite. (Grossissement = 90.)

ensuite placé dans un bain, consistant en une dissolution d'iode dans une solution d'iodure de potassium, ou d'acide azotique très étendu, ou bien d'acide chlorhydrique très étendu avec de l'alcool, etc. Attaqués par ces agents, certains éléments de la structure éprouvent également des changements de coloration qui permettent d'arriver à d'autres conclusions.

On distingue :

1. La *ferrite*, fer exempt ou à peu près exempt de carbone, le plus important de tous les éléments de la structure, qui apparaît en creux par rapport à tous les autres éléments. Le polissage-attaque ou l'attaque avec précaution ne la colorent pas ou seulement en jaune pâle. Le fer très pauvre en carbone ne se compose que de ferrite. La ferrite forme de petits grains microscopiques, de sorte que la structure offre de l'analogie avec celle du marbre. Dès que l'attaque est un peu plus forte, quelquefois aussi après une faible attaque avec certains agents (bichlorure de cuivre et d'ammonium à 1/12-1/30), on aperçoit sur la face polie des grains de ferrite de petites empreintes offrant toujours la même disposition, comme on les rencontre dans tous les corps cristallisés convenablement attaqués (fig. 207). La forme de ces empreintes, dites figures d'attaque, peut être reconnue de la manière la plus nette,

à un fort grossissement, après attaque par le bichlorure de cuivre et d'ammonium ; elles correspondent aux empreintes que l'on peut obtenir avec un petit cube microscopique occupant les positions les plus variées dans un stroma mou. La ferrite se



Fig. 207. — Fer fondu Thomas. C = 0,25 p. 100. Section transversale polie d'un lingot. Détails de la figure 205 à un plus fort grossissement. Distinction des grains de ferrite par les figures d'attaque après l'action du chlorure de cuivre et d'ammonium. (Grossissement = 1240.)

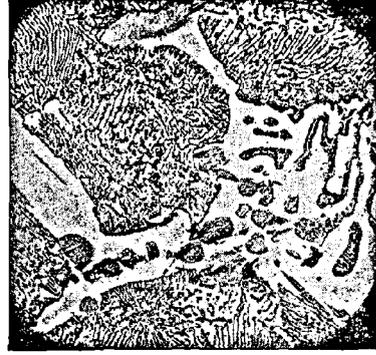


Fig. 208. — Fonte Thomas; chauffée 108 heures dans du charbon de bois. Polissage en bas-relief. Cémentite en relief par rapport à la perlite. Par le chauffage, la perlite, primitivement moins évidente, a été changée en la forme typique de la figure 209. (Grossissement = 270.)

rencontre abondamment dans le fer pauvre en carbone, mais non dans le fer avec plus de 0,8 p. 100 de carbone.

2. La *cémentite* est le carbure pur Fe^3C ; elle se rencontre dans l'acier riche en carbone ; elle contient le carbone sous la forme de *charbon de carbure* ; c'est le plus

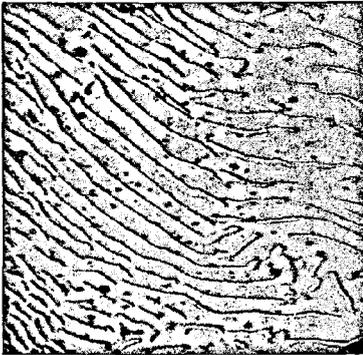


Fig. 209. — Type de la perlite lamellaire. Minces lamelles de cémentite alternant avec des lamelles plus larges de ferrite. Fonte Thomas chauffée au charbon de bois. (Grossissement = 1240.)

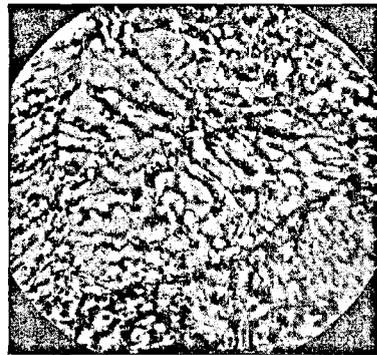


Fig. 210. — Perlite grenue. Acier au creuset forgé, avec 0,92 p. 100 C. Toute la masse se composait de perlite. (Grossissement = 1240.)

dur de tous les éléments et après le polissage en relief elle apparaît en relief, par rapport à tous les autres éléments. Après l'attaque et le polissage-attaque, elle reste non colorée et brillante comme une glace (fig. 208).

3. La *perlite* (d'après Howe). Après le polissage en relief, la perlite apparaît en

relief par rapport à la ferrite, en creux par rapport à la cémentite. Elle est colorée en brun jaunâtre ou en noir par le polissage-attaque ou l'attaque. A un très fort grossissement (fig. 209), on y reconnaît deux éléments sous forme de lamelles, plus rarement de granules microscopiques (fig. 210), alternant entre eux. Ces deux éléments se distinguent par leur dureté, quelquefois aussi par leur coloration. La perlite paraît composée de ferrite et de lamelles de cémentite. Sous le nom de *sorbite*, Osmond désigne une variété de perlite. La perlite ne se rencontre que dans les fers dans lesquels le carbone se trouve surtout sous forme de charbon de carbure.

4. La *martensite* contient le carbone sous la forme de charbon de trempé. Sa

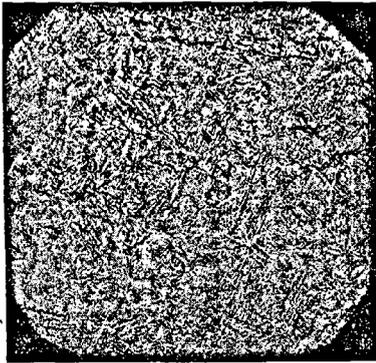


Fig. 211. — Martensite. Acier à outils de Böhler. Marque tenace. Trempé. Attaque par acide chlorhydrique dans alcool 1/500. Aiguilles se coupent. — Toute la masse se composait de martensite. (Grossissement = 270.)



Fig. 212. — Martensite. Les aiguilles se coupent parallèlement aux trois côtés d'un triangle. Métal pour rails doux, trempé à 900°. Attaque par acide chlorhydrique dans alcool 1/500. (Grossissement = 1240.)

teneur en carbone varie, de sorte qu'elle peut être considérée comme une solution du carbone ou du carbure Fe³C dans le fer. Par suite de la variabilité de sa teneur en carbone, elle présente différents degrés de dureté, mais elle reste toujours un peu plus dure que la ferrite et beaucoup plus molle que la cémentite. Le polissage-attaque ne la colore pas ou seulement en jaune très pâle, l'attaque la colore généralement en brun. La martensite est caractérisée par sa structure aciculaire; les aiguilles se coupent, ce qui les distingue de la perlite, dont les aiguilles sont toujours parallèles (fig. 211 et 212).

La structure résulte essentiellement de l'association des différents éléments :

TENEUR EN CARBONE DU FER	PLUS PETITE QUE 0,8 P. 100	0,8 A 1 P. 100	PLUS GRANDE QUE 1 P. 100
	A. Non trempé.	Ferrite avec des quantités de <i>perlite</i> croissant proportionnellement à la teneur en carbone.	<i>Perlite</i> seulement.
B. Trempé.	Ferrite avec <i>martensite</i> . La quantité de cette dernière dépend de la température de trempé et de la teneur en carbone du fer. Avec une température de trempé suffisamment élevée, les fers plus pauvres en carbone peuvent aussi se composer exclusivement de martensite.	<i>Martensite</i> seulement.	<i>Martensite</i> et <i>cémentite</i> .

D'après OSMOND, le fer avec plus de 1 p. 100 de carbone contient, lorsqu'il a été refroidi brusquement après chauffage à une haute température, de l'*austénite*, élément microscopique n'offrant qu'une faible dureté, et qui est probablement une solution de carbone dans du fer.

V. JÜRNER (1898) émet à titre d'essai une théorie de la dissolution par le fer et l'acier. Si du fer fondu riche en carbone (c'est-à-dire une dissolution saturée de carbone dans le fer) est refroidi lentement, le carbone en excès doit se séparer. Cette séparation a lieu à l'état cristallin, sous forme de graphite.

Le graphite qui est séparé dans le métal encore liquide monte à la surface, grâce à son faible poids spécifique, et forme l'*écume de raffinage*, tandis que le graphite séparé dans la masse métallique déjà solidifiée y est disséminé soit à peu près uniformément, soit par groupes. Les conditions dans lesquelles la séparation du carbone sous forme de diamant pourrait se produire n'existent que dans le court intervalle de température voisin du point de solidification, où par un changement subit de volume du métal il se produit une forte tension intérieure.

A 1030°, il n'y plus que 1,5 p. 100 de carbone dissous, ce qui correspond à peu près à la formule Fe^{14}C ; dans un fer saturé de carbone au point de fusion, lequel contient 4,63 p. 100 C, il doit donc s'être séparé 3,13 p. 100 de graphite. Comme maintenant à 700° le fer ne peut plus dissoudre que 0,90 p. 100 de carbone, ce qui correspond à l'alliage Fe^{24}C , du carbone doit encore s'être séparé entre ces deux températures. Maintenant il ne se sépare plus de carbone pur, mais le carbure Fe^3C (ou ses polymères). A peu près en même temps que ce carbure semble aussi s'être séparé un phosphore (Fe^2P ou Mn^3P^2) sous la forme de petits grains. Le refroidissement continuant, l'alliage (ou la solution) Fe^{24}C se dédouble à son tour en un mélange lamelleux de deux ou de trois éléments :

- a. Fer pur (ou à peu près) : *ferrite*,
- b. Carbure de fer, Fe^3C , ou une polymère : *cémentite*, et
- c. Un élément paraissant moins riche en carbone, sur la composition duquel on ne sait rien de précis (*sorbite*), mais qui probablement doit être regardé comme le dernier reste de l'eau-mère.

Avec les alliages de fer plus pauvres en carbone, les phénomènes correspondant aux teneurs élevées en carbone font naturellement défaut lors du refroidissement. De l'acier avec 0,12 p. 100 de carbone et 99,88 p. 100 de fer commence à 750° environ à séparer du fer pur (*ferrite*). Avec un acier contenant 0,25 p. 100 de carbone et 99,75 p. 100 de fer, la séparation de ferrite commence entre 700 et 750°. Dans tous ces cas, le reste constitue l'eau-mère, qui se présente aux hautes températures sous forme de *martensite*, mais se résout aux basses températures en un mélange plus ou moins lamelleux de ferrite, de cémentite et de sorbite.

Comme la sorbite aux basses températures se sépare sous la forme d'un produit intermédiaire entre la ferrite et la cémentite, un autre produit intermédiaire entre la ferrite et la martensite, la *troostite*, se sépare aux hautes températures. D'après CAMPBELL, le carbure de fer se présente sous la forme de différents polymères de la formule générale C^nFe^{3n} . Les plus importants sont : C^2Fe^6 , C^3Fe^9 , C^4Fe^{12} et C^5Fe^{15} . Dans l'acier avec moins de 1,3 p. 100 de carbone, C^4Fe^{12} prédomine; à mesure que la teneur en carbone s'élève, la quantité de C^2Fe^6 augmente, et l'acier trempé semble contenir de plus grandes quantités de cette dernière combinaison que le même acier

recuit; la composition du carbure séparé dépend donc de la température à laquelle la séparation a eu lieu. Comme on peut admettre que les produits qui se séparent, du moins dans la plupart des cas, existaient déjà tels quels dans la solution, cela donne à penser que la polymérisation a lieu dans l'eau-mère même, dans la martensite. Cette martensite devra donc être regardée comme une solution du carbure de fer dans du fer ou comme une combinaison analogue aux sels contenant de l'eau de cristallisation, C^nFe^{2n} , Fe^{18n} (comme l'admet CAMPBELL).

Si maintenant on refroidit subitement un alliage de fer et de carbone chauffé à une haute température, on a affaire à une solution refroidie, dans laquelle les états correspondant à la température de trempe ont été fixés d'une manière durable. Ce sont les processus qui se produisent lors de la trempe de l'acier. Lorsqu'on chauffe de l'acier recuit, les processus se passent dans l'ordre inverse, les différents produits de séparation se redissolvent successivement et le carbure de fer déjà dissous se dépolymérise de plus en plus à mesure que la température s'élève. Seulement, pour le carbure de fer, lorsque celui-ci est exposé pendant longtemps à une chaleur déterminée, assez haute, il semble se produire une exception; jusqu'alors il se dédouble en charbon de recuit et en fer plus pauvre en carbone. On ne sait pas encore si la formation du charbon de recuit a aussi lieu en sens inverse lors du refroidissement lent d'alliages de fer et de carbone fondus; il est cependant probable qu'elle ne se produit que lorsque le métal est maintenu pendant longtemps à la température de dissociation du carbure.

Il est probable que lorsque du graphite se sépare il y a aussi en dissolution du carbone élémentaire, tandis que dans les cas où il se sépare du carbure, celui-ci devait aussi préexister dans la dissolution. A la température du point de fusion, le fer riche en carbone se composerait d'*austénite* et de *graphite* (peut-être avec de la *martensite*). A mesure que la température s'élève, la quantité d'*austénite* diminue, mais celle de la *martensite* augmente, c'est-à-dire qu'il se combine avec le fer, pour former du carbure, en plus du carbone dissous. A 1200° environ (acier avec 1,5 à 1,6 p. 100 de carbone), la séparation de la cémentite commence et entre 700 et 800° toute l'*austénite* a généralement disparu. L'*austénite* devrait alors représenter aussi l'eau-mère, de laquelle se sépare le charbon de recuit. L'alliage de fer riche en carbone se dédoublerait donc à une très haute température en deux dissolutions: l'une, la *martensite*, contient du carbure de fer dissous, et, la température s'abaissant, celui-ci s'en sépare sous forme de *cémentite*; l'autre, l'*austénite*, est une solution de carbone dans du fer, et elle s'en sépare aux températures les plus élevées sous forme de *graphite*, et à des températures plus basses, mais cependant encore très élevées, sous forme de *charbon de recuit*.

Comme le montre le graphique ci-joint (fig. 213; les températures ne sont qu'approximatives), pour la *fonte avec 3 p. 100 de carbone*, c'est entre 1300 et 1350° que commence la séparation du graphite, qui dans le métal encore liquide monte à la surface sous forme d'écumé de raffinage. Le métal, qui maintenant se compose d'*austénite* et de *martensite*, se solidifie à 1250° environ, et cependant jusque vers 1200° il se sépare encore du graphite. Aux environs de cette température commence la séparation de la cémentite. Pendant ce temps, la quantité de l'*austénite* va toujours en diminuant, mais celle de la *martensite* augmente. Entre 950 et 1000°, toute l'*austénite* a disparu et à 700° la *martensite* se transforme en perlite. On ne

sait pas encore ici, comme dans tous les autres cas, à quelle température commence la séparation de la martensite d'avec l'austénite.

Pour l'acier avec 1,5 p. 100 de carbone, la solidification a lieu à 1350-1400°

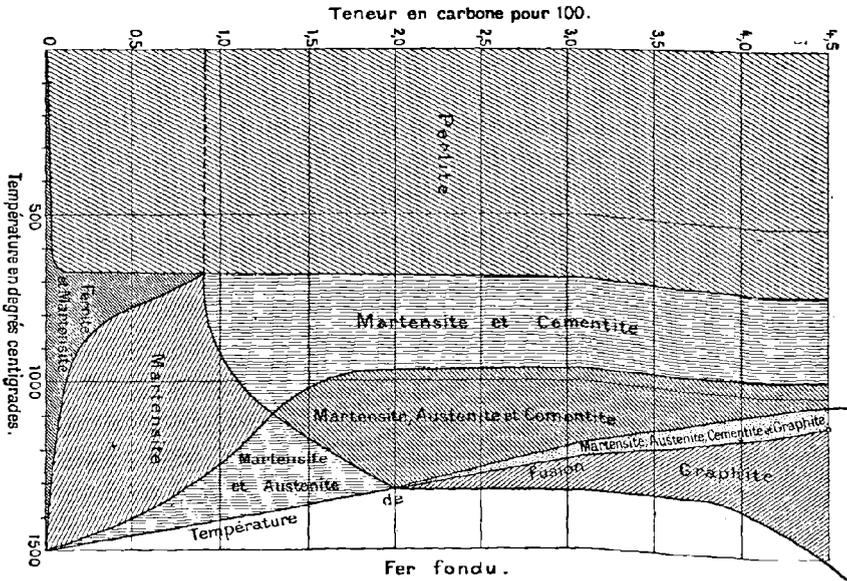


Fig. 213.

environ, après quoi l'acier se compose d'austénite et de martensite. A 1200° environ apparaît la cémentite : à 1050° (en nombre rond), toute l'austénite a disparu, et un peu au-dessous de 700° la martensite se transforme en perlite.



Fig. 214. — Coupe transversale d'une barre de fer soudé, polie en bas-relief.

Le fer doux avec 0,2 p. 100 de carbone se solidifie à environ 1470° et il se compose maintenant de martensite (on ne sait pas encore s'il apparaît aussi de l'austénite immédiatement au-dessous du point de fusion). A environ 840° commence la séparation de la ferrite et vers 600° la martensite se transforme en perlite, en même temps qu'il se sépare encore de la ferrite.

Afin que l'on puisse établir la différence avec la section du fer homogène, nous représentons dans la figure 214 la coupe transversale d'une barre de fer soudé, polie en bas-relief. On peut facilement reconnaître toutes les soudures, ainsi que les éléments du paquet.

Lors de la dissolution électrolytique du fer dans une solution de protochlorure de fer, le soufre, d'après WARREN, reste sous forme de FeS, le phosphore sous

forme de Fe^3P ; le silicium se trouve dans le fer à l'état de Fe^2Si . AD. CARNOT (1898) a isolé du ferro-silicium les combinaisons FeSi et Fe^2Si , de produits riches en manganèse et en silicium, un siliciure double de fer et de manganèse, de la formule SiM^3 , dans laquelle M désigne la somme du fer et du manganèse. Les recherches relatives au chrome se rapportent à l'acier chromé et au ferrochrome, ce dernier avec 57 à 59 p. 100 Cr et 9,1 à 9,9 p. 100 C. A la suite de l'action prolongée de l'acide chlorhydrique, il a obtenu des résidus de la composition $\text{Fe}^3\text{Cr}^3\text{C}^7$; la formule peut aussi s'écrire $\text{CFe}^3.3\text{C}^2\text{Cr}^3$. C^2Cr^3 est la composition du carbure de chrome trouvé par MOISSAN; il existe donc probablement une combinaison des deux carbures. Les aciers avec une faible teneur en chrome se dissolvent différemment suivant leur teneur en carbone; aussi, malgré cela, les résidus correspondent à la formule $\text{Fe}^3\text{Cr}^3\text{C}^5$ ou $3\text{CFe}^3.\text{C}^2\text{Cr}^3$. Un échantillon de ferromanganèse avec peu de chrome, dissous dans le bichlorure de cuivre et de potassium, a donné également des résidus qui correspondaient à la même formule. Le chrome se trouve donc dans le fer sous forme de carbures; mais dans le ferrochrome on a 3 molécules de carbure de chrome avec 1 molécule de carbure de fer, dans l'acier 1 molécule de carbure de chrome avec 3 molécules de carbure de fer.

Le *phosphore* se trouve dans le fer et l'acier partie à l'état de Fe^3P et Mn^3P^2 en granules cristallins isolés, partie disséminé dans la masse du métal; seule, cette dernière partie donne de l'hydrogène phosphoré avec l'acide chlorhydrique étendu.

L'arsenic et le fer s'unissent très facilement pour former de l'*arséniure de fer*, qui est extrêmement cassant, exactement comme le phosphure de fer.

Influence de la chaleur sur la résistance de l'acier. — Le premier tableau de la page 298 montre quelle influence exerce le chauffage sur la résistance de l'acier.

L'acier poli, chauffé graduellement, prend peu à peu différentes colorations; il se forme alors à sa surface une mince couche d'oxyde, qui offre les couleurs des lames minces. On nomme *recuit* l'opération qui a pour but de produire cette coloration, et les couleurs obtenues (*couleurs de recuit*) dépendent du degré de la température et de la durée du chauffage. Pour se faire une idée de la température et du degré de dureté qui lui correspond, on se sert des *couleurs de recuit*. Comme il est assez difficile de chauffer uniformément un morceau d'acier, on emploie quelquefois dans ce but des bains métalliques. L'acier, dur comme du verre, est plongé dans le métal fondu, jusqu'à ce qu'il ait acquis la température du bain métallique. Le deuxième tableau de la page 298 donne la composition des bains que l'expérience a montrés comme étant les plus convenables pour le recuit des instruments tranchants¹.

La figure 215 montre la rapidité avec laquelle diminue la résistance de l'acier lorsqu'on le chauffe au-dessus de 300°; dans cette figure, les lignes 1^a à 10^a indiquent la résistance à la traction en kg. par mm².

Modifications de la structure du fer sous l'influence des chocs. — Si du

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

ACIERS	TEMPÉRATURE DU CHAUFFAGE	DURÉE DU CHAUFFAGE	LIMITE D'ÉLASTI- CITÉ	CHARGE DE RUPTURE	ALLONGE- MENT	STRICTION
	Degrés.	Minutes.	Kg.	Kg.	P. 100	
Acier au creuset (avec chrome) (C = 0,41 p. 100, Mn = 0,05 p. 100, Cr = 0,87 p. 100).	0	0	30,6	51,4	24,1	0,446
	650	10	28,5	53,4	21,4	0,396
	700	10	30,7	54,4	22,5	0,404
	800	10	—	171,1	0,8	0,984
	800	10	—	159,1	1,3	0,942
Acier au creuset (avec mangan.) (C = 0,44 p. 100, Mn = 1,37 p. 100).	900	10	—	165,1	1,7	0,970
	0	0	35,9	63,1	24,7	0,430
	650	10	34,5	61,7	24,4	0,450
	700	10	34,5	63,1	20,0	0,459
	800	10	—	166,2	0,5	1,000
Acier au creuset (avec nickel) (C = 0,44 p. 100, Ni = 1,12 p. 100).	900	10	—	90,2	—	1,000
	1000	10	—	87,5	—	1,000
	0	0	28,7	44,7	19,3	0,473
	600	10	28,7	47,4	23,3	0,524
	650	10	32,5	50,2	18,0	0,491
Acier au creuset (avec tungstène) (C = 0,40 p. 100, W = 1,40 p. 100).	700	10	—	107,1	5,6	0,831
	800	10	—	142,5	6,6	0,804
	900	10	—	85,5	—	1,000
	1000	10	—	133,7	—	1,000
	0	0	25,1	44,0	22,3	0,501
Acier au creuset (avec tungstène) (C = 0,40 p. 100, W = 1,40 p. 100).	600	10	22,0	46,8	20,6	0,556
	650	10	32,0	55,4	13,0	0,589
	700	10	64,4	82,7	10,8	0,490
	800	10	66,4	74,6	11,0	0,412
	900	10	70,8	89,5	11,1	0,483

fer et de l'acier offrant primitivement une élasticité, une résistance et une ductilité suffisantes ne sont jamais soumis à des chocs et à des tractions supérieures à leur limite d'élasticité, comme cela devrait toujours être dans une construction faite

NOM DES INSTRUMENTS	BAIN MÉTALLIQUE		POINT DE FUSION	COULEUR DE REQUIT
	plomb	étain		
Lancettes	7	4	220°	Jaune pâle.
Rasoirs	8	4	228°	Jaune paille.
Canifs	8 1/2	4	232°	Rouge aurore (jaune brun).
Ciseaux	14	4	254°	Brun avec taches pourpre.
Haches, fers de rabot, couteaux de table	19	4	265°	Pourpre.
Épées, ressorts de montre, res- sorts de crinoline	48	4	288°	Bleu clair.
Poignards, tarières, scies fines.	50	2	292°	Bleu foncé.
Scies à main et scies à guichet.	dans l'huile de lin bouillante.		316°	Bleu noir.

suivant les règles, leur structure demeure inaltérée et la solidité de la partie de la construction qui a été faite avec eux est assurée pour un temps illimité, en admettant que l'on prenne soin d'en assurer la conservation (peinture) et de la traiter comme il convient.

La *fragilité* plus ou moins grande sous l'influence du froid dépend de la composition.

Acier damassé. — L'*acier damassé* est une espèce renommée qui sert pour la fabrication des lames damasquinées, dont la matière première est tirée de Caboul,

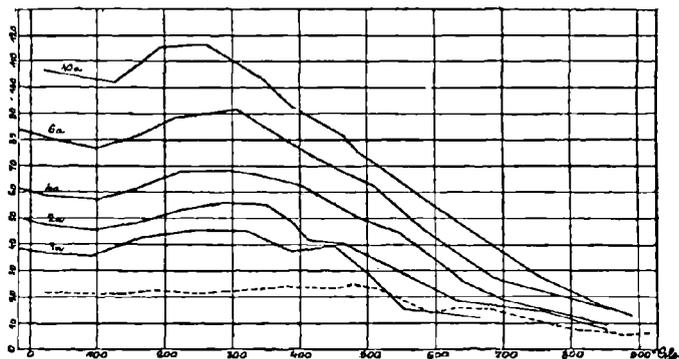


Fig. 215. — Action de la chaleur sur la résistance de l'acier.

dans l'Afghanistan; lorsqu'on attaque la surface de cet acier avec un acide, il s'y produit des veines inégales (damas); la fusion ne détruit pas cette propriété. On a cherché à expliquer celle-ci en admettant que le carbone est combiné avec le fer de diverses manières et que ces différentes combinaisons du carbone se séparent suivant leur tendance plus ou moins grande à cristalliser. Cet acier (aussi nommé *wootz*) est fabriqué dans les Indes orientales par les indigènes de la manière suivante: La fonte, préparée par un procédé très imparfait, est, après avoir été réduite en fragments, mélangée avec 10 pour 100 de bois de *Cassia auriculata* coupé très menu; le mélange est ensuite introduit dans des creusets, puis couvert avec des feuilles d'*Asclepias gigantea*; les creusets sont lutés avec de l'argile humide, puis chauffés dans un fourneau à une température aussi peu élevée que possible pendant environ deux heures et demie. L'acier ainsi obtenu est encore chauffé une fois avant d'être forgé.

BOUSSINGAULT, analysant deux espèces différentes de *wootz*, leur a trouvé la composition suivante:

	I	II
Carbone combiné.....	1,333	0,0167
Graphite.....	0,312	0,0035
Silicium.....	0,045	0,0006
Soufre.....	0,181	traces
Aluminium.....	0,000	0,0000
Phosphore.....	—	traces
Arsenic.....	0,037	0,0000

Composition de l'acier. — Les analyses suivantes peuvent servir pour donner une idée de la composition des aciers.

BISCHOF donne les analyses de bonnes espèces d'*aciers à outils* :

	I	II	III	IV
Phosphore.....	0,029	0,044	0,023	0,016
Soufre.....	0,026	0,022	0,024	0,015
Manganèse.....	0,334	0,234	0,230	0,149
Carbone.....	1,060	0,750	1,120	1,242

I. Acier pour ciseaux (anglais). II. Acier pour étaupes (anglais). III. Acier fondu de Styrie extra dur et tenace. IV. Acier fondu d'une grande fabrique allemande.

Acier au creuset de BÖHLER ET C^{ie} :

	I	II
Carbone chimiquement combiné.....	1,062	1,123
Silicium.....	0,187	0,354
Phosphore.....	0,016	0,024
Soufre.....	0,013	0,014
Manganèse.....	0,160	0,216
Cuivre.....	0,010	traces
Cobalt et nickel.....	traces	traces
Tungstène.....	0,447	—
Fer, par différence.....	98,105	98,269

Pour l'*acier à rails*, on a donné les indications suivantes :

	EXCEL- LENT	BON	CASSANT	DOUX	RUSSIE	ALLE- MAGNE	FRANCE ET ANGLE- TERRE
Carbone..... p. 100	0,28	0,28	0,25	0,21	0,22	0,25	0,36
Manganèse..... —	0,67	0,60	0,54	0,74	0,53	0,62	0,61
Silicium..... —	0,24	0,15	0,11	0,05	0,11	0,18	0,11
Phosphore..... —	0,11	0,11	0,18	0,19	0,16	0,12	0,09
Résistance, kg. par mm ² ..	66	64	60	52	56	61	66
Allongement..... p. 100	19	19	20	20	19	19	18
Striction..... —	36	43	47	53	45	44	40

D'après HARBORD (1896), l'azote doit aussi être considéré comme jouant un certain rôle dans la composition de l'acier; les analyses suivantes se rapportent à un *acier Martin-Siemens* :

	I	II	III	IV	V
Carbone.....	0,197	0,302	0,183	0,258	0,228
Silicium.....	0,057	0,056	0,034	0,028	0,039
Soufre.....	0,102	0,102	0,074	0,053	0,026
Phosphore.....	0,054	0,055	0,049	0,045	0,029
Manganèse.....	0,875	0,900	0,950	0,750	0,550
Arsenic.....	0,027	0,024	0,035	0,027	0,007
Azote.....	0,021	0,023	0,019	0,019	0,011

I et III, bandages de roues défectueuses; III et IV, essieux défectueux; V, essieux normaux.

Aciers divers. — Depuis quelques années, on emploie pour la préparation des aciers des alliages du fer avec le nickel, le manganèse, le tungstène, le chrome, etc.

Des déterminations des points de fusion de ces alliages ont donné les résultats suivants :

POINT DE FUSION	CARBONE	SILICIUM	MANGANÈSE	CHROME	TUNGSTÈNE	DÉNOMINATIONS
1343°	1,18	0,21	0,49	—	—	Acier.
1232	1,32	0,19	1,27	3,40	6,21	Acier.
1249	—	—	—	—	39,02	Ferro-tungstène.
1226	—	—	—	—	11,84	Ferro-tungstène.
1235	5,02	1,65	81,40	—	—	Ferro-manganèse.
1210	6,48	0,14	44,59	—	—	Ferro-manganèse.
1215	6,80	—	—	62,70	—	Ferro-chrome.
1221	6,40	—	—	19,20	—	Ferro-chrome.
1238	1,20	—	—	19,10	—	Ferro-chrome.
1193	1,40	—	—	5,40	—	Ferro-chrome.

L'acier au nickel (*acier nickel, ferro-nickel*), préparé en incorporant dans du fer liquide de l'oxyde de nickel ou du minerai de nickel pulvérisé avec du charbon, se distingue par sa grande résistance aux agents mécaniques et aux influences chimiques. 3 p. 100 de nickel, avec 0,3 à 0,4 p. 100 de carbone, donne le meilleur acier. Cet acier légèrement recuit, trempé dans l'huile, ni laminé ni forgé, mais simplement coulé, offre dans des conditions ordinaires une résistance à la traction de 70 kg. par mm².

L'acier-nickel, à cause de sa résistance, de sa dureté et de sa ténacité, etc., convient pour les arbres d'hélice et autres axes, pour les tôles à chaudières et autres (les alliages de nickel à teneur élevée qui ne dévient pas l'aiguille aimantée et ne rouillent pas devront être employés pour le doublage des navires, de préférence aux alliages pauvres, qui agissent sur l'aiguille aimantée et rouillent plus facilement), pour les hélices, pour les machines électrodynamiques, les projectiles, les canons de fusils, les attelages des wagons, les outils, etc., ainsi que pour des objets pour lesquels la ténacité et la dureté offrent une grande importance. Les alliages du fer avec 10 à 16 p. 100 de nickel, 3 à 8 p. 100 de manganèse et 1,5 p. 100 de carbone seraient extraordinairement tenaces.

Différentes analyses d'acier-nickel ont donné les résultats suivants :

	I	II	III
Carbone chim. combiné.....	0,52	0,41	0,32
Silicium.....	0,39	0,14	0,41
Phosphore.....	0,03	0,03	0,019
Soufre.....	0,02	0,01	0,014
Manganèse.....	0,36	0,19	0,19
Nickel.....	4,63	5,33	6,54
Cobalt.....	—	0,05	0,04
Cuivre.....	0,02	0,27	traces
Fer, par différence.....	94,03	93,57	92,467

L'acier au manganèse (*acier-manganèse*), qui contient généralement 2 à 20 p. 100

de manganèse, est préparé à l'aide de ferro-manganèse. Il est très tenace et se laisse parfaitement tremper, mais comme il est d'un prix relativement élevé, il est peu employé en Allemagne.

L'*acier chromé* se prépare en fondant du ferrochrome avec du fer ou mieux avec du chrome pur préparé d'après le procédé de GOLBSCHMIDT (voy. Aluminium). Cet acier convient tout particulièrement pour la fabrication des projectiles de rupture et de pénétration, ainsi que pour celle des plastrons de cuirasses, des paraballes, des tôles d'abri pour affût et des tôles de tourelles de cuirassés; ces tôles répondent aux conditions suivantes :

	LIMITE D'ÉLASTICITÉ Kg. par mm ² .	CHARGE DE RUPTURE Kg. par mm ² .	CONTRACTION P. 400	ALLONGEMENT P. 400 sur 200 mm.
Tôle pour abri d'affût; épaisseur : 4 mm.....	70	100	55	10
Tôle pour tourelles de cui- rassés;épaisseur : 25 mm.	60 à 90	100 à 110	55 à 58	10 à 12

L'*acier au tungstène*, préparé avec le ferro-tungstène, est déjà fréquemment employé. Différentes analyses ont donné les résultats suivants :

	I	II	III
Carbone chim. comb.....	0,913	2,16	0,654
Tungstène.....	2,133	0,97	3,846
Silicium.....	0,224	0,80	0,140
Phosphore.....	0,033	0,03	0,045
Soufre.....	0,006	0,01	0,030
Manganèse.....	0,219	1,14	0,858
Cuivre.....	0,012	0,01	traces
Nickel.....	0,008	—	—
Chrome.....	—	0,29	—
Fer, par différence.....	96,452	88,59	94,435

L'*acier au molybdène* supporte mieux que l'acier au tungstène le travail à chaud, ainsi que la trempe, et alors il ne se fissure pas comme cela arrive très souvent avec l'acier au tungstène. Ce serait peut-être une raison pour essayer de remplacer ce dernier et notamment l'acier de chrome et de tungstène par l'acier au molybdène.

L'*acier au vanadium* n'est encore que peu usité; l'*acier au silicium* n'a que peu d'avenir; en chauffant du fer, du chrome, du cobalt et du nickel avec du silicium, on a obtenu des cristaux de SiFe^2 , SiCr^2 , SiCo^2 et SiNi^2 ; en fondant au four électrique du fer, du charbon et du sable on a obtenu Fe^2Si^2 .

Classification des produits ferreux. — En Allemagne, les différents fers employés par l'industrie sont classés de la manière suivante :

Fer

Facilement fusible, non ductile <i>Fonte</i>		Ductile, difficilement fusible. <i>Fer ductile</i>			
Avec graphite <i>Fonte grise</i>	Avec carbone amorphe <i>Fonte blanche</i>	Obtenu à l'état liquide <i>Fer fondu</i>		Obtenu à l'état non liquide <i>Fer soudé</i>	
		Peut être trempé.	Ne peut pas être trempé.	Peut être trempé.	Ne peut pas être trempé.
		<i>Acier fondu.</i>	<i>Fer ductile fondu (ou simplement Fer fondu.)</i>	<i>Acier soudé.</i>	<i>Fer ductile soudé (ou simplement Fer soudé.)</i>

[Cette classification, en ce qui concerne le fer ductile, correspond exactement à la nomenclature des produits ferreux malléables, qui a été proposée en 1876 par la Commission internationale, constituée à l'occasion de l'exposition universelle de Philadelphie, nomenclature d'après laquelle :

1° Tout composé ferreux malléable, comprenant les éléments ordinaires du fer¹ et obtenu soit par réunion de masses pâteuses, soit par paquetage ou tout autre procédé n'impliquant pas la fusion, en un mot tout ce que l'on a désigné jusqu'à ce jour par le nom de *fer doux*, sera appelé à l'avenir *fer soudé* (*weld-iron*, en anglais; *Schweisseisen*, en allemand). — 2° Tout composé analogue qui, par une cause quelconque, durcit sous l'action de la trempe et fait partie de ce qu'on appelle aujourd'hui *acier naturel*, *acier de forge*, ou plus particulièrement *acier puddlé*, sera appelé *acier soudé* (*weld-steel*; *Schweisstahl*). — 3° Tout composé ferreux malléable, comprenant les éléments ordinaires du fer qui aura été obtenu à l'état fondu, mais qui ne durcit pas sensiblement sous l'action de la trempe, sera appelé *fer fondu* (*ingot-iron*; *Flusseisen*). — 4° Enfin, tout composé pareil qui, par une cause quelconque, durcit sous l'action de la trempe, sera appelé *acier fondu* (*ingot-steel*; *Flussstahl*).]

Statistique de la production de la fonte. — La production de la fonte dans le monde entier s'est élevée aux chiffres suivants (milliers de tonnes) dans les années indiquées dans le tableau de la page 304.

En l'année 1800, la production du monde entier ne s'élevait qu'à 825 000 tonnes environ.

100 kg. de fonte (fonte de puddlage) coûtaient en :

1880.....	70 fr.
1885.....	52 fr. 50
1890.....	106 fr. 25
1895.....	65 fr.
1898.....	70 fr. 25

tandis que 100 kg. de

Ressorts de montres pour hommes (à 2 fr. 50 la douzaine) coutaient.	10 000 fr.
— pour dames (sorte la plus petite)	100 000
Spiraux des plus petites montres pour dames	2 170 000

1. [C'est-à-dire que la Commission exclut de sa définition les alliages spéciaux, contenant autre chose que les éléments habituels du fer et de l'acier. Ainsi, lorsque le fer renferme une proportion sensible de chrome, de tungstène, de nickel, de manganèse, etc., on devra se servir des termes de fers ou d'aciers chromés, wolframisés, nickelés, manganésés, ou d'aciers au chrome, au tungstène, au nickel, au manganèse, etc.]

Le spiral des plus petites montres pour dames a une épaisseur de 0,02 mm. et pèse 0,08 gr. ; une grosse pèse, par conséquent, 1,152 gr. ; 1 kg. donne 868 grosses, dont chacune coûte en fabrique 25 fr. ; le prix de 100 kg. de fil d'acier transformés

	1861	1865	1870	1875	1880	1885	1890	1895	1896	1897
Angleterre.....	3 864	4 896	6 060	6 432	7 802	7 367	8 033	7 703	8 660	8 796
Allemagne.....	592	975	1 391	2 029	2 729	3 687	4 658	5 465	6 373	6 880 ¹
France.....	888	1 290	1 173	1 416	1 733	1 630	1 962	2 003	2 334	2 472
Belgique.....	312	471	565	540	608	713	788	829	933	1 035
Autriche-Hongrie....	315	292	403	463	464	715	965	1 080	837	928
Russie.....	286	299	360	427	446	528	927	1 454	—	—
Suède.....	200	227	300	351	406	464	456	463	—	—
Italie.....	2	6	14	29	17	16	14	9	21	—
Espagne.....	25	50	54	37	86	159	171	218	154	297
Autres pays d'Europe.	30	30	35	40	40	50	50	50	—	—
Total pour l'Europe.	6 524	8 536	10 355	11 764	14 331	15 331	18 024	18 865	—	—
États-Unis de l'Amérique du Nord....	663	845	1 691	2 056	3 896	4 111	9 353	9 446	8 623	9 653
Autres pays de la terre.	100	100	100	100	100	350	250	300	—	—
Production totale du monde entier.....	7 287	9 481	12 146	13 920	18 327	19 792	27 627	28 762	—	—

1. Représentant une valeur de 437 millions 1/2 de francs ; en 1898, l'Allemagne a produit 7 403 milliers de tonnes de fonte.

en ces ressorts est de 2 170 000 fr. ; c'est-à-dire qu'il revient à six fois celui de l'or non travaillé. Maintenant comme l'horloger compte 50 centimes en moyenne, non compris le travail de la pose, pour un ressort, il en résulte que le public paie 6 250 000 fr. les 100 kg. de pareils ressorts.

MANGANÈSE

État naturel. — Le minerai de manganèse le plus important est la *pyrolusite* (*manganèse, manganèse oxydé, peroxyde ou bioxyde de manganèse*), MnO^2 . En outre, parmi les minerais de manganèse quelquefois employés, on doit citer la *braunite* Mn^2O^3 , la *manganite* $Mn^2O^3 \cdot H^2O$, l'*hausmannite* Mn^2O^4 , et le *manganèse carbonaté* $MnCO^3$. Le manganèse du commerce est presque toujours un mélange de pyrolusite avec de l'hausmannite, de la braunite et d'autres minerais de manganèse.

Préparation. — Le manganèse s'obtient principalement sous forme de *ferro-manganèse*¹, avec une teneur en fer plus ou moins élevée, qui est préparé au haut fourneau avec addition d'une grande quantité de chaux. Le manganèse a une grande tendance à passer dans le laitier, de sorte qu'on retrouve dans ce dernier 40 à

1. C. PRIEGER, de Wiesbaden, a le premier préparé le ferro-manganèse en grand, en l'année 1862 ; actuellement, il est surtout fabriqué en Allemagne par l'usine Gutehoffnungshütte.

50 p. 100 de la teneur en manganèse des minerais et la richesse du laitier en manganèse métallique va jusqu'à 9 p. 100. Il est rarement avantageux de retirer des minerais plus de 60 p. 100 de leur teneur en manganèse, parce que, d'une part, la consommation de coke est trop élevée et que la production diminue, tandis que, d'autre part, le spiegel lui-même, avec une teneur plus élevée en manganèse, se transforme par places en fonte grise, par suite d'absorption de silicium.

Trois échantillons de ferromanganèses offraient la composition suivante :

	I	II	III
Carbone.....	6,21	6,60	5,87
Silicium.....	0,28	0,09	0,21
Phosphore.....	0,06	0,30	0,30
Cuivre.....	0,14	—	0,09
Manganèse.....	69,64	81,24	57,60
Fer.....	23,25	12,00	35,03
Cobalt.....	—	—	0,07

Quelques mètres au-dessous du gueulard du haut fourneau, la température sera déjà assez élevée pour que la transformation de MnO^2 en Mn^3O^4 soit à peu près achevée, transformation pendant laquelle il s'est déjà dégagé de l'oxygène : $3MnO^2 = Mn^3O^4 + 2O$.

Cet oxygène brûlera du coke en dégageant de la chaleur, de sorte qu'au-dessous du gueulard il se trouve une couche de coke incandescent. Le courant de gaz ascendant contiendra une certaine quantité d'acide carbonique, qui provient de la réduction dans les zones plus basses du fourneau, où il se produit à peu près la réaction suivante : $Mn^3O^4 + CO = 3MnO + CO^2$.

Cet acide carbonique au contact du coke incandescent est transformé en oxyde de carbone : $CO^2 + C = 2CO$.

Par suite de cette réaction, les gaz du gueulard ne se composent que d'azote et d'oxyde de carbone ; ils conviennent pour le chauffage des chaudières et des appareils à chauffer le vent (mais alors la poussière de manganèse entraînée est très gênante), mais ils occasionnent aussi une grande perte en combustible. Pour empêcher la production du feu supérieur, nuisible à la marche du haut fourneau, un grillage préalable est nécessaire.

On peut admettre qu'à une certaine hauteur du haut fourneau les minerais chargés se composent de Mn^3O^4 et Fe^3O^2 . Le sesquioxyde de fer, sous l'action réductrice du courant gazeux ascendant, est rapidement transformé en fer métallique, tandis que Mn^3O^4 n'est réduit par l'oxyde de carbone qu'en MnO . La réduction finale de MnO en métal n'a lieu que par contact avec du carbone : $MnO + C = Mn + CO$. Il semble que le fer facilite la réduction du manganèse ; dans tous les cas, le manganèse métallique n'est produit que beaucoup plus tard, à peu près au niveau des tuyères. Préservé de la réoxydation par la présence de carbone, par la scorie qui l'enveloppe, le manganèse tombe goutte à goutte en même temps que le fer réduit dans le creuset du fourneau. Lors de la coulée, il se dégage toujours un peu de fumées, tantôt blanches, tantôt rougeâtres, qui sont produites par l'action oxydante de l'air atmosphérique ou par les vapeurs de manganèse se dégageant du bain métallique, qui s'oxydent immédiatement. Il faut, pendant la coulée, éviter le contact avec l'humidité, parce que le manganèse décompose l'eau très facilement.

On ne peut donc produire le refroidissement par aspersion avec de l'eau què lorsque la teneur en manganèse est inférieure à 30 p. 100, et il ne faut alors refroidir que lorsque la température est tombée au-dessous du rouge.

Pour préparer du *ferromanganèse* pauvre en carbone, on fond du protoxyde de manganèse avec 30 p. 100 de ferrosilicium et un fondant. D'une façon analogue, on peut obtenir du *ferronickel*, du *ferrochrome* et du *ferrotungstène*.

Pour préparer du *manganèse* pauvre en carbone, on réduit, d'après GREEN (1893), par le gaz à l'eau, du minerai de manganèse en MnO , et celui-ci est ensuite réduit à l'état métallique par fusion avec de l'aluminium ou du magnésium. Le procédé à l'aluminium a été tout récemment perfectionné par H. GOLDSCHMIDT, d'Essen (voy. Aluminium).

MOISSAN (1893) a obtenu du manganèse avec 6,4 à 14,6 p. 100 de carbone en fondant au four électrique du protoxyde de manganèse avec du charbon; jusqu'à présent, l'extraction du manganèse par fusion au moyen de l'électricité n'a que peu d'avenir; il en est de même pour la préparation du manganèse par électrolyse du chlorure et du fluorure de manganèse fondus.

Alliages de manganèse. — Des *alliages de cuivre et de manganèse* ont été préparés pour la première fois par GERSDORFF (1849), puis par SCHRÖTER, de Vienne, par fusion au creuset d'un mélange de cuivre, de sesquioxyde de manganèse et de charbon. [PRIEGER obtient ces mêmes alliages en chauffant au rouge blanc, dans des creusets de graphite, des minerais de manganèse, du cuivre très divisé et du charbon en poudre. ALLEN fond, dans un fourneau à réverbère avec régénérateur SIEMENS, un mélange d'oxyde de cuivre, de charbon et d'oxyde de manganèse.] Ces bronzes de manganèse sont actuellement préparés surtout par l'usine Isabellenhütte, près Dillenburg. Ils sont malléables, très durs, susceptibles d'un beau poli, leur couleur est blanche ou rose. MANHÈS s'en est servi dans l'affinage du cuivre pour réduire le protoxyde de cuivre, de sorte qu'ici l'alliage de manganèse joue un rôle analogue à celui du ferromanganèse dans la fabrication de l'acier. L'*argentan au manganèse*, avec 80 p. 100 de cuivre, 15 p. 100 de manganèse et 5 p. 100 de zinc, est blanc, facile à travailler, et il prend un beau poli. Les *bronzes de manganèse* offrent une grande résistance.

Le *silicium-manganèse* $SiMn^2$, obtenu par chauffage au four électrique du bioxyde de manganèse avec de l'acide silicique et du charbon, est très dur, cassant et d'un brillant métallique. En chauffant du cuivre et du silicium, il se produit du *cuivre-silicium*, $SiCu^2$, qui constitue un alliage très dur.

COBALT

Minerais de cobalt. — Le cobalt se rencontre principalement sous forme de *smaltine* (*cobalt arsenical*, *Speiskobalt*), $CoAs^2$, et de *cobaltine* (*Kobaltglanz*, *arsénio-sulfure de cobalt*), $CoAsS$.

Extraction du cobalt. — Pour extraire le cobalt, on soumet les minerais à un grillage oxydant, suivi d'un grillage chlorurant et ensuite à une lixiviation; de la solution purifiée, le cobalt est précipité à l'état d'oxyde, qui est ensuite réduit, ou bien la solution est soumise à l'électrolyse. D'après VORTMANN (1894), les sels de

cobalt, de même que les sels de nickel, sont décomposés par le courant électrique, en présence de sulfates alcalins, de telle sorte qu'à la cathode il se sépare de l'hydrate de protoxyde de cobalt ou de nickel, ou des sels basiques de ces oxydes. Si, au bout de quelque temps, on change la direction du courant, l'hydrate de protoxyde de nickel déposé ne se redissout pas, tandis que le protoxyde de cobalt est transformé en hydrate de sesquioxyde. En renversant de temps en temps la direction du courant, on parvient à précipiter tout le cobalt sous forme d'hydroxyde brun noir, pendant que le nickel reste en dissolution. Mais la majeure partie du cobalt est extraite en même temps que le nickel.

Propriétés du cobalt. — Le cobalt possède une couleur presque blanc d'argent avec reflet rougeâtre; il a un plus vif éclat que le nickel et se laisse bien polir. Obtenu par électrolyse ou par réduction du sesquioxyde pur, il est malléable et ductile; mais, fondu dans les circonstances ordinaires, le cobalt est poreux et cristallin, et il ne peut être ni martelé ni laminé. D'après TH. FLEITMANN, la cause de ce manque de malléabilité tient à l'absorption de gaz oxyde de carbone et on peut le faire disparaître par une addition de 0,1 p. 100 de magnésium. Le cobalt ne fond qu'à une température très élevée : 1 500 à 1 800°. Au rouge blanc, l'acier et le fer peuvent être soudés avec le cobalt et du fer plaqué de cobalt des deux côtés peut être réduit en lames extrêmement minces, à l'aide du laminoir. Il se dissout lentement dans les acides étendus, rapidement dans l'acide azotique et l'eau régale.

Couleurs de cobalt. — Les minerais destinés à la préparation des couleurs de cobalt sont d'abord soumis au grillage et, après cette opération, on les désigne sous le nom de *safré*. Suivant la pureté des minerais grillés, on distingue les safrés ordinaires (OS), moyens (MS) et fins (FS et FFS). On prépare avec le safré : le *smalt*, le *bleu de cobalt*, le *cæruleum* et le *vert de Rinmann* (vert de cobalt, vert de Saxe), auxquels se rattachent le *jaune de cobalt*, le *violet de cobalt* et le *bronze de cobalt*.

Smalt. — On sait que les verres sont colorés en bleu par les combinaisons du cobalt. Si l'on fond ensemble du safré (protoxyde de cobalt impur), de la silice et de la potasse, on obtient un verre bleu intense, qui, à l'état de poudre fine, est connu sous le nom de *smalt* ou de *bleu d'azur*¹.

Dans les fabriques de couleurs bleues, on prépare le smalt en fondant un mélange de minerais de cobalt grillés, de sable quartzéux et de carbonate de potassium; le mélange est contenu dans un creuset que l'on chauffe dans un four de verrerie; le verre obtenu est refroidi brusquement aussitôt qu'il sort du four, ce qui le rend cassant et le fait se diviser en fragments. On écrase ensuite le verre avec un bocard et, à l'aide d'une meule, on le réduit (après l'avoir mouillé) en une poudre fine. On abandonne cette poudre avec de l'eau dans des baquets; ce qui se dépose d'abord constitue le *gros bleu* (bleu à poudrer), que l'on retourne sous la meule ou qu'on livre au commerce. Du liquide trouble se séparent peu à peu la *couleur* (poudre grossière), l'*échel* et l'*échel clair*. En répétant la pulvérisation et le lavage, on

1. Le smalt a été découvert par SCHÜRER au milieu du xvi^e siècle. Ce dernier vendit son secret aux Anglais, qui établirent des moulins à broyer et firent venir le cobalt de la Saxe. A la même époque, onze moulins furent créés en Bohême. Mais toutes ces usines s'arrêtèrent lorsque l'électeur Jean I^{er} défendit l'exportation du cobalt de la Saxe et qu'il établit lui-même la fabrique de couleurs bleues qui existe encore à Schneeberg.

obtient avec le smalt ordinaire des espèces diverses. La meilleure, c'est-à-dire l'espèce la plus riche en cobalt, se nomme *bleu royal*. LUDWIG a trouvé dans 100 parties :

	SMALT NORVÉGIEN	SMALT ALLEMAND	
	Couleur foncée.	Échel foncé.	Couleur pâle, grossière.
Silice	80,86	66,20	72,11
Protoxyde de cobalt.....	6,49	6,75	1,95
Potasse et soude.....	21,41	15,31	1,80
Alumine.....	0,43	8,64	20,04

[Les principaux lieux de productions du smalt sont la Saxe, la Prusse, la Suède et la Norvège].

On emploie le smalt pour azurer le papier, pour passer le linge au bleu, pour azurer l'amidon, pour colorer en bleu le cristal et l'émail, la porcelaine, la faïence, etc. L'azurage au smalt a été dans ces derniers temps presque généralement remplacé par l'azurage à l'outremer artificiel.

Speiss. — Comme le grillage des minerais de cobalt n'est pas poussé assez loin pour oxyder le nickel qu'ils renferment, ce dernier fond dans le creuset et forme, avec les autres métaux et l'arsenic présent, une masse qui porte le nom de *speiss*. Celui-ci offre une couleur blanche tirant sur le rougeâtre, il a un éclat métallique intense et il renferme 40-56 p. 100 de nickel, 20-44 p. 100 d'arsenic, avec du cuivre, du fer, du bismuth, du soufre, etc. Un speiss provenant de l'Erzgebirge (Saxe) se composait, d'après une analyse exécutée par R. WAGNER (1870), des corps suivants :

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

Le speiss est une des matières premières de la préparation du *nickel*.

NICKEL

Minerais de nickel. — Les minerais de nickel les plus importants sont les suivants : le *nickel arsenical*, NiAs; le *nickel antimonié*, NiSb; le *nickel arsenical blanc*, NiAs²; le *nickel sulfuré* ou *pyrite capillaire*, NiS, et le *nickel antimonié sulfuré*, NiSbS. Il existe dans la Nouvelle-Calédonie d'abondants gisements d'hydro-silicate de nickel et de magnésium (avec 11 à 16 p. 100 Ni); ce minerai, désigné sous le nom de *garniérite* (pimélite, nouméite), offre une grande importance et il en est de même des *minerais de Sudbury* (chalcopyrite et pyrrhotite nickelifères) et de la *genthite*, avec 12 à 29 NiO, qui se rencontre dans l'Orégon. La *rewdanskite*, que l'on trouve à Rewdansk, dans l'Oural, est un silicate d'hydrate de protoxyde de nickel. Le *fer sulfuré magnétique* et la *pyrite de fer*, imprégnés des minerais pré-

cédents, servent aussi fréquemment pour l'extraction du nickel, et il en est de même des *speiss* des fabriques de couleurs bleues (voy. p. 308) et de certains produits qui prennent naissance dans plusieurs opérations de la métallurgie du cuivre, ainsi, par exemple, le sulfate de nickel, qui, au Mansfeld, est un produit secondaire du traitement des *schistes cuivreux*. Dans plusieurs espèces de peroxyde de manganèse, ainsi que dans certains fers oxydés magnétiques, on trouve aussi du nickel (et du cobalt) ¹.

Extraction du nickel ². — Les minerais de nickel sont le plus souvent mélangés avec d'autres minerais ou avec des substances terreuses, de telle sorte que la préparation proprement dite de ce métal est presque toujours précédée d'une fonte de concentration. Pour produire la concentration, on emploie, pour les minerais qui renferment le nickel à l'état de sulfure, du sulfure de fer, et pour ceux dans lesquels le nickel se trouve à côté de l'arsenic, c'est ce dernier corps qu'il faut choisir. Dans le premier cas, le produit porte le nom de *matte* et dans le second celui de *speiss*. Avec ces produits nickelifères, auxquels se joint quelquefois aussi le cuivre noir, on prépare par voie sèche ou par voie humide, soit du nickel métallique, soit un alliage de celui-ci avec du cuivre.

Dans l'usine *Isabellenhütte*, à Dillenburg (Nassau), le fer et le cuivre sulfurés, qui renferment en moyenne 7,5 p. 100 de nickel, sont traités de la manière suivante. Le minerai est d'abord grillé sur des aires recouvertes d'une voûte, et, après l'avoir cassé, on le fond avec du coke dans un fourneau à manche; la *matte brute* ainsi obtenue est grillée, puis fondue dans le même fourneau avec des scories, et l'on a de cette façon une *matte de concentration*. Afin de diminuer la proportion du fer de cette *matte*, on l'affine dans un foyer; mais il faut y laisser assez de soufre pour qu'elle reste cassante, ce qui est nécessaire à cause de la division qu'on doit lui faire subir; la *matte de raffinage*, qui prend naissance dans cette dernière opération, sert à préparer par voie humide du nickel ou un alliage de nickel. La *matte brute* (i), la *matte de concentration* (ii) et la *matte de raffinage* (iii) présentent la composition suivante :

	I	II	III
Nickel.....	19	24	35
Cuivre.....	13	39	43
Fer.....	35	12	2
Soufre.....	33	25	20

Des minerais suédois et norvégiens, tenant 2 à 4 p. 100 de cobalt et de nickel, sont fondus au four à cuve avec du coke. Le lit de fusion se compose de 70 kg. de chaux vivé pour 500 kg. de minerais, 50 kg. de pierre calcaire et de scories de convertisseur. En 24 heures, on passe dans un four 20 tonnes de minerais et 1,5 tonne de scorie et on obtient 2 tonnes de *matte* avec 30 p. 100 environ de nickel et de cobalt; la *matte* liquide est écoulée directement dans le convertisseur muni d'un revêtement réfractaire et de buses latérales (voy. p. 328). La *matte* à 30 p. 100 est enrichie à 75-77 p. 100 et ensuite traitée par voie humide. Lors du *traitement au convertisseur*, la flamme est d'abord courte et jaune, elle devient ensuite blanche

1. En Angleterre, on fabriquait autrefois du nickel et du cobalt avec les résidus de la préparation du chlore au moyen du peroxyde de manganèse. D'après GERLAND, 1 tonne de peroxyde de manganèse donnait 2 kg. 5 de nickel et 5 kg. de cobalt.

2. Voy. C. SCHNABEL, *Traité de métallurgie*, édit. française, par L. GAUTIER, t. II, p. 489.

et, au bout de 2 ou 3 minutes, elle est mélangée de fumée; le soufre et l'arsenic se dégagent et toute la masse commence à bouillir vivement. Lors de l'oxydation du fer vers la fin de l'opération, la fumée disparaît et la flamme s'éclaircit de plus en plus. Au bout de 20 à 25 minutes l'opération est terminée. Le contenu du convertisseur est versé dans un moule en fer, où s'effectue la séparation de la matte et de la scorie d'après le poids spécifique. La matte contient 75 à 77 p. 100 de cobalt et de nickel, la scorie 1 à 2 p. 100.

Les minerais contenant de l'arséniure de nickel, les speiss de cobalt et autres produits métallurgiques nickélifères et arsénifères, sont enrichis par grillages et fusions répétés avec des fondants appropriés. On fond pour speiss les minerais de nickel arsénifères, par exemple, à Sangerhausen dans le Mansfeld, tandis qu'à Freiberg et dans le Hartz inférieur on concentre les speiss obtenus dans l'extraction du cuivre, de l'argent et du plomb; dans l'usine d'Altenau (Hartz supérieur) et à Joachimstahl (Bohême), on fond pour speiss des produits métallurgiques ne contenant pas d'arsenic, par exemple des scories de cuivre nickélifères ou des résidus d'extraction de l'argent renfermant du nickel. Les speiss de nickel contiennent 40-55 p. 100 de nickel, 30-40 p. 100 d'arsenic, du soufre, du fer, du bismuth, du cuivre.

La *séparation du nickel par voie humide* est ordinairement précédée d'un grillage des minerais ou des produits métallurgiques nickélifères (speiss, mattes), afin de transformer le fer en sesquioxyde, et le nickel, le cuivre et le cobalt en sulfates ou en chlorures solubles dans l'eau. Le nickel est précipité de la dissolution à l'état d'oxyde ou de sulfure, et on prépare du nickel avec le précipité.

L'arsenic peut être éliminé du *speiss* de la manière suivante : On calcine le speiss grillé avec un mélange d'azotate et de carbonate de sodium; on élimine avec de l'eau l'arséniate de sodium formé, on traite le résidu par l'acide sulfurique, et en laissant le peroxyde de fer, on enlève les sulfates de nickel et de cobalt. D'après l'indication de WÖHLER, on peut éliminer l'arsenic à l'état de sulfosel, en fondant le speiss avec du sulfure de sodium et en lessivant la masse. — Pour la *précipitation du nickel* de la dissolution, on emploie la craie, à l'aide de laquelle on peut séparer, par précipitation fractionnée, d'abord le fer et l'arsenic, et ensuite le cuivre, de telle sorte qu'il ne reste plus que du nickel dans la dissolution, de laquelle on précipite ce métal par un lait de chaux exempt de fer. — La *transformation du précipité de nickel en nickel métallique* peut être effectuée de la manière suivante : Avec de la farine d'orge et de la mélasse, on convertit le protoxyde de nickel pur en une pâte dure que l'on coupe en cubes de 1,5 à 3 cm. de côté. Ces cubes sont desséchés, puis introduits avec de la poussière de charbon dans des creusets et ensuite chauffés fortement de manière à transformer l'oxyde en métal; ce dernier, étant difficilement fusible, ne donne qu'une masse fortement agglomérée, compacte extérieurement, et alors on le rencontre dans le commerce sous forme de cubes un peu irréguliers, ayant à peu près 1 cm. de côté (*nickel cubique*).

Depuis que le nickel est employé pour recouvrir d'autres métaux plus altérables (*nickelage*), on livre ce métal au commerce en barres plus ou moins grosses, d'une grande pureté.

La majeure partie du nickel est actuellement extraite de minerais américains.

Traitement des minerais de la Nouvelle-Calédonie et du Canada. — GARNIER a, le premier, en 1867, attiré l'attention sur les *minerais de nickel de la Nouvelle-*

Calédonie. Il découvrit, dès l'année 1863, les minerais d'alluvions de gisements nickélifères et, en 1875, DANA décrivit le minerai sous le nom de *garniérite*, d'après des échantillons qui lui avaient été envoyés au commencement de 1876. GARNIER prit le premier brevet pour le traitement *par voie sèche* des minerais calédoniens, pendant que CHRISTOFLE et BOUILHET recommandaient la voie humide. Jusqu'au moment de l'exploitation des mines néocalédoniennes, en l'année 1878, la production du nickel s'élevait, pour la terre entière, à 400 tonnes environ; mais, dès 1880, elle atteignait 1 200 tonnes, puis passait à 2 000 tonnes en 1884. En 1886, la consommation du nickel, par suite de l'emploi de ce métal pour la confection de *plaques de blindage*, subit une augmentation annuelle de 400 à 500 tonnes, de sorte qu'en 1887 il fut consommé en totalité 3 000 tonnes environ, dont 2 400 en Europe seulement. A cette époque, la Nouvelle-Calédonie, avec 2 600 tonnes, était presque le seul pays produisant du nickel. Depuis lors, les mines de Sudbury (Canada), à peine connues en 1888, ont pris un rapide développement. Actuellement, on extrait annuellement environ 6 200 tonnes de nickel, dont à peu près 5 000 tonnes sont fournies par des minerais américains.

Suivant GARNIER, les minerais sont d'abord dépouillés de leur gangue par fusion avec ou sans addition d'un fondant. La matte brute (I) obtenue est traitée dans un convertisseur Bessemer, jusqu'à disparition presque complète du fer. La masse, au sortir du convertisseur contient surtout du nickel, du cobalt et du cuivre (II), comme le montrent les analyses suivantes :

	Minerai.	Matte brute.	
		I	II
Nickel	3,0	6,0	55
Cobalt	1,0	2,0	15
Cuivre	0,5	0,8	6
Fer	23,0	38,2	2
Soufre	42,5	53,0	22
Gangue	30,0	—	—

Le produit est traité par voie humide ou par électrolyse (voy. p. 315).

En Angleterre, la *garniérite* de la Nouvelle-Calédonie est fondue dans de petits cubilots, où l'on traite par jour 25 à 30 tonnes de minerai avec une quantité de coke égale à 20 p. 100 environ du poids du lit de fusion. Le produit contient 50 à 55 p. 100 de nickel, 25 à 30 p. 100 de fer et 16 à 18 p. 100 de soufre. Les sulfures pulvérisés et deux fois grillés sont, en vue de la concentration, refondus avec du sable quartzeux, afin d'éliminer le fer. On traite ainsi par jour 2 000 kg. de sulfures pour matte dite de concentration. La scorie contient encore 2,2 p. 100 environ de nickel; elle constitue un bon fondant, qui est envoyé au four de réduction. Par la première concentration, la teneur en fer descend à 2,5-3,0 p. 100 et par la seconde à 0,50-0,75 p. 100, tandis que la quantité du soufre, de 16 p. 100 au moins, reste la même. L'opération marche plus rapidement dans le *convertisseur Bessemer*; on traite avec du vent, sous une pression d'environ 40 cm. de mercure, 1000 kg. de sulfures sortant du cubilot; par suite de la combustion du soufre, la température s'élève, et pour scorifier le fer on ajoute du sable, ce qui est achevé en 1 heure 20 minutes, lorsque la teneur en fer ne dépasse pas 36 p. 100. Avec une plus grande quantité de fer, il faut écumer le bain et, après 25 minutes de soufflage, ajouter de nouveau fondant,

parce que la purification est incomplète lorsqu'il reste beaucoup de scorie dans le convertisseur. Quand la teneur en fer est descendue au-dessous de 0,5 p. 100, on arrête le soufflage et on écoule la matte dans des moules. Le cobalt reste dans le produit. La scorie contient 14 à 15 p. 100 de nickel, par conséquent beaucoup plus que la scorie du four à réverbère; on la retourne au four de réduction.

La *matte de concentration* obtenue se compose surtout de sulfure de nickel ou d'un mélange de sulfure de nickel et de sulfure de cuivre, si elle provenait d'un minerai pyriteux, avec 0,5 p. 100 au plus de fer et autant d'autres substances étrangères. La matte est finement broyée, tamisée et grillée au four à réverbère. Le sulfure de nickel pur est grillé pendant 8 heures; mais, s'il est mélangé de sulfure de cuivre, on ne le grille que pendant 6 heures. 2 400 kg. de matte exigent pour leur grillage 2 000 kg. de charbon; le four est chauffé au rouge sombre, mais vers la fin de l'opération au rouge clair. Le produit, contenant au moins 1 p. 100 de soufre, est finement moulu, tamisé et, dans un four plus court, grillé en six heures au rouge clair par charges de 500 kg. Ce produit se compose de sesquioxyde de nickel ou d'oxydes du nickel et du cuivre et il doit contenir tout au plus 0,4 p. 100 de soufre.

Pour la *réduction*, on mélange d'abord l'oxyde avec de la farine ou une substance analogue, pour obtenir une masse plastique et on chauffe ensuite le tout fortement avec de la poudre de charbon de bois.

Les *minerais de Sudbury* (Canada), avec environ 3 p. 100 de nickel et 3 p. 100 de cuivre, sont grillés dans de grands tas et ensuite fondus pour matte brute dans un four à cuve. La matte brute de nickel offre la composition moyenne suivante: cuivre 20 à 30 p. 100, nickel 18 à 23 p. 100, fer 25 à 35 p. 100, soufre 20 à 30 p. 100. La teneur en nickel varie dans d'assez larges limites, parce qu'on s'est efforcé de l'adapter au désir de l'acheteur.

Aux usines de la *CANADIAN COPPER COMPANY*, à Sudbury, la matte brute de nickel est concentrée, c'est-à-dire raffinée dans des convertisseurs. Il y a dans ces usines trois convertisseurs, dont l'un est en activité, tandis qu'on munit le second d'un nouveau revêtement et que le troisième attend tout préparé pour une nouvelle chauffe. La matte brute est refondue et, dans cet état, comme cela a lieu pour le cuivre, elle est écoulée dans le convertisseur. Avec ce dispositif, on traite en 24 heures environ 25 tonnes de matte brute et l'on obtient 15 tonnes de matte de concentration. Presque tout le fer de la matte brute est scorifié par le soufflage dans le convertisseur et la teneur en soufre est abaissée de 15 à 5 p. 100. Dans la matte concentrée, le cuivre est enrichi à 45 p. 100 et le nickel à 40 p. 100. Les scories provenant de l'enrichissement d'une matte de 20 p. 100 à 40 p. 100 ne contiennent qu'environ 3,5 p. 100 de nickel et 2 p. 100 de cuivre. Ces scories rentrent dans le travail au four à cuve. La matte de concentration résultant du raffinage au convertisseur contient en moyenne pour 100: cuivre 43,36; nickel 39,96; fer 0,3; soufre 13,76, et par tonne 7 onces d'argent (0,024 p. 100) et 0,1 à 0,5 once d'or (0,00034 à 0,0017 p. 100).

Le traitement ultérieur de la matte de concentration aux États-Unis varie suivant que l'on doit préparer un *alliage de cuivre et de nickel* ou de l'*oxyde de nickel* et du *nickel* métallique. Dans le premier cas, la matte de concentration est d'abord grillée et ensuite réduite directement pour l'alliage désiré avec du charbon de bois ou des gaz réducteurs. Cet alliage est raffiné et contient 50 p. 100 de cuivre,

49 p. 100 de nickel et de petites quantités de silicium, de fer et de carbone ; il est connu dans le commerce sous la désignation de 50-60 et la majeure partie trouve emploi dans la fabrication de l'*argentan*. Son point de fusion est peu élevé, et pour préparer l'*argentan* il n'y a plus qu'à y ajouter du zinc.

Lorsqu'il s'agit de traiter la matte de concentration pour oxyde de nickel ou *nickel* métallique, on emploie pour la séparation du cuivre qu'elle renferme le procédé de la OXFORD COPPER COMPANY. La fusion de la matte de concentration et des fonds cuivreux avec du sel de Glauber brut a lieu dans des fours à cuve. L'addition du sulfate de sodium doit être réglée de façon que la majeure partie du cuivre et du fer soit transformée en sulfures. Ces derniers forment avec le carbonate sodique, qui s'est également formé dans le four à cuve, un produit facilement fusible, qui se sépare aisément du sulfure de nickel plus lourd, produit qui forme les *têtes*, tandis que le sulfure de nickel se rassemble dans les *fonds* (*bottoms*). La séparation des combinaisons sulfurées à l'état fondu a lieu d'après le poids spécifique, et la matte est ainsi enrichie. Les têtes séparées des fonds étant exposées à l'influence de l'atmosphère, se décomposent et il s'y forme de la soude caustique. Elles sont ensuite refondues avec de la matte concentrée; la soude caustique absorbe alors une partie du soufre contenu dans la matte et permet la formation de combinaisons sulfurées avec le cuivre et le fer présents, combinaisons qui, par suite de leur faible poids spécifique, se rassemblent dans la partie supérieure de la masse fondue, tandis que le nickel à l'état demi-métallique tombe au fond. On obtient finalement du sulfure de nickel pur, qui est transformé par grillage en oxyde de nickel.

Dans l'usine de CHRISTOFLE, à Saint-Denis, on a traité des minerais calédoniens simultanément par voie sèche et voie humide. Il faut surtout pour cette dernière des mattes nickélifères et cuprifères d'une première fusion de pyrites contenant du nickel et du cuivre. Mais ce n'est qu'une production secondaire; la séparation a lieu en solution chlorhydrique. On commence par le traitement de la matte au moyen de ce dernier acide et on emploie l'hydrogène sulfuré qui se dégage pour précipiter le cuivre de solutions provenant d'opérations antérieures. On précipite le fer en l'oxydant au moyen de chlorure de chaux et d'un courant d'air. Enfin, à l'aide d'un lait de chaux, on sépare le nickel sous forme d'un précipité vert, gélatineux, d'hydroxyde. On peut employer ce dernier à préparer du sulfate de nickel pour la galvanoplastie, ou bien desséché et calciné il peut être réduit avec l'oxyde obtenu sec.

D'après MOISSAN (1893), les oxydes de cobalt et de nickel mélangés avec du charbon sont facilement réduits en *cobalt* et *nickel* métalliques par fusion au four électrique. Du nickel obtenu avec un excès de charbon contenait :

Nickel.....	86,10	87,62	90,40
Carbone.....	13,47	11,90	6,19

Extraction du nickel d'après le procédé Mond ¹. — Dans ce procédé le nickel est extrait sous forme de *combinaison avec l'oxyde de carbone* (*nickel carbonyle*, Ni(CO)₄). Le nickel du minerai est d'abord transformé par *grillage* en sesquioxyde, qui doit ensuite être converti par *réduction* en nickel métallique, pour que la combinaison avec l'oxyde de carbone puisse se produire. Comme la tempéra-

1. MOND a donné récemment une description détaillée de son procédé (*Revue générale de chimie pure et appliquée*, t. II, 1900, p. 121).

ture à laquelle la réduction, doit être effectuée est beaucoup plus élevée (300 à 400°) que celle à laquelle doit avoir lieu le traitement par l'oxyde de carbone, la matière doit, après la réduction, être refroidie aussi rapidement que possible (afin de permettre un travail continu) à une température déterminée (50 à 60°), avant qu'elle puisse être exposée à l'action de l'oxyde de carbone.

La réduction du sesquioxyde de nickel par du gaz de générateur ou du gaz à l'eau commence à 300° environ ; à 350° la réduction se produit avec une rapidité modérée et le nickel réduit à cette température est très facilement et presque complètement absorbé par l'oxyde de carbone à 50-60°. La volatilisation du nickel a lieu de la manière la plus rapide et la plus complète à 50-60° ; si l'on dépasse cette température, le nickel-carbonyle formé en premier lieu est immédiatement décomposé ; il se sépare du nickel métallique, de sorte que la volatilisation n'est plus que partielle.

L'appareil qui permet de remplir ces conditions, pour l'application en grand du procédé, se compose de deux parties principales, le *réducteur* et le *volatilisateur*, consistant tous les deux en cylindres verticaux juxtaposés ou superposés, qui renferment des compartiments communiquant entre eux. Dans le *volatilisateur* a lieu le traitement par l'oxyde de carbone de la matière nickélifère réduite et refroidie à une température déterminée. Dans le *réducteur*, au contraire, l'oxyde de nickel est transformé en nickel métallique et celui-ci est refroidi à la température la plus convenable pour le traitement par l'oxyde de carbone.

Le *réducteur* doit être disposé de façon que dans toutes ses parties la température de la matière en traitement puisse être changée ou maintenue suivant les besoins. Pour qu'il puisse en être ainsi, le *réducteur* est composé de cylindres de peu de hauteur, dont chacun peut, de l'extérieur, être chauffé ou refroidi isolément, afin de permettre un contrôle tout à fait indépendant de la température de la matière contenue dans chacun des cylindres de l'appareil.

Le chauffage ou le refroidissement des différents cylindres ou compartiments a lieu dans leur fond creux H (fig. 216 et 217), l'espace creux étant, au moyen d'une cloison, divisé de façon que les gaz chauds, l'air froid ou l'eau froide, qui pénètrent par l'ouverture O₁ dans l'espace creux, ne puisse le parcourir que dans la direction des flèches et ne sortir que par l'ouverture O. L'ouverture O₁ de chaque cylindre est, au moyen d'un tube, muni d'un registre ou d'une soupape, mis en communication avec une conduite d'air chaud, d'air froid ou d'eau suivant les besoins, tandis que l'ouverture O l'est avec les canaux abducteurs correspondants. Les différents cylindres sont ouverts supérieurement et superposés de façon que le fond de l'un forme le couvercle de celui qui se trouve au-dessous. Pour que la matière en traitement soit répartie uniformément sur les fonds chauffés ou refroidis des différents cylindres et qu'elle y soit soumise à un mouvement continu, on dispose dans la partie supérieure du cylindre une plaque P, qui est reliée à l'arbre moteur, dont cependant elle n'empêche pas le libre mouvement. La plaque a un diamètre plus petit que le cylindre, de sorte qu'il reste libre un intervalle par lequel la matière peut tomber sur le fond du cylindre. L'arbre N porte dans chaque cylindre deux agitateurs, qui sur la plaque P poussent la matière du milieu vers la périphérie et sur le fond du cylindre de la périphérie vers le milieu, d'où, par l'ouverture E, qui est limitée par l'espace chauffé H, elle tombe sur la plaque P, qui se trouve dans le cylindre immédiatement inférieur. Les deux ou trois compartiments supérieurs du

réducteur servent pour le chauffage de la matière contenant l'oxyde de nickel à la température nécessaire (300°) pour que la réduction commence. Dans les compartiments suivants la réaction a lieu, et, comme elle est accompagnée de la mise en liberté d'une grande quantité de chaleur, il faut ici diminuer peu à peu l'afflux des gaz chauds dans la chambre H, afin de ne pas laisser la température de la matière s'élever au-dessus de 400°; les compartiments qui se trouvent encore plus bas ne sont ni chauffés ni refroidis, parce que la chaleur produite par la réaction est suffisante pour maintenir la température dans l'appareil à 300-400°. Dans les compartiments les plus bas, la matière réduite doit, au contraire, par introduction d'air froid ou d'eau dans les chambres H, être suffisamment refroidie pour que la température de la matière arrivant dans le *volatilisateur* ne soit pas supérieure à 50-60°.

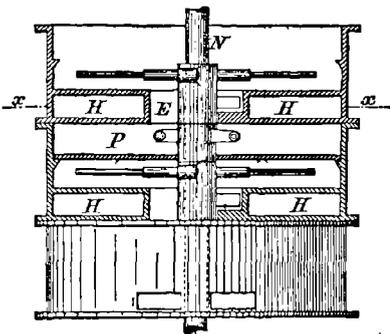


Fig. 216. — Appareil de Mond pour la fabrication du nickel.

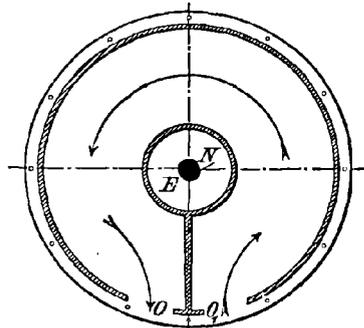


Fig. 217. — Appareil de Mond; coupe horizontale suivant x-x de la figure 216.

Pour obtenir avec le nickel-carbonyle du nickel métallique sous forme de sphères ou de masse ovoïdes, qui constituent une matière tout à fait convenable pour la préparation d'alliages, on dirige les gaz contenant du nickel-carbonyle non pas dans des chambres vides, mais sur du nickel métallique en grenailles, qui est chauffé à la température nécessaire (environ 200°) pour la décomposition du nickel-carbonyle. Le nickel séparé de ce dernier recouvre les grenailles, dont le volume va par suite continuellement en augmentant.

[*Extraction et raffinage du nickel par l'électricité.* — L'extraction du nickel de ses minerais au moyen de l'électricité n'a jusqu'à présent été pratiquée qu'à titre d'essai, tandis que la séparation de ce métal de *produits métallurgiques nické-lifères*, tels que les alliages de cuivre et de nickel, les mattes et les speiss, est depuis quelque temps l'objet d'applications en grand. Parmi les procédés proposés dans ce but nous mentionnerons, par exemple, celui de TITUS ULKE, qui est employé à Cleveland (Ohio), par la CANADIAN COPPER COMPANY, pour le traitement des mattes raffinées au convertisseur Bessemer. Ces mattes offrent la composition suivante :

Nickel.....	40,0 p. 100
Cuivre.....	43,4 —
Soufre.....	13,8 —
Fer.....	0,3 —
Argent.....	217 gr. par tonne.
Or.....	3 à 6 —
Platine.....	25 —

La matte, fondue et coulée en plaques, est employée comme anode; les cathodes sont formées de lames de cuivre. L'électrolyte consiste en une dissolution d'une certaine quantité de matte granulée dans l'acide sulfurique étendu; ce liquide est acidulé de façon qu'il renferme au moins 8 p. 100 d'acide sulfurique libre, puis on y ajoute 0,5 p. 100 de sulfate d'ammonium, afin d'empêcher la précipitation de l'arsenic, et une petite quantité d'acide chlorhydrique, pour retenir l'argent dans les boues qui se déposent au fond du bain. Avec une densité de courant convenablement choisie, le cuivre est d'abord précipité à la cathode, tandis que le nickel reste en dissolution et que les métaux précieux se rassemblent dans le dépôt des anodes. Lorsque le cuivre a été éliminé de la matte, on précipite de l'électrolyte encore cuprifère le reste du cuivre par le sulfure de sodium ou de nickel, et, après avoir transformé le fer en sesquioxyde, on le sépare à l'état d'hydroxyde au moyen d'hydroxyde de nickel. La solution de sulfate de nickel ainsi purifiée est, après avoir été rendue neutre ou légèrement ammoniacale, soumise à l'électrolyse entre des anodes en charbon et des cathodes formées de plaques de nickel pur.

Le résidu laissé par les mattes-anodes, après épuration par ébullition avec de l'acide sulfurique dilué, est coulé en plaques et électrolysé d'après le procédé MOEBIUS (voy. Argent). L'or et le platine passent alors dans le dépôt des anodes, tandis que l'argent est séparé à la cathode. Les métaux contenus dans le dépôt sont extraits d'après les procédés connus.

Le raffinage du nickel brut à l'aide de l'électrolyse peut être effectué comme celui du cuivre (voy. Cuivre). Le métal brut est coulé en plaques, qui sont employées comme anodes dans un électrolyte consistant en une dissolution de sulfate double de nickel et d'ammonium, additionnée d'une certaine quantité d'acides organiques (benzoïque ou citrique), qui jouent le rôle de réducteurs. Le raffinage électrolytique du nickel brut obtenu par la voie sèche est pratiqué depuis quelque temps déjà aux États-Unis, dans les usines de Balbach (New-York) et d'Oxford (New-Jersey). Le produit brut traité à Oxford renferme :

Nickel	95,00	p. 100
Cuivre.....	0,55	—
Fer.....	0,75	—
Silice.....	0,25	—
Carbone.....	0,45	—
Soufre (ajouté avec intention pour faciliter le coulage).....	3,00	—

Les détails du procédé suivi dans ces usines ne sont pas connus. Le nickel électrolytique obtenu est très pur.]

Propriétés et usages du nickel. — Le nickel *pur* a une couleur presque blanc d'argent tirant un peu sur le jaunâtre; il est difficilement fusible, assez dur, très ductile et susceptible d'un beau poli; son poids spécifique est de 8,97-9,26. A l'état pur, il peut être laminé, forgé et étiré. Il présente beaucoup d'analogies avec le fer, mais s'en distingue en ce qu'il offre une plus grande résistance aux agents chimiques; aussi est-il convenable pour la confection de *creusets*, etc., pour *laboratoires*. A cause de l'analogie que sa couleur offre avec celle de l'argent et de la propriété qu'il possède de résister à l'influence de l'air, de l'eau et d'un grand nombre d'acides, on s'en sert pour préparer des alliages semblables à l'argent, par exemple, l'*argentan*,

pour fabriquer des monnaies (en Allemagne ¹, en Suisse, en Belgique, etc.) et pour recouvrir d'autres métaux (*nickelage*).

[Parmi les nombreux autres alliages dans la composition desquels entre le nickel ², nous mentionnerons, par exemple, le *platinide*, la *roséine*, la *silvérine*, le *néogène*, le *métal argent*, la *nickeline*; ce dernier alliage renferme 25 de nickel, 53,5 à 63,3 de cuivre, 19,5 à 8,3 de zinc, 4,7 à 3 d'étain et 0,3 à 0,4 de sodium; le sodium y est introduit en combinaison avec l'étain et le zinc, sous le nom de *chimic metal*.]

Le nickel obtenu en grand par fusion est dépourvu de malléabilité à cause de sa porosité et de sa structure cristalline, ce qui, d'après FLEITMANN, peut être attribué à une absorption d'oxyde de carbone. On fait disparaître cet inconvénient au moyen d'une refonte avec 0,1 p. 100 de magnésium ou de manganèse. Au rouge blanc, le nickel peut être soudé avec l'acier et le fer. Du fer plaqué de nickel d'un seul ou des deux côtés peut être laminé dans les numéros les plus minces, sans que les deux métaux se séparent.

L'attaque des ustensiles de cuisine en nickel par les acides organiques est exempte de danger. Les ustensiles plaqués de nickel, laissés en contact avec de l'acide acétique à 2 p. 100 ont perdu en 24 heures, pour une surface d'attaque de 290 cm², 24 à 29 mg., est après une ébullition de 3 heures avec le même acide 12 à 24 mg. L'attaque par les acides tartrique, citrique et lactique offre à peu près la même intensité. L'emploi des ustensiles en nickel dans l'économie domestique est complètement exempt de dangers, cependant on ne devrait pas s'en servir pour la conservation des aliments.

TUNGSTÈNE ET CHROME

Le *chrome* obtenu par réduction de ses oxydes avec du charbon au four électrique contient 8 à 12 p. 100 de carbone, tandis que le *tungstène*, produit de la même manière en renferme jusqu'à 19 p. 100. On pourrait également préparer le chrome par électrolyse d'un mélange de sesquioxyde de chrome avec du sulfure d'antimoine. On obtient plus facilement les alliages avec le fer par fusion des minerais avec du charbon ou du ferrosilicium (voy. p. 306). D'alliages de fer et de tungstène on a retiré les combinaisons cristallisées : $\text{FeWo}^3 + \text{Fe}^2\text{Wo}^3\text{C}^3 + \text{Fe}^4\text{Wo}$.

On obtient du *chrome* et du *tungstène purs* à l'aide de l'aluminium, d'après le procédé GOLDSCHMIDT, au moyen duquel on prépare maintenant de grandes quantités du premier métal à Essen et à Saint-Jean-de-Maurienne, en Savoie (voy. Aluminium). — MOISSAN recommande des alliages de chrome et de tungstène avec l'aluminium pour la préparation d'autres alliages, opération dans laquelle l'aluminium est éliminé.

Allié aux différents métaux, le chrome augmente leur dureté et leur ténacité. Il

1. Les pièces de 10 Pfennigs (= 0 fr. 125) de l'alliage à 1 p. 100 de nickel et 3 p. 100 de cuivre pèsent 4 gr. 44. La grande dureté des alliages de nickel et les difficultés que présente leur travail, difficultés qui existent surtout avec l'alliage à 25 p. 100 de nickel et 75 p. 100 de cuivre généralement employé pour les monnaies, sont les principaux avantages des monnaies de nickel. Ils constituent la meilleure garantie contre les imitations.

2. MOISSAN et OUVRARD, *Le Nickel*, p. 118, Paris, Masson et C^{ie}.

communiqua aussi une plus grande résistance aux acides, aux alcalis et autres agents chimiques, aux métaux qui sont employés pour la fabrication d'*appareils de chimie* et d'ustensiles de cuisine.

CUIVRE

Le *cuivre* était connu dès les temps les plus anciens ; les Grecs et les Romains tiraient la majeure partie de leur cuivre de l'île de Chypre, d'où le nom de *cuprum*, cuivre.

Minerais de cuivre. — Le *cuivre natif* se rencontre en grande quantité au lac Supérieur dans l'Amérique du Nord ¹, ainsi qu'au Chili, dans la Bolivie et le Pérou. [Le métal du lac Supérieur est du cuivre presque absolument pur ; il contient cependant 2 à 3 dix-millièmes d'argent et parfois des traces de nickel, de fer et de zinc.] Sous les noms de *sable de cuivre* et de *barille de cuivre*, on rencontre au Chili des minerais qui contiennent environ 60 à 80 p. 100 de cuivre et 20 à 40 p. 100 de quartz.

Le *cuivre oxydulé* (cuivre rouge), Cu^2O , se trouve soit cristallisé en octaèdres réguliers, soit en masses et disséminé (Cornouailles). On en trouve de grandes quantités dans l'Australie méridionale, ainsi qu'au Chili et dans le gouvernement de Perm, en Russie. Un mélange intime de cuivre oxydulé et de fer oxydé brun terreux porte le nom de *cuivre oxydulé ferrifère*.

L'*azurite* est une combinaison de carbonate et d'hydrate de bioxyde de cuivre, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})^2$, et elle se rencontre sous forme de beaux cristaux bleus, ou bien en masses et disséminée (Cornouailles, autrefois à Chessy près Lyon, Australie méridionale).

La *malachite* est du carbonate basique de bioxyde de cuivre hydraté, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})^2$; elle se trouve soit en prismes rhomboïques obliques, soit en masses concrétionnées, fibreuses (minerai de l'Atlas) ou terreuses (vert de cuivre), et généralement à côté de l'azurite (Oural, Australie, Canada).

Le *cuivre sulfuré*, cuivre vitreux, protosulfure de cuivre Cu^2S , le *cuivre panaché* (phillipsite), combinaison de cuivre sulfuré et de sesquisulfure de fer, $3\text{Cu}^2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}^3$, et le *cuivre pyriteux*, CuFeS_2 , sont les combinaisons sulfurées de cuivre les plus importantes, que l'on emploie pour l'extraction de ce métal. Le cuivre pyriteux, qui est de beaucoup le plus employé, est fréquemment mélangé avec de la pyrite de fer, de la pyrite arsénicale et du cuivre gris ; l'argent, l'or et le nickel l'accompagnent aussi fréquemment.

Le *schiste cuivreux* est un schiste marneux bitumineux qui se rencontre dans le Zechstein (calcaire pénéen), et dans la masse duquel sont disséminés des minerais de cuivre sulfurés (cuivre sulfuré, cuivre pyriteux, cuivre panaché) ; il se trouve principalement dans le Mansfeld. L'*énargite*, Cu^3AsS_4 , se rencontre en Hongrie.

Les *cuivres gris* sont des combinaisons de sulfure de cuivre et de sulfure d'ar-

1. On a trouvé, en 1857, dans la mine de Minnesota une masse de cuivre natif du poids de 450 tonnes, qui mesurait 13,75 m. de longueur, 6,7 m. de largeur et 2,7 m. d'épaisseur. [Une autre masse trouvée en 1869 dans la mine du Phénix pesait 1000 tonnes, avec 19,80 m. de longueur, 9,45 m. de largeur et 1,27 m. d'épaisseur moyenne.]

gent, avec le sulfure d'arsenic et le sulfure d'antimoine. Ils contiennent 14 à 41,5 p. 100 de cuivre. [On trouve des gisements de cuivres gris à Mouzaïa (Algérie), dans le Colorado et le Néveda (États-Unis), dans le Valais (Suisse) et en Hongrie.]

Il faut encore ranger parmi les minerais de cuivre l'*atakamite* ou *cuivre chloruré*, $3\text{Cu}(\text{OH})^2 \cdot \text{CuCl}^2$, avec 56 p. 100 de cuivre, qui se rencontre surtout au Chili et dans d'autres régions de la côte ouest de l'Amérique du Sud, dans le sud de l'Australie, et que l'on traite dans les usines de Swansea. De grandes quantités de cuivre sont aussi extraites depuis 1869 par voie humide des *déchets de grillage* des pyrites ferrugineuses (cendres de pyrites).

Extraction du cuivre ¹. — Le cuivre est extrait de ses minerais soit par *voie sèche*, soit par *voie humide*.

EXTRACTION DU CUIVRE PAR VOIE SÈCHE. — L'extraction du cuivre par *voie sèche* s'effectue soit dans des *fours à cuve* (*méthode continentale*), soit dans des *fours à réverbère* (*méthode anglaise*).

Méthode continentale. — La *fonte des minerais sulfurés au four à cuve* est précédée d'un *grillage*, dans lequel une partie du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine se volatilise; une portion des métaux se transforme en sulfates, arsénates et antimoniates, tandis qu'une portion du minerai échappe au grillage. Dans la fusion réductrice (*fonte crue*) du produit du grillage, avec addition de matières pouvant former des scories, l'oxyde de cuivre est tout d'abord réduit à l'état de cuivre métallique, tandis que les sulfates prennent de nouveau la forme de sulfures qui, avec le cuivre métallique et les sulfures métalliques restés inaltérés, donnent naissance à la *matte brute* plus riche en cuivre, et par la réduction des arsénates et des antimoniates il se produit de l'antimoine et de l'arsenic métalliques (*speiss*). Les autres oxydes métalliques, notamment le peroxyde de fer réduit à l'état de protoxyde, se combinent avec les fondants de manière à donner naissance à une *scorie*. En répétant le grillage et la fusion réductrice (*fonte de concentration*), on finit par obtenir, à côté d'une petite quantité de *matte* (*matte mince*), du cuivre métallique (*cuivre brut*, *cuivre noir*) uni avec des métaux étrangers, desquels on le dépouille par une fusion oxydante (*raffinage*), dans laquelle les métaux, transformés en oxydes, se volatilisent ou bien passent dans la *scorie de raffinage*. Comme dans le raffinage, le grillage est ordinairement poussé trop loin, le *cuivre raffiné* (*cuivre rosette*) contient de l'oxydure de cuivre qui diminue sa malléabilité. A l'aide d'une fusion réductrice rapide, suivie d'une deuxième fusion sur sole entre des charbons, l'oxydure de cuivre est réduit et il se forme du *cuivre malléable*. Dans le raffinage du cuivre au four à réverbère, une seule opération suffit pour obtenir immédiatement le métal à l'état malléable.

La *fonte crue* pour *matte brute* des minerais grillés s'effectue dans des fours à cuve. La figure 218 montre la coupe verticale du four à cuve dont la figure 219 représente la vue antérieure (la poitrine du fourneau a été supprimée pour montrer l'intérieur de la cuve), et la figure 220 la partie inférieure. *tt* sont des ouvertures pour l'introduction des tuyères de la soufflerie; au moyen des orifices *oo* (*yeux*) qui se trouvent au-dessus de la pierre de sole et de deux petits canaux (*rigoles*), le contenu liquide

¹ Voyez C. SCHNABEL, *Traité de métallurgie*, édition française, par L. GAUTIER, t. I, p. 14 et suiv.

du four s'écoule dans les deux cavités hémisphériques *c* et *c'* (*creusets* ou *bassins de coulée*). Comme le minerai de cuivre grillé contient toujours du peroxyde de fer, celui-ci serait facilement réduit par une fusion simplement réductrice. Afin d'éviter cet inconvénient, on ajoute des substances pouvant former des scories (quartz ou

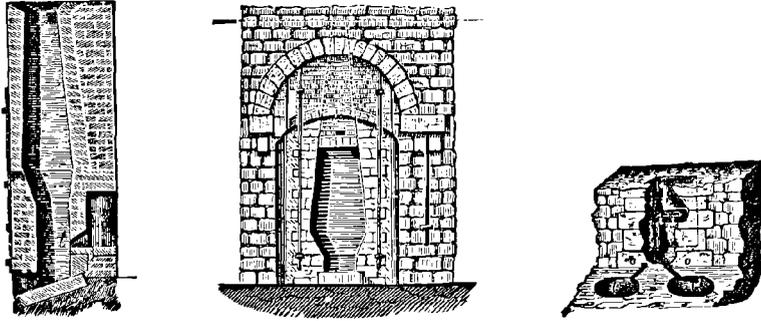


Fig. 218, 219 et 220. — Four à cuve pour l'extraction du cuivre par la méthode continentale.

fondants riches en silice). Le peroxyde de fer réduit à l'état de protoxyde s'unit à l'acide silicique pour former une scorie facilement fusible. Pendant la scorification les sulfures métalliques se séparent et se rassemblent dans la partie inférieure du four pour former la *matte brute*, qui est un mélange de sulfure de cuivre, de sulfure de fer et d'autres sulfures métalliques, et dont la richesse moyenne en cuivre est d'environ 32 p. 100. La scorie qui se forme en même temps porte le nom de *scorie pauvre*.

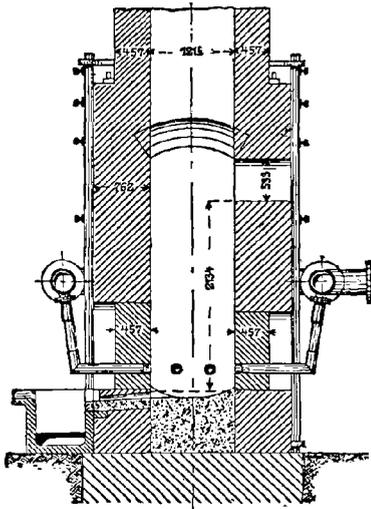


Fig. 221. — Four à cuve rectangulaire pour la fonte des minerais de cuivre; coupe verticale.

Dans l'Amérique du Nord, les *fours de fusion* sont généralement rectangulaires (four RASCHETTE avec parois verticales) et ils sont munis d'une armature de fortes barres de fer solidement établies (fig. 221 et 222). Le vent est fourni avec une pression de 0,7 kg. par cm^2 par une soufflerie de STURTEVANT. Le nombre des tuyères est de 15, dont 2 sur chacun des côtés étroits, et 5 ou 6 sur les longs côtés; ces tuyères sont placées dans des niches ménagées dans les parois de la cuve et qui à l'intérieur sont fermées par une maçonnerie légère, mais en matière plus réfractaire. De cette façon, l'intérieur est facilement accessible et peut être facilement réparé. Les masses fondues coulent dans l'avant-creuset, qui, au moyen d'un arc en briques réfractaires, est divisé en deux compartiments. La matte passe sous l'arc et elle est écoulée latéralement de l'avant-creuset, tandis que la scorie rassemblée dans le plus grand compartiment s'écoule par une rigole. Les deux moitiés du creuset sont recouvertes de charbon de bois. Si l'opération est attentivement surveillée et si la fusion a

lieu rapidement, comme cela est nécessaire, la scorie et la matte s'écoulent sans interruption des deux rigoles. On passe par jour dans un four 100 tonnes de minerai avec 15 à 16 p. 100 de coke de gaz. La scorie, avec environ 40 p. 100 d'acide silicique, contient 0,5 à 0,2 p. 100 de cuivre. Depuis quelque temps, ces fours sont souvent munis d'une chemise d'eau.

Le grillage de la matte a pour but de produire aussi complètement que possible son oxydation et en même temps d'éliminer le soufre présent. La matte grillée est fondue

dans un four à cuve avec addition de scories comme fondants, et l'opération est nommée *fonte de concentration*. La matte qui en résulte porte le nom de *matte de concentration*; elle contient environ 50 p. 100 de cuivre; après l'avoir complètement grillée, on la fond pour la transformer en *cuivre noir*.

Lorsqu'on a affaire à des minerais de cuivre purs, on néglige la fonte de concentration et l'on fond pour *cuivre*

noir (*cuivre brut*) la matte grillée à mort; cette opération, qui porte le nom de *fonte pour cuivre noir*, s'effectue dans un four à cuve moins haut (four à manche) que celui dont on se sert pour la fusion des minerais de cuivre grillés. La richesse en soufre de la matte a été par le grillage diminuée de telle sorte que le cuivre réduit ne peut plus maintenant être absorbé par la matte, et c'est pourquoi il se sépare, avec une petite quantité de matte (*matte mince, matte supérieure, matte pauvre*), sous forme de *cuivre noir*, qui contient 93-95 p. 100 de cuivre.

Raffinage du cuivre noir. — Le cuivre noir est maintenant débarrassé des impuretés (soufre et métaux étrangers) par une fusion fortement oxydante, dans laquelle

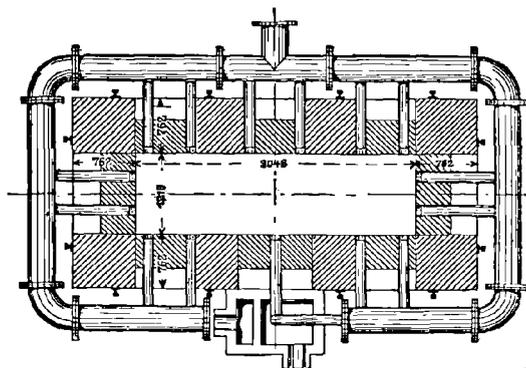


Fig. 222. — Four à cuve rectangulaire; coupe horizontale au-dessus des tuyères.

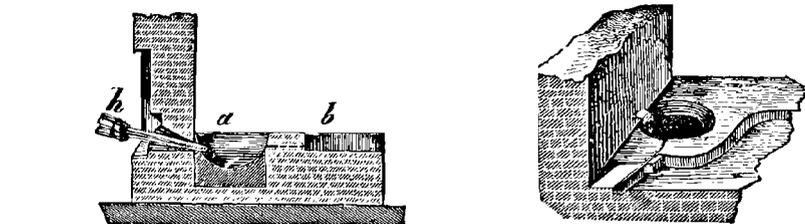


Fig. 223 et 224. — Raffinage du cuivre au petit foyer.

ces matières se scorifient plus tôt que le cuivre. Cette opération porte le nom de *raffinage du cuivre noir* et elle s'exécute au petit foyer ou au four à réverbère.

Le *raffinage au petit foyer* s'effectue dans le foyer dont la figure 223 représente la coupe verticale et la figure 224 une vue en perspective. Ce foyer consiste en une maçonnerie, sur la face supérieure de laquelle est pratiquée une cavité hémisphérique *a* (le creuset); *b* est une plaque de fonte qui recouvre le foyer. Deux tuyères,

dont l'une est visible en *h*, amènent le vent dans le feu et à la surface du cuivre. On fond le cuivre noir dans ce foyer, en ajoutant du charbon et avec l'aide de la soufflerie. Le soufre, l'arsenic et l'antimoine se volatilisent. Le peroxyde de fer et les autres oxydes non volatils se séparent avec l'oxydure de cuivre, en s'unissant à l'acide silicique du foyer pour former la *scorie de raffinage* qui surnage le cuivre et que l'on enlève de temps en temps. Lorsque le cuivre est raffiné, on arrête le vent et on enlève les charbons et les scories qui se trouvent à la surface du cuivre; on répand sur celle-ci du menu charbon, afin de la refroidir assez pour que, sans craindre une explosion, le cuivre puisse être refroidi superficiellement avec de l'eau. Il se forme un disque mince (*une rosette*), que l'on plonge aussitôt dans l'eau froide, afin d'empêcher l'oxydation du cuivre. On continue à verser de l'eau et à enlever les disques (*à lever les rosettes de cuivre*) jusqu'à ce que le creuset soit presque vidé. Le cuivre ainsi obtenu est le *cuivre rosette*, le *cuivre raffiné*.

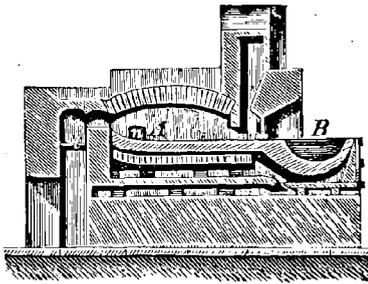


Fig. 225. — Raffinage du cuivre noir au four à réverbère.

Le *raffinage au four à réverbère* (à courant d'air forcé) est employé pour le cuivre brut très impur et lorsqu'on veut produire de grandes quantités de métal raffiné. Le *four de raffinage* est représenté en coupe verticale par la figure 225. A est la sole de fusion, B le creuset de raffinage (il y en a deux semblables), *n* la tuyère de la soufflerie, *l* la grille pour le combustible. Le procédé ressemble au raffinage au petit foyer.

Lorsque le cuivre est raffiné, on le fait couler dans les creusets et là on le transforme en cuivre rosette. Comme dans ce procédé, le combustible est séparé du cuivre, la purification de celui-ci est plus complète qu'au petit foyer.

*Traitement des schistes cuprifères du Mansfeld*¹. — Les *schistes cuprifères du Mansfeld* offrent la composition suivante :

Acide silicique.....	29,00	à	38,00	p. 100
Alumine.....	11,00	"	16,00	"
Chaux.....	11,00	"	14,00	"
Magnésie.....	2,25	"	3,50	"
Acide carbonique.....	7,00	"	13,50	"
Fer.....	0,85	"	3,31	"
Cuivre.....	2,01	"	2,93	"
Argent.....	0,010	"	0,021	"
Soufre.....	2,15	"	4,97	"
Bitume et perte au feu.....	10,00	"	17,00	"

Le zinc, le plomb, le manganèse, le nickel et le cobalt n'ont pas été dosés.

Les minerais sortant de la mine sont brûlés en tas longs et étroits, la combustion étant après l'allumage entretenue par le bitume. Indépendamment de ce dernier, on élimine ainsi la majeure partie de l'acide carbonique et une partie du soufre. Des analyses de *schistes brûlés* ont donné les résultats suivants :

1. Les mines du Mansfeld auraient commencé à être exploitées dès l'année 1199, année dans laquelle on aurait découvert, près de Hettstedt actuel, le premier schiste cuprifère. Dans tous les cas, les comtes de Mansfeld ont entrepris l'exploitation des mines dès l'année 1215, et au xv^e siècle, cette entreprise était très florissante.

Acide silicique.....	49,00	à	53,00	p. 100
Alumine.....	15,30	"	18,00	"
Chaux.....	10,00	"	18,00	"
Sesquioxyde de fer.....		environ	8,00	"
Magnésie.....	3,30	"	4,65	"

Les sulfures n'ont pas été dosés.

Les schistes brûlés sont fondus dans des fours à cuve, sans additions et on obtient d'une part une scorie (scorie brute) et d'autre part une matte cuivreuse, consistant en un mélange de sulfures métalliques. Une analyse de *scorie brute* a donné :

Acide silicique.....	47,630	Oxyde de plomb.....	0,232
Alumine.....	14,825	Protoxyde de fer.....	4,725
Chaux.....	18,380	Oxyde de zinc.....	1,165
Magnésie.....	6,732	Protoxyde de manganèse.	0,697
Protoxyde de cuivre.....	0,289	Protoxyde de nickel.. }	0,063
		— de cobalt.. }	

Une partie de cette scorie est rejetée directement aux haldes, une autre partie, refroidie lentement, est employée à cause de sa dureté, qui se rapproche de celle du basalte, pour le *pavage* des rues et l'*empierrement des routes*.

Les métaux se trouvent à peu près entièrement dans la *matte cuivreuse* sous forme de sulfures. L'analyse d'une pareille matte a fourni les résultats suivants :

Cuivre.....	41,360	p. 100	Zinc.....	3,711	p. 100
Argent.....	0,226	"	Nickel.....	0,300	"
Plomb.....	0,537	"	Cobalt.....	0,292	"
Fer.....	24,325	"	Arsenic.....	0,080	"
Manganèse.....	0,850	"	Soufre.....	25,815	"

On obtient en *matte cuivreuse* environ 7,5 p. 100 des minerais fondus et par suite par tonne de schiste en moyenne 30,2 kg. de cuivre et 0,176 kg. d'argent (= 0,580 p. 100 du cuivre). La matte cuivreuse est désulfurée par grillage dans des kilns (fours à cuve de 3 m. environ de hauteur) et les gaz du grillage, qui contiennent à peu près 4 à 5 p. 100 d'acide sulfureux, sont traités pour *acide sulfurique*, d'après la méthode ordinaire. Ce produit du grillage contient encore du cuivre et de l'argent combinés à du soufre et, afin de scorifier ou de volatiliser les éléments secondaires, il est refondu (*concentré*) avec addition de sable quartzeux. Dans cette opération, il se sépare un cuivre avec 94 p. 100 Cu et environ 0,9 d'argent, auquel on donne le nom de *fonds cuivreux*, tandis que la masse principale du cuivre et de l'argent passe sous forme de combinaisons sulfurées, avec de petites quantités d'autres métaux, dans la *matte concentrée*. Les métaux à éliminer, qui ont été oxydés par le grillage précédent, passent sous forme de silicates dans la scorie de concentration, qui contient 3 à 4 p. 100 de cuivre et 0,005 p. 100 d'argent et retourne à la fonte des minerais.

La matte concentrée, tenant environ 73 à 76 p. 100 de cuivre et 0,44 p. 100 d'argent, est désargentée d'après le procédé ZIERVOGEL et, dans ce but, elle est pulvérisée très finement dans des moulins à boulets, puis soumise à un grillage oxydant, dans lequel il se forme d'abord des sulfates de cuivre et de fer, qui ensuite se décomposent, tandis que maintenant du sulfate d'argent prend naissance. Le *sulfate d'ar-*

gent est dissous avec de l'eau et décomposé par le cuivre ; l'argent obtenu est comprimé, calciné, puis coulé en barres et livré au commerce comme *argent d'éclair* à 999-999,5 millièmes. Les résidus de la désargentaion (avec environ 0,017 p. 100 d'argent) sont traités directement pour cuivre raffiné. Dans ce but, ils sont desséchés, puis mélangés avec 8 à 9 p. 100 de houille et refondus dans des fours à réverbère. Le bioxyde de cuivre est ainsi réduit et les oxydes métalliques étrangers encore présents sont en majeure partie scorifiés par la cendre de la houille et l'acide silicique du sable quartzeux. La scorie de cette fonte est traitée, sous le nom de crasse de raffinage, pour cuivre de qualité inférieure. En même temps, une grande partie de l'acide sulfureux encore présent dans la masse fondue est éliminée. Pour expulser complètement SO_2 , on soumet le cuivre au perchage, en plongeant dans le bain métallique une tige de bois vert. Sous l'influence de l'oxyde de carbone et des gaz hydrocarbonés ainsi produits, l'acide sulfureux est éliminé et en même temps les petites quantités de protoxyde de cuivre contenues dans le métal sont réduites. Enfin, après élévation de la température, le cuivre est puisé. Le métal obtenu, désigné sous le nom de cuivre raffiné du Mansfeld A (MRA), contient :

Cuivre (MRB) préparé avec les crasses du raffinage.					
Cuivre.....	99,587	99,751	99,764	99,213	99,310
Argent.....	0,025	0,025	0,027	0,015	0,011
Nickel.....	0,240	0,107	0,109	0,427	0,396
Plomb.....	0,049	0,034	0,029	0,163	0,145
Fer.....	0,016	0,013	0,014	?	?
Soufre.....	traces	traces	traces	traces	traces

Une partie du cuivre est raffinée par électrolyse.

En 1897, les recettes totales se sont élevées à 61 133 611 fr. et les frais de fabrication à 57 749 166 fr. On a extrait 632 168 tonnes de minerais. Pour le grillage de la matte cuivreuse brute et l'utilisation de l'acide sulfureux, il y a eu en activité 128 kilns avec 9 systèmes de chambres de plomb d'une capacité, en chiffres ronds, de 38 000 m³.

Avec les minerais, on a fabriqué comme produits principaux : 18 248 tonnes de *cuivre*, 25 573 kg. d'*argent* et 17 150 tonnes d'*acide* sulfurique à 50-60° B. Les prix de vente se sont élevés en moyenne aux chiffres suivants :

	1897	1896
Pour le cuivre raffiné.....	129,51 fr.	(125,66 fr.) les 100 kg.
» le cuivre électrolytique.....	128,00 fr.	(123,12 fr.) les 100 kg.
» l'argent.....	101,06 fr.	(113,02 fr.) le kg.
» l'acide sulfurique.....	26,25 fr.	(26,87 fr.) la tonne.

Extraction du cuivre des minerais du Rammelsberg. — Dans l'usine d'Oker, les minerais de cuivre du Rammelsberg sont grillés et l'acide sulfureux dégagé est dirigé dans les chambres de plomb. A cause de la teneur élevée en zinc de ces minerais, on les fond avec des scories très basiques; ces scories contiennent :

	SCORIES DE	
	Minerai mixto.	Minerai de cuivre.
Acide silicique.....	24 p. 100	22 p. 100
Oxydes de fer et de manganèse.....	41 "	55 "
Oxyde de zinc.....	12 "	8 "
Alumine.....	6 "	6 "
Oxydes de baryum et de calcium.....	8 "	4 "

On y trouve en outre environ 1 p. 100 de cuivre, 0,5 p. 100 de plomb et 0,001 p. 100 d'argent.

Aux minerais grillés, on ajoute environ 15 p. 100 de kniest (schiste argileux avec cuivre pyriteux) et 60 à 70 p. 100 de scories du même travail, provenant partie de la concentration de la matte de cuivre, partie de la fonte des minerais de cuivre, et, mais seulement exceptionnellement, de scories de réchauffage; la teneur élevée en zinc exige aussi beaucoup de coke, environ 15 à 17 p. 100 du lit de fusion. On fond de cette façon, à Oker, annuellement, environ 24 tonnes de minerai, y compris le kniest.

Les fours employés sont des *fours ronds à bassin*; ils ont, à la hauteur de leurs cinq tuyères, 1,25 m. de diamètre et, dans le gueulard de leur cuve conique, 1,75 m.; leur hauteur est égale à 6 m. et le vent y est soufflé sous une pression de 35 à 40 mm. de mercure; ils travaillent avec gueulard obscur. La plus grande partie du zinc passe dans la scorie, le reste, partie dans la matte produite, partie dans la cuve du four sous forme de cadmie; la cuve est ainsi peu à peu rétrécie, de sorte que pour nettoyer le four on est obligé d'arrêter le travail après 6 à 8 mois avec des minerais de cuivre et au bout de 3 mois avec des minerais mixtes. Les dépôts de fer (loups) qui se rencontrent rarement sont arrêtés dans leur formation par fusion momentanée de matte riche en speiss, qui rend alors libre la sole de four. L'ouvrage n'est refroidi au moyen d'eau qu'aux tuyères. Les fours sont faits en moellons ordinaires; la cuve est entourée d'une chemise en tôle, d'une durée presque illimitée, qui repose sur des colonnes et est revêtue d'une simple couche de pierres. Les minerais de cuivre donnent une *matte brute* avec 30 à 35 p. 100 de cuivre; les minerais mixtes traités séparément fournissent du plomb d'œuvre et une matte plombeuse avec 22 à 25 p. 100 de cuivre; cette dernière, après avoir été grillée, est de nouveau soumise à une fonte de concentration et ensuite ajoutée à de la matte de cuivre brute. Indépendamment de la fonte des minerais, on pratique dans ces mêmes fours la première concentration de la matte plombeuse pauvre en cuivre, le traitement des épines provenant du ressuage, la fonte des résidus riches en argent avec de l'écume de zinc, ainsi que la réduction de la litharge, si les quantités de ces substances ne sont pas assez petites pour que l'on doive préférer les fours plus petits disposés pour ces différents usages, lesquels offrent la même disposition et ont également 6 m. de hauteur, mais seulement 1 m. à 1,25 m. de diamètre et 4 tuyères. Les travaux au four à réverbère sont pratiqués dans deux ateliers séparés; dans l'un a lieu la concentration de la matte brute, dans l'autre la préparation du cuivre noir avec la matte concentrée et le *raffinage du cuivre noir* pour anodes.

Dans l'*atelier de concentration*, on fond la matte brute grillée dans la fabrique d'acide sulfurique dans deux fours gallois de 8 tonnes, avec addition de 6 à 7 p. 100 de kniest et, sans retirer préalablement la scorie, on écoule la masse fondue dans une

série de marmites en fonte, qui sont munies d'un trop-plein et disposées en gradins. La scorie se sépare de la matte de telle façon que les marmites qui se trouvent les plus rapprochées de la coulée reçoivent de la matte; celles qui se trouvent plus éloignées et plus basses reçoivent la scorie. Cette matte concentrée, qui est entre la matte bronze et la matte blanche et contient 60 p. 100 de cuivre, est grillée sur un lit de bois et le grillage est poussé assez loin pour que la fusion subséquente fournisse du cuivre noir sans formation d'une nouvelle matte; cette fonte a lieu dans des fours analogues aux fours à concentration sans addition d'un nouveau fondant, parce que le revêtement en sable des parois du four, qui est renouvelé régulièrement, fournit l'acide silicique nécessaire pour la formation de la scorie.

Le cuivre noir est raffiné dans des fours de 7 tonnes environ pour cuivre pour anodes avec 98,5 p. 100 de cuivre, et 0,12 p. 100 d'argent, qui est ensuite dépouillé par électrolyse de l'antimoine, de l'arsenic et du bismuth qu'il renferme encore. Par l'électrolyse (p. 336), on obtient, avec les métaux précieux, un cuivre marchand pur (cuivre électrolytique). Ces deux sortes de cuivre offrent la composition suivante :

	Cuivre pour anodes.	Cuivre électrolytique.	
Cuivre	98,589	99,9937	99,9946
Argent et or.....	0,111	0,0050	0,0040
Plomb.....	0,039	—	—
Bismuth.....	0,096	—	—
Arsenic ..	0,454	—	—
Antimoine.....	0,350	0,0008	0,0011
Fer.....	0,030	traces	traces
Nickel.....	0,031	—	—
Oxygène.....	—	0,0024	0,0028
Insoluble.....	0,003	—	—

L'alliage de cuivre antimonifère et arsenifère obtenu lors de la fonte des minerais, ainsi que lors du travail de certains produits intermédiaires plombifères et cuprifères, est transformé, par fusion oxydante dans un four à réverbère à courant d'air forcé, en cuivre brut impur; ce dernier est coulé dans un bassin contenant de l'eau et ainsi transformé en grenailles qui servent à préparer, avec de l'acide sulfurique, du sulfate de cuivre. Le cuivre granulé renferme p. 100 : Cu 92,636, Ag + Au 0,405, Pb 0,337, Bi 0,464, As 2,152, St 2,950, Fe 0,157 et Ni 0,245.

Pour la fabrication du sulfate de cuivre, on se sert d'un vase dans lequel on peut faire passer un courant d'air et on arrose de temps en temps les grenailles avec un mélange d'acide sulfurique dilué chaud et d'eau mère de la cristallisation du sulfate de cuivre. Le sulfate de cuivre brut ainsi obtenu contient les métaux précieux, ainsi que du plomb et du bismuth et aussi la majeure partie de l'arsenic et de l'antimoine en combinaisons insolubles dans l'eau, qui, à cause de cela, forment, lors de la dissolution et de l'évaporation subséquentes du sulfate de cuivre dans des chaudières en plomb, un dépôt désigné sous le nom de *schlamm d'argent*. Après évacuation dans des vases à cristallisation de la solution de sulfate de cuivre surnageante, on débarasse ce dépôt du liquide adhérent au moyen de filtres-presses.

Méthode anglaise. — La fusion des minerais de cuivre au four à réverbère était surtout répandue en Angleterre. Depuis quelque temps, on emploie aussi les fours à cuve.

Les opérations fondamentales de l'extraction du cuivre par le procédé anglais sont les suivantes : 1° grillage des minerais sulfurés (*calcination*) ; 2° fonte des minerais grillés pour matte bronze (*melling for coarse metal*) ; 3° grillage de la matte bronze (*calcination of coarse metal*) ; 4° préparation de la matte blanche de concentration (*white metal*) par fusion de la matte blanche grillée avec des minerais riches ; 5° préparation d'une matte bleue de concentration (*blue metal*) par fusion de la matte bronze grillée avec les minerais grillés de richesse moyenne ; 6° préparation d'une matte blanche et rouge, par fusion des scories obtenues dans les opérations précédentes ; 7° rôtissage de la matte bleue n° 5 et préparation de la matte blanche extra ; 8° rôtissage de la matte blanche extra et préparation de la matte de concentration ; 9° rôtissage de la matte blanche ordinaire et des fonds cuivreux pour la préparation du cuivre noir (*blistered copper, cuivre ampoulé*) ; 10° raffinage du cuivre noir.

L'opération de la fonte pour matte bronze au four à réverbère a pour but de séparer, au moyen d'une fusion réductrice et dissolvante, le cuivre de la gangue et d'une partie des oxydes métalliques étrangers contenus dans le minerai grillé. Le peroxyde et le sulfure de fer se transforment en acide sulfureux et en protoxyde de fer, et ce dernier s'unit avec l'acide silicique présent pour former une scorie. A une température plus élevée, le bioxyde de cuivre est décomposé par le sulfure de fer et le sulfure de cuivre avec formation de peroxyde de fer et de cuivre métallique, et une partie de celui-ci se dissout dans la matte déjà formée, tandis qu'une autre partie est réduite par le peroxyde de fer à l'état d'oxydure, qui se scorifie à la température extrêmement élevée du four. Comme en brassant vivement la masse fondue on amène la matte et la scorie en contact immédiat, le sulfure de fer contenu dans la matte et l'oxydure de cuivre de la scorie se transforment en sulfure de cuivre et en silicate de protoxyde de fer, de telle sorte qu'il est à peu près impossible que le cuivre se scorifie. Le grillage de la matte bronze s'effectue le plus souvent dans le four à réverbère qui est employé pour le grillage du minerai.

Pour préparer la *matte blanche de concentration*, on fond la matte bronze grillée avec des minerais de cuivre riches, qui ne contiennent presque pas de sulfure de fer, mais seulement du sulfure de cuivre, du bioxyde de cuivre et du quartz en proportions telles que le sulfure de fer est oxydé par l'oxygène des oxydes ; tout le cuivre en se réunissant à celui ajouté en excès donne naissance à une matte, tandis que le fer passé à l'état de protoxyde forme une scorie avec le quartz.

La matte blanche de concentration produite est fondue pour *cuivre brut* (ou *cuivre noir*). On dépose la masse qu'il s'agit de traiter sur la sole d'un four à réverbère et l'on fait agir le feu pendant 12 à 24 heures. Par ce rôtissage, le soufre est séparé à l'état d'acide sulfureux et en même temps, soit par simple volatilisation, soit par oxydation et scorification, il y a élimination de l'arsenic, du cobalt, du nickel, de l'étain, du fer, etc. Pendant le rôtissage, l'oxydure et le sulfure de cuivre se décomposent mutuellement en donnant naissance à de l'acide sulfureux et à du cuivre métallique ($2\text{Cu}^{\circ}\text{O} + \text{Cu}^{\circ}\text{S} = \text{SO}^{\circ} + 6\text{Cu}$). Le *cuivre brut fondu* est coulé en saumons dans des moules. Il se recouvre à la surface d'ampoules noires, qui lui ont fait donner le nom de *cuivre ampoulé* (*blistered copper*). Sa cassure offre un aspect poreux, cellulaire, dû aux gaz et aux vapeurs (acide sulfureux, vapeurs d'arsenic) qui se dégagent pendant le bouillonnement du cuivre brut. Le cuivre brut ou cuivre

noir est déjà assez pur; il est à peu près exempt de soufre, de fer et d'autres métaux; il a cependant besoin d'être raffiné.

La dernière opération du procédé anglais, le *raffinage du cuivre noir*, s'effectue sur la sole d'un four à réverbère. On chauffe d'abord faiblement, afin de terminer l'oxydation. Au bout d'environ six heures, le cuivre entre en fusion. Lorsque tout le cuivre est fondu et que le four se trouve à une température élevée, on enlève la scorie rougeâtre riche en oxydure de cuivre. On couvre avec de la poudre de charbon de bois la surface du cuivre fondu et ensuite on introduit dans le bain métallique une grosse tige de bois vert. Ce *perchage* (*poling*) a pour but la réduction de l'oxydure de cuivre présent par les gaz qui se dégagent du bois, et lorsqu'elle est terminée, le cuivre est coulé en lingots.

Raffinage du cuivre natif. — Aux *États-Unis* le cuivre natif du lac Supérieur est traité au four à réverbère de façon à obtenir du cuivre pur et une scorie riche. La scorie contenant généralement de 5 à 14 p. 100 de cuivre, qui se forme lors de la fusion du cuivre brut avec des scories cuprifères et du calcaire, est épurée 4 à 6 fois et de nouveau traitée au four à réverbère ou à cuve. Le cuivre contient maintenant environ 0,72 p. 100 d'oxygène. Il est de nouveau chauffé, en faisant arriver l'air par la voûte, le cendrier et le pont de chauffe et agitant; on fait écouler de temps en temps la scorie contenant de 12 à 40 p. 100 de cuivre, pour la passer dans la charge suivante avec les scories de raffinage, jusqu'à ce que le cuivre soit surraffiné, c'est-à-dire qu'il contienne environ 1 p. 100 d'oxygène. Maintenant on élimine l'oxygène par perchage; dans ce but, on enlève complètement la scorie qui surnage le bain métallique, on couvre celui-ci avec du gros bois et du charbon de bois et l'on y plonge la perche de bois vert. Toutes les 10 ou 15 minutes, on prélève des échantillons jusqu'à ce que la cassure n'offre plus de taches noires, mais que celle-ci soit nerveuse et brillante.

Application de l'appareil Bessemer à la métallurgie du cuivre. — Les tentatives infructueuses faites par J. HOLVAY, en 1879, pour appliquer le convertisseur Bessemer au traitement des minerais de cuivre, furent reprises avec succès, en 1880, par P. MANHÈS, dans son usine de Védènes (Vaucluse). L'appareil employé par MANHÈS se compose essentiellement d'un cylindre horizontal en tôle A, garni intérieurement de briques réfractaires acides ou basiques (fig. 226 et 227) et auquel on peut imprimer sur des poulies un mouvement de rotation autour de son axe. Les orifices extérieurs *c* de la boîte à vent *d* se trouvent vis-à-vis les tuyères *e* et peuvent être fermés par des bouchons. En F pénètre la flamme venant d'un foyer quelconque, tandis que les produits de la combustion se dégagent par G. Lorsque l'appareil est de cette façon suffisamment chauffé, on le conduit devant le four qui contient le minerai fondu et on tourne le cylindre A, qui repose sur les poulies *r*, par l'intermédiaire des nervures K, jusqu'à ce qu'il ait pris la position représentée par la figure 228, et on y fait couler le métal fondu par l'orifice H. On peut aussi puiser le métal avec une poche pour le verser en A ou bien effectuer la fusion dans le cylindre même. Lorsque l'appareil a reçu une charge suffisante, on le transporte dans un lieu convenable, en faisant, à l'aide de la manivelle T, tourner les roues R sur des rails; ou remplit la boîte à vent d'air ou de gaz comprimé et l'on place le cylindre A dans une position convenable (fig. 229 et 230). Suivant l'effet que l'on veut obtenir, on fait communiquer la conduite *w* qui amène le vent avec le réservoir V, afin d'in-

suffler dans la masse liquide les substances pulvériformes qu'il renferme (*quartz*, etc.). En inclinant convenablement l'appareil, on peut verser la scorie et ensuite le métal (fig. 231).

La *matte cuivreuse* est traitée de la manière suivante : D'un four de fusion fixe ordinaire, par exemple, on la fait couler dans le cylindre chauffé A, puis on conduit ce dernier dans un endroit convenable et on le fait tourner jusqu'à ce que le vent passe à travers une couche suffisamment épaisse de la masse liquide. L'oxygène de l'air insufflé se combine avec le soufre, en donnant naissance à de l'acide

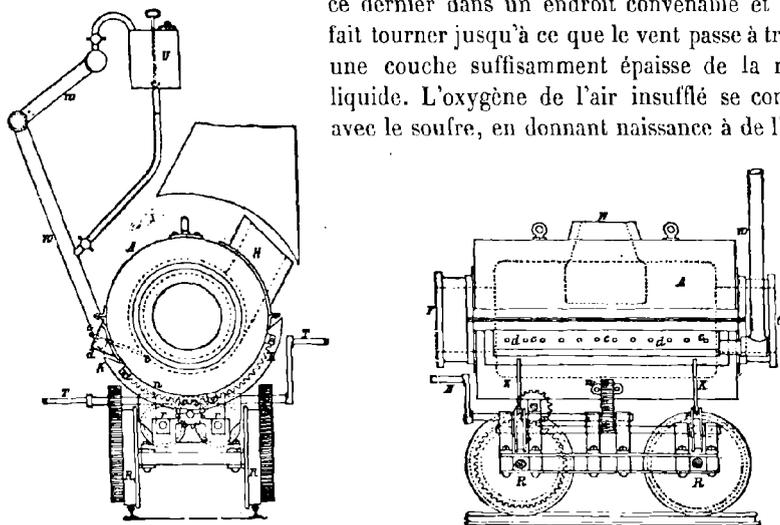


Fig. 226 et 227. — Appareil Bessemer pour l'extraction du cuivre.

sulfureux, et avec les autres substances pour former des oxydes qui, avec les gaz, sont conduits dans les chambres de condensation, où ils se précipitent. L'acide sulfureux peut être dirigé vers des chambres de plomb, et transformé en *acide sulfurique*. La majeure partie du peroxyde de fer formé reste dans le bain et le revêtement en briques deviendrait bientôt inserviable, si on n'insufflait continuellement de la silice. C'est pour cela qu'aussitôt qu'on commence à injecter l'air on met le réservoir V rempli de silice en communication avec la conduite W. Comme toutes les substances facilement oxydables se dégagent en premier lieu, il ne reste plus finalement dans le cylindre que du sous-sulfure de cuivre, ce que l'on reconnaît très nettement à la couleur de la

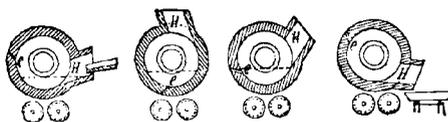


Fig. 228, 229, 230 et 231. — Différentes positions de l'appareil Bessemer.

flamme. Maintenant, on tourne le cylindre de façon que les tuyères arrivent à se trouver bien au-dessus de la surface du métal. A partir de ce moment, le cuivre se trouve en excès, parce que le soufre est continuellement brûlé, et il se sépare de la combinaison. Grâce à sa plus grande densité, le cuivre se rassemble au-dessous du sous-sulfure qui reste et maintenant on dirige les tuyères de telle sorte que le vent ne souffle que dans ce dernier; de cette façon le sous-sulfure de cuivre est peu à peu décomposé. Il ne reste plus finalement que du cuivre brut dans le cylindre, que l'on vide, ou que l'on peut aussi employer pour raffiner le cuivre à la manière

ordinaire. Lorsque tout le fer est oxydé, on tourne alors le cylindre dans la position de la figure 228, et l'on écoule la scorie.

Dans l'usine à cuivre de Bogoslowk (Oural), les minerais grillés sont fondus pour matte brute à 20 p. 100 de cuivre en moyenne; on fond ensuite cette matte dans l'appareil Bessemer A (fig. 232 et 233), d'abord pour matte blanche avec 64 p. 100 environ de cuivre et celle-ci est ensuite traitée, dans une opération particulière, pour cuivre noir tenant 96 p. 100 environ de cuivre et qui est raffiné. On peut de cette façon séparer les scories pauvres de la première opération des scories riches qui se forment vers la fin, on perd moins de cuivre, et le surcroît de dépense de la fonte pour matte au four à réverbère est peu élevé. AUERBACH donne aux buses *b*, qui reçoivent le vent par *a*, une inclinaison de 45° , et il choisit les quantités de façon que, aussitôt que la matte blanche ou le cuivre noir se sont formés, la séparation de

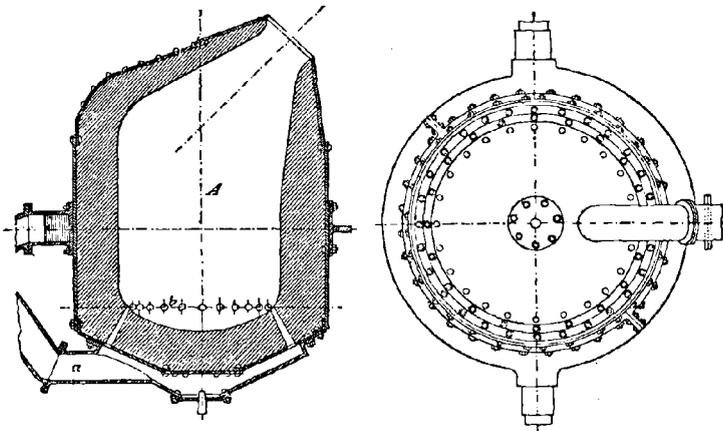


Fig. 232 et 233. — Convertisseur de Bogoslowk (Oural).

la matte ou du cuivre d'avec la scorie se produise un peu au-dessus des buses. Dans la première opération, les mattes brutes sont chargées par quantités de 1,6 tonne et fondues en 3 heures avec du bois. On place alors le convertisseur horizontalement, puis, par une rigole mobile revêtue d'un mélange de charbon et de quartz, on fait couler la matte dans le col du convertisseur, et après avoir redressé celui-ci on commence à souffler; le soufre et le fer s'oxydent et il sort du col de l'appareil une flamme jaune un peu violette sur les bords, qui lance des étincelles répandent une vive clarté. A mesure que l'oxydation du fer diminue, elle devient plus petite et prend une coloration verte. Lorsqu'elle est devenue complètement verte (au bout de 25 à 30 minutes), on écoule dans des moules la matte blanche contenant en moyenne 64 p. 100 de cuivre et, pendant le refroidissement, on sépare la scorie à coups de marteau. — Dans la seconde opération, la matte est de nouveau liquéfiée au four à réverbère. La température baisse, le soufre ne contribue que peu à la production de la chaleur, de temps en temps la matte menace de se solidifier, et il faut alors projeter du charbon dans le convertisseur. On regarde l'opération comme achevée au bout d'une heure à 1 heure 1/2, si en maintenant une cuiller dans l'appareil les matières projetées qui y restent adhérentes ne contiennent pas de matte blanche;

la flamme, verte au début, devient jaune-rouge vers la fin. On écoule alors la scorie avec 5 à 6 p. 100 de cuivre; on fait ensuite couler le cuivre noir, qui est soumis au raffinage dans le four à réverbère.

D'après PARSONS (1897), les *convertisseurs pour matte cuivreuse* sont garnis d'un mélange damé de 80 parties de quartz et de 20 parties d'argile. La matte est refondue dans un cubilot avec chemise d'eau et écoulée dans le convertisseur préalablement chauffé. 2 tonnes d'une matte à 56 p. 100 sont traitées en 80 minutes pour cuivre à 99 p. 100. Lorsque, au bout de 30 à 40 minutes, la flamme est devenue bleu clair, la scorie est enlevée et, au bout de 40 à 50 autres minutes, le métal est écoulé.

Les impuretés du cuivre sont séparées au convertisseur beaucoup plus rapidement qu'au four à réverbère. Le sursoufflage a une action épurante particulièrement énergique.

EXTRACTION DU CUIVRE PAR VOIE HUMIDE. — L'extraction du cuivre par *voie humide* (extraction hydrométallurgique) est maintenant de plus en plus employée. La grande facilité avec laquelle le cuivre peut être mis en dissolution et ensuite précipité a donné l'idée d'essayer l'extraction par voie humide, lorsque, à cause de la pauvreté des minerais, la voie sèche ne donne pas de résultats avantageux, ou bien encore lorsqu'il s'agit du traitement de certains produits intermédiaires des usines métallurgiques.

Céméntation. — La *céméntation* consiste à précipiter par le fer métallique le cuivre d'une solution de vitriol bleu; on rencontre dans la nature, sous forme d'eaux de mine ou d'eaux cémentatoires (ou vitrioliques), des dissolutions de ce genre. On nomme *cuivre de cément* le cuivre obtenu en précipitant les dissolutions de ce métal par le fer. On monte d'abord les eaux cémentatoires dans un grand réservoir, afin qu'elles se clarifient en laissant déposer l'oxyde de fer hydraté qu'elles tiennent en suspension, et on les dirige ensuite dans les bassins de céméntation, où se trouve du vieux fer destiné à décomposer le sulfate de cuivre. De temps en temps, les dépôts sont brassés dans les bassins, et le liquide trouble avec tout ce qu'il tient en suspension est amené dans un grand bassin, où les particules suspendues se déposent. Le même procédé est employé pour le traitement des minerais pauvres, ocreux et pyriteux, ainsi que des pyrites effleurées et des résidus de grillage des pyrites cuivreuses (cendres de pyrites). Pour pouvoir dissoudre le cuivre, on laisse les pyrites cuivreuses *s'effleurir*, ou bien on les soumet à un *grillage* (oxydant ou chlorurant). Afin d'obtenir la désagrégation plus rapide des combinaisons du cuivre, on produit aussi, indépendamment du grillage, la sulfatation des minerais ou des produits au moyen de gaz de grillage. La *précipitation* du cuivre de la dissolution s'effectue à l'aide du fer, ou bien, comme en Norvège, on précipite le métal (d'après le procédé de SINDING) au moyen de l'hydrogène sulfuré, et l'on traite le sulfure de cuivre précipité soit pour sulfate de cuivre, soit pour cuivre métallique.

Les *cendres de pyrite* contenant du cuivre et de l'argent sont (à Duisburg, Königshütte) grillées dans des mouffles avec 3 à 5 p. 100 de sel, puis lessivées avec de l'eau et fondues pour fer (voy. p. 223). De la solution on précipite l'argent par l'iode de potassium, puis le cuivre au moyen de déchets de fer. Pour précipiter le bismuth, le plomb et l'argent des dissolutions, on a aussi proposé le chromate de sodium (1894). KESTNER (1893) fait passer, sur les cendres de pyrite chauffées à 400-450°, de l'acide chlorhydrique et de l'air et il dissout le cuivre par lixiviation.

Procédé de Daetsch. — D'après le procédé de DÖETSCH, qui est employé dans les usines de Rio-Tinto (Espagne), les pyrites sont traitées par le perchlorure de fer : $\text{CuS} + \text{F}^2\text{Cl}^6 = 2\text{FeCl}^3 + \text{CuCl}^2 + \text{S}$ et $\text{Cu}^2\text{S} + \text{Fe}^2\text{Cl}^6 = 2\text{FeCl}^3 + \text{Cu}^2\text{Cl}^2 + \text{S}$. Ce qu'il y a de remarquable dans ces réactions et ce qui les rend importantes au point de vue pratique, c'est que le perchlorure de fer en solution attaque surtout les sulfures de cuivre, tandis qu'il laisse la pyrite de fer presque complètement inaltérée. Au lieu du perchlorure de fer, on emploie une solution de sulfate de peroxyde de fer et de sel marin, dans laquelle il se forme, par double décomposition, du sulfate de sodium et du perchlorure de fer. La solution du perchlorure de fer est disséminée uniformément sur le haut des tas de minerais. Le liquide traverse la masse et s'écoule dans un réservoir, où il se clarifie, après quoi on le dirige dans les bassins où s'effectue la précipitation (la cémentation) au moyen de gueuses de fonte ou de vieux rails. Avant d'être mises en tas, les pyrites sont mélangées avec 0,5 p. 100 de sel marin et une égale quantité de sulfate de peroxyde de fer. La hauteur des tas varie de 4 à 5 m. Au moyen d'une lixiviation méthodique, on enlève en quatre mois aux pyrites contenant 2,68 p. 100 de cuivre la moitié en moyenne de cette quantité, c'est-à-dire 1,34 p. 100, et, en deux ans, 2,2 p. 100, tandis que, d'après l'ancien procédé de grillage en tas et de lixiviation à l'eau pure, on ne pouvait obtenir que 1,1 p. 100. Après la précipitation du protochlorure de cuivre par le fer, la liqueur mère appauvrie est revivifiée au moyen d'un courant de chlore; ce dernier est obtenu, par calcination, au contact de l'air, d'un mélange de sel marin et de sulfate de fer : $2\text{FeSO}^4 + 4\text{NaCl} + 3\text{O} = \text{Fe}^2\text{O}^3 + 2\text{Na}^2\text{SO}^4 + 2\text{Cl}^2$. [En même temps que le cuivre précipité, on recueille certaines boues ou schlamm renfermant du cuivre, et ces boues, désignées sous le nom de *papuchas*, sont fondues au four à manche].

Le cuivre brut obtenu par la fusion du cuivre de ciment, souvent avec addition de chaux, est ensuite raffiné comme il est dit p. 236. Nous ferons remarquer à ce sujet que l'on emploie avec succès le phosphore pour la réduction de l'oxydure de cuivre, surtout avec le cuivre exempt de bismuth et de plomb; il est convenable d'envelopper le phosphore (rouge) dans une mince feuille de cuivre. D'après STAHL (1887), le mieux est d'ajouter le phosphore dans les moules au moment du coulage du cuivre.

En général, les cuivres, traités lors du raffinage pour l'élimination partielle de l'oxygène par le phosphore, le manganèse phosphoreux, etc., sont plus tenaces et plus résistants que les cuivres deux fois perchés. Après le premier perchage, le cuivre offre une teneur en oxygène d'environ 0,2 p. 100, qui permet de laminer et de forger le métal au rouge, mais non à la température ordinaire. Si, pour détruire cette propriété d'être cassant à froid, on cherche à abaisser la teneur en oxygène à 0,07-0,05 p. 100 en continuant le perchage, le cuivre dissout souvent des gaz dégagés en quantité telle, que, par suite de sa porosité, il répond encore moins aux exigences que lorsqu'il avait une teneur plus élevée en oxygène. C'est cette absorption de gaz qui fait monter le cuivre dans les moules. C.-TH. BÖETCHER (1876) a attribué ce phénomène à l'absorption d'acide sulfureux par le cuivre raffiné liquide, lequel gaz, lors du refroidissement de ce dernier, redevient libre et se produit par l'action du sulfure de cuivre sur du protoxyde de cuivre : $2\text{Cu}^2\text{O} + \text{Cu}^2\text{S} = 3\text{Cu}^2 + \text{SO}^2$; tandis que, d'après LEDEBUR (1885), la décomposition mutuelle du protoxyde et du

protosulfure de cuivre se ralentit à mesure que ces corps diminuent dans le bain métallique. HAMPE (1885) a trouvé que le cuivre, bien qu'il renferme de l'oxygène, peut encore contenir du sulfure de cuivre avec l'acide sulfureux. Trois cuivres du Mansfeld offraient, par exemple, la composition suivante :

	I	II	III
Cuivre	98,9048	99,5200	99,6125
Argent.....	0,0287	0,0280	0,0292
Plomb.....	0,0208	0,0232	0,0200
Arsenic.....	0,0223	0,0228	0,0172
Antimoine.....	0,0059	0,0031	0,0023
Nickel.....	0,2200	0,2142	9,2112
Fer.....	0,0029	0,0039	0,0039
Oxygène.....	0,7464	0,1546	0,0752
Soufre.....	0,0036	0,0021	0,0024

I. Cuivre surraffiné, après une fusion de neuf heures et une oxydation de quatre heures. — II. Cuivre raffiné, après un premier perchage d'une heure et demie. — III. Cuivre raffiné après un second perchage d'une heure.

Cette circonstance, que les cuivres les plus purs, même en se servant du meilleur combustible, montent d'autant plus que la période du deuxième perchage a duré plus longtemps, prouve que l'acide sulfureux n'est pas toujours la cause du montage, mais que ce dernier peut aussi être produit par les gaz du perchage (hydrocarbures, oxyde de carbone, hydrogène). STAHL a constaté qu'il n'y avait pas de traces de soufre dans les cuivres fortement perchés et montés. Si le montage est produit par l'acide sulfureux, on doit encore trouver, d'après STAHL, du soufre dans le cuivre. Il est très difficile, pendant le puisage du cuivre, de régler l'accès de l'air de façon que tous les gaz combustibles brûlent et que le cuivre demeure inaltéré. Lorsque l'afflux de l'air est trop restreint, il se trouve dans le four une atmosphère réductrice, le cuivre absorbe du gaz oxyde de carbone, son affinage augmente pendant le coulage, il devient poreux, et il faut lui restituer sa compacité par oxydation ou par les moyens dont il sera question plus loin. Si l'accès de l'air est trop abondant, l'affinage du cuivre diminue, il absorbe trop d'oxygène et il doit être soumis à un nouveau perchage. Les gaz de la combustion ne sont pas alors absorbés, parce que leurs produits de combustion (acide carbonique, vapeur d'eau) ne sont pas absorbables.

Une addition de *plomb* empêcherait le montage du cuivre par l'acide sulfureux, parce que ce métal se transforme avec l'acide sulfureux en sulfure et oxyde de plomb; en outre, elle rendrait le cuivre plus propre au laminage et au martelage par élimination de l'antimoine et de l'arsenic. Suivant STAHL, le plomb rend le cuivre poreux dense en s'y dissolvant, se vaporisant partiellement et expulsant, comme l'acide carbonique et la vapeur d'eau, les gaz absorbés. En ajoutant trop de plomb, lors du raffinage, le cuivre devient écailleux lorsqu'on le lamine. — Dans certaines circonstances, l'*arsenic* empêche l'absorption des gaz du perchage et maintient par conséquent le cuivre dense. Un pareil cuivre arsenical, même s'il a été obtenu par un second perchage longtemps prolongé, possède avec une faible teneur en oxygène, à cause de sa densité, la propriété de pouvoir être travaillé mécaniquement mieux que le cuivre raffiné moins dense ou plus riche en oxygène, même avec une teneur en arsenic de 1 p. 100. — L'*antimoine* semble se comporter comme l'arsenic.

Extraction et purification du cuivre par l'électricité. — Le dispositif établi par MARCHESI pour une Société, à Cazarza, près Gènes, se compose de 20 machines SIEMENS pour l'électrolyse, lesquelles, avec une tension de 15 volts et une intensité de courant de 250 ampères, servent chacune 12 bains. Une partie des minerais de cuivre à traiter est, d'après un procédé variable avec la qualité de ces derniers, fondue en une matte, qui sert d'anode (voy. p. 338) dans l'opération et se compose d'environ 30 p. 100 de cuivre, 30 pour 100 de soufre et de 40 p. 100 de fer. On grille une autre partie des minerais et on l'emploie ensuite pour préparer une solution qui contient la quantité de sulfate de cuivre nécessaire pour que le sulfate de fer des anodes puisse servir à la décomposition électrolytique de la solution de sulfate de cuivre. La partie du minerai destinée aux anodes est fondue pour matte bronze d'après le procédé ordinaire. On coule la matte bronze en plaques minces et on y adapte une lame de cuivre afin d'établir la communication avec le courant. Les cathodes (voy. p. 339) sont formées de lames de cuivre minces. Une partie des minerais est grillée, afin de préparer les sulfates nécessaires pour l'électrolyse. Les minerais grillés sont lessivés systématiquement avec addition d'acide sulfurique, afin de dissoudre le cuivre à l'état de bioxyde, et la solution obtenue, qui se compose de sulfate de cuivre et de sulfate de fer, est envoyée dans les bassins, dans lesquels le cuivre se précipite sur les cathodes; en même temps, les sulfures métalliques qui forment les anodes sont attaqués; il se forme alors des sels de fer et de l'acide sulfurique, qui empêche la précipitation du fer du sulfate de fer et le dégagement d'hydrogène. Afin de maintenir la saturation de la solution et sa composition exacte, elle est amenée au moyen des tubes collecteurs des différents bains dans les cuves à lixiviation et de cette façon on entretient une circulation régulière et continue entre les bains et les cuves à lixiviation. La tension nécessaire s'élève alors à 1 volt environ. En disposant convenablement les bains, donnant à la solution une composition appropriée et établissant une circulation convenable, on obtient un rendement journalier en cuivre de 20 kg. pour 1 cheval. La figure 234 montre d'une manière encore plus nette les opérations successives du procédé. Au bout de quelque temps, l'usine de Cazarza dut cesser son travail; elle l'aurait maintenant repris après avoir surmonté les difficultés techniques. A Stollberg, près Aix-la-Chapelle, il a été établi une usine pour le même procédé, mais elle a maintenant cessé de travailler.

SIEMENS et HALSKE, dans leur usine de Martinikenfeld, près Berlin, ont établi pour l'extraction du cuivre une grande installation, qui a fonctionné pendant quelque temps, à partir de juin 1890. Le liquide soumis à l'électrolyse se composait d'une solution de sulfate de fer et de sulfate de cuivre, additionnée d'un peu d'acide sulfurique libre, afin d'augmenter la conductibilité. Cette solution était amenée sans interruption dans le compartiment des cathodes, sur lesquelles une partie du cuivre, sous l'influence du courant électrique, se déposait à l'état métallique; elle passait ensuite dans le compartiment contenant les anodes, du fond duquel elle était finalement élevée. Pendant ce trajet, le sulfate de protoxyde de fer était d'abord transformé en sulfate de peroxyde basique, puis en sulfate neutre, par absorption d'acide sulfurique libre provenant de la décomposition du sulfate de cuivre. La solution de sulfate neutre de peroxyde de fer qui s'écoule a la propriété de transformer le protosulfure et le bisulfure de cuivre, ainsi que le cuivre métallique en sulfate. Le sul-

fate de peroxyde de fer est ainsi de nouveau transformé en sulfate de protoxyde, tandis que l'oxygène qui devient libre oxyde le cuivre.

Cette oxydation ou dissolution du cuivre, avec un grand nombre de minerais sulfurés finement pulvérisés, se fait complètement, même lorsque ceux-ci sont à l'état cru, si l'on a soin de chauffer modérément la dissolution, tandis qu'avec d'autres minerais il est nécessaire de faire précéder la dissolution du cuivre d'un léger grillage de leur poudre, grillage par lequel la combinaison cuprique est surtout transformée en sous-sulfure. Le liquide sortant des cellules à électrolyse, en partie décuivré et en même temps oxydé, était mélangé sans interruption avec la poudre de minerai nécessaire, puis il était amené au commencement de la rigole et il sortait de celle-ci à l'autre extrémité avec la poudre décuivrée. La solution, ainsi redevenue riche en cuivre et de nouveau désoxydée, était ramenée à l'appareil à électrolyse. Ce procédé n'a pas non plus jusqu'à présent donné les résultats qu'on en attendait.

Suivant le procédé indiqué par HÖPFNER, les minerais de cuivre moulus sont traités par une solution de bichlorure de cuivre et de la solution de protochlorure de cuivre ainsi obtenue, le cuivre est précipité par électrolyse. Jusqu'à présent, ce procédé n'est employé que par une usine de Papenburg, qui est entrée en activité à la fin de 1898.

Dans cette usine, les minerais sont finement pulvérisés à l'aide d'un moulin à boulets de KRUPP, après quoi ils sont traités dans un tambour rotatif par une solution bouillante de bichlorure de cuivre; le cuivre et l'argent, le plomb et le nickel sont ainsi dissous, pendant que le bichlorure de cuivre est transformé en protochlorure. La solution est filtrée, puis elle est dépouillée au moyen de chaux des éléments nuisibles qui ont pu entrer en dissolution — arsenic, antimoine, bismuth et fer — et l'argent en est ensuite isolé. La liqueur ainsi purifiée s'écoule ensuite dans un bain dont les anodes en charbon et les cathodes en cuivre sont séparées au moyen de diaphragmes. Le cuivre de la solution se précipite sur les cathodes en formant un dépôt finement cristallin. Aux anodes la solution absorbe le chlore mis en liberté en reformant avec lui du bichlorure de cuivre qui, après avoir

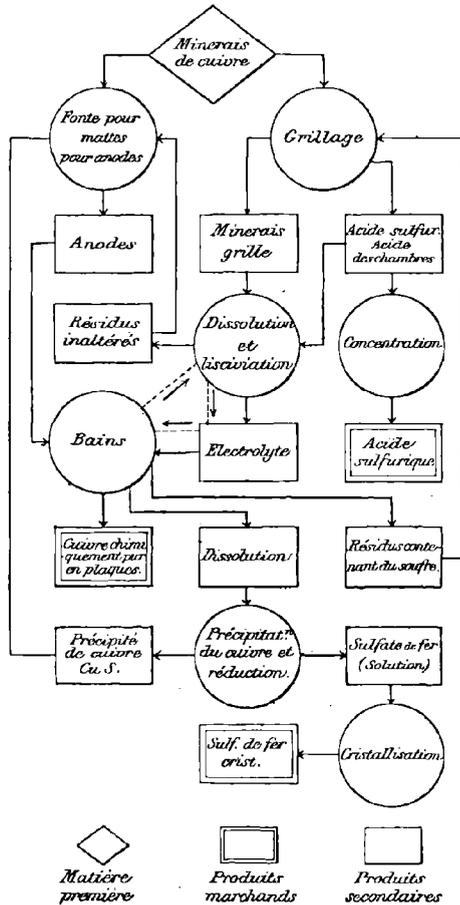


Fig. 234. — Représentation schématique des opérations de l'électro-métallurgie du cuivre.

été chauffé de nouveau, est employé pour la lixiviation de minerais. En vingt-quatre heures, 91 p. 100 du cuivre contenu dans les minerais (pyrites brutes de Rio Tinto avec 3,37 p. 100 Cu) sont dissous, tandis qu'il ne se dissoudrait qu'environ 3 p. 100 du fer du minerai. Après un plus long contact, la quantité du cuivre dissous s'élèverait à 98,5 p. 100 et celle du fer entré en dissolution seulement à 4 p. 100 environ. Après la séparation électrolytique du cuivre, le plomb et le nickel qui peuvent encore se trouver dans l'électrolyte sont également séparés, le premier à l'état spongieux, le dernier en plaques compactes exemptes de cuivre.

D'après COEUX (1895), l'extraction du cuivre peut avoir lieu sans diaphragmes à l'aide de l'appareil représenté par la figure 235. La solution de protochlorure de cuivre dans de l'acide chlorhydrique contenant du chlorure de sodium arrive sans interruption dans la partie supérieure de l'appareil, tandis que la solution de bichlorure de cuivre s'écoule dans la partie inférieure, pour être ensuite employée de nouveau à la lixiviation des minerais. Il n'a rien été publié relativement à l'emploi de cet appareil dans la pratique.

Raffinage du cuivre. — Pour le *raffinage du cuivre*, SIEMENS recommande une distance de 5 cm. entre les électrodes, une intensité de courant de 20 à 30 ampères par m² de surface des cathodes et comme bain une solution de 150 gr. de sulfate de cuivre et de 50 gr. d'acide sulfurique dans un litre d'eau. La tension dans le bain ne s'élève alors qu'à 0,1-0,2 volt. Il est essentiel que le bain soit toujours acide et maintenu en mouvement continu.

L'influence du mouvement sur la tension se fait d'autant plus sentir que le cuivre brut est moins pur, comme le montrent les résultats suivants d'expériences faites avec des cathodes en cuivre pur électrolytique, la distance entre les électrodes étant de 5 cm. et la densité de courant de 20 ampères par m² :

1 LITRE DE SOLUTION CONTIENT	ANODES	TENSION EN VOLTS	
		Avec mouvement de la solution	Sans mouvement de la solution
150 gr. de sulfate de cuivre et 50 gr. d'acide sulfurique,	Cuivre pur.....	0,095	0,095
	Cuivre noir.....	0,120	0,120
	Matte de cuivre....	0,40	0,40
	Cuivre noir.....	0,24	0,243
150 gr. de sulfate de cuivre.	Cuivre pur.....	0,275	0,278
	Matte de cuivre....	0,532	0,535
7,96 gr. de sulfate de cuivre, 158,2 de sulfate et fer de 50 gr. d'acide sulfurique.	Cuivre pur.....	0,22	0,75
	Cuivre noir.....	0,25	0,75
	Matte de cuivre....	0,50	1,00
Même solution sans acide sulfurique.	Cuivre pur.....	0,30	1,10
	Cuivre noir.....	0,35	1,15
	Matte de cuivre....	0,75	1,30

Les anodes en cuivre noir employées contenaient pour 100 : 96,6 de cuivre, 0,403 d'argent, 0,011 d'or, 1,23 d'arsenic, 1 de fer et 0,54 de soufre.

Mais, abstraction faite de cette élévation de la différence de potentiel, la nature physique et chimique du précipité est aussi influencée de la manière la plus

fâcheuse par un mouvement défectueux de la solution. Plus ce dernier est vif, plus le cuivre est pur, finement cristallisé et malléable, même dans une liqueur tout à fait pure et en observant exactement les autres conditions normales.

Les impuretés qui sont introduites dans la dissolution par les anodes en cuivre noir, en cuivre ampoulé, etc., consistent principalement en antimoine, arsenic, bismuth, cadmium, carbone, cobalt, or, fer, plomb, manganèse, platine, argent, étain, zinc et sulfures de fer, de cuivre, d'argent, d'aluminium, de calcium, de magnésium, de silicium. (Le cuivre noir, par exemple, contient 1,23 p. 100 As, 1 p. 100 Fe, 0,54 p. 100 S, 0,4 p. 100 Ag, 0,011 p. 100 Au.) Dans une solution acidifiée de cuivre se dissolvent le cadmium, le cobalt, le fer, le zinc, l'aluminium, le magnésium et les alcalis; l'antimoine, l'arsenic, le bismuth, l'étain et le silicium n'entrent que partiellement en dissolution, et le carbone, l'or, le platine et le soufre, ainsi que le plomb, l'argent et le bioxyde de cuivre se précipitent. Lorsque les anodes sont impures, leur dissolution est très irrégulière, elles se désagrègent partiellement et forment un schlamm au fond du bain; en outre, il se forme à leur surface un dépôt non conducteur, qui augmente la résistance.

La présence de zinc, de cadmium, de manganèse ou de fer dans les anodes favorise, bien qu'à un faible degré, l'action normale du courant, ce qui toutefois est plus que complètement compensé par les inconvénients qui en résultent. Si la solution contient des sels de sesquioxyde de fer ou de manganèse, ils apparaissent à la cathode sous forme de sels de protoxyde, de sorte qu'une partie du courant est employée en pure perte à l'accomplissement de cette réduction.

Par suite de la destruction partielle des anodes, la solution est toujours plus pure que celles-ci; cependant elle contiendra toujours plus ou moins des sulfates de fer, du zinc, du manganèse, du cadmium, du cobalt, de l'aluminium, du magnésium, du calcium, du potassium et du sodium, des sulfates basiques de l'antimoine, du fer, du bismuth et de l'étain, ainsi que des acides arsénieux et arsénique; de ces corps, c'est le sulfate de fer qui est surtout en grande quantité, tandis que les combinaisons de l'arsenic, du bismuth et de l'antimoine sont les plus ennuyeuses, parce qu'elles s'allient avec le précipité de cuivre.

Le cuivre électrolytique même le plus pur contient de faibles traces de fer, de bismuth et d'argent. Les conditions pour l'obtention de cuivre aussi pur que possible sont : 1° l'absence d'argent, de bismuth, d'antimoine, d'arsenic et d'étain dans la dissolution; 2° densité de courant modérée à la cathode; 3° limpidité constante et mouvement de la dissolution; 4° éviter tout contact du dépôt avec la cathode. Plus la précipitation est lente, plus le cuivre est pur.

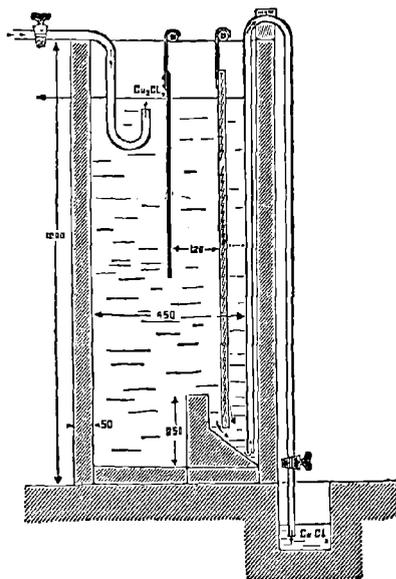


Fig. 235. — Appareil de Coehn.

Le premier dispositif de ce genre a été établi à Oker, en 1878, par SIEMENS et HALSKE; d'autres dispositifs ont été ensuite installés avec la machine C¹ à Moabit, près Berlin, chez KAYSER ET C^{ie}, avec la machine C² chez SCHREIBER, à Burbach près Siegen, avec la machine C¹⁸, pour l'usine royale, en Silésie, et l'usine impériale et royale de Wittkowitz, en Moravie. Des installations analogues sont en activité dans l'affinerie de l'Allemagne du Nord, à Hambourg, à Mansfeld, chez OESCHER, MESDACH ET C^{ie}, à Biache-Saint-Vaast (Pas-de-Calais), etc.

Le *schlamm des anodes* peut contenir, suivant la nature du cuivre brut argentifère, de l'or, de l'argent, du platine, du cuivre métallique, du protoxyde de cuivre, du sous-sulfure de cuivre, des sulfates basiques du bismuth, de l'antimoine et de l'étain, du sulfate de plomb, du soufre libre et des quantités plus ou moins grandes d'antimoine et d'arsenic oxydés et combinés (arséniates et antimoniates). La teneur en métaux précieux varie avec les sortes de cuivre bruts traités; à Altenau, le *schlamm des anodes* est mélangé avec de la chaux et moulé en briquettes. Celles-ci sont desséchées et ensuite fondues dans un four à cuve avec des charges de plomb et des scories basiques. A Oker, le *schlamm* est ajouté à la fonte pour plomb riche, opération qui donne un plomb d'œuvre riche, une matte et un speiss. Les plombs d'œuvre produits à Altenau et à Oker sont ensuite coupellés comme à l'ordinaire. Aux usines OESCHER, MESDACH ET C^{ie}, le *schlamm* retiré des bains est d'abord lavé et ensuite passé à travers un tamis, afin de le dépouiller des particules de cuivre qu'il renferme encore. Il est alors fondu dans un four à cuve avec de la litharge et des agents réducteurs. Le produit intermédiaire ainsi obtenu est soumis à la coupellation avec du plomb argentifère. A Hambourg, le *schlamm* serait aussi traité de la même manière. Les usines à cuivre américaines traitent le *schlamm* par la voie humide, qui dans quelques cas est combinée avec la voie sèche. MOEBIUS soumet le *schlamm des anodes* à une double électrolyse; la première a pour but l'enrichissement des métaux précieux dans le dépôt, la seconde la séparation électrolytique de l'or. Les anodes de la première électrolyse sont coulées avec le *schlamm* non fondu et des lames de cuivre servent de cathodes. On emploie comme électrolyte une solution acidifiée d'azotate de cuivre, ou, si l'alliage des anodes est pauvre en argent, une solution de sulfate de cuivre. Lorsque le courant passe avec une faible force électromotrice, le cuivre entre en dissolution et l'argent, l'or, le platine, etc. se séparent sur les anodes sous forme d'un dépôt cristallin peu adhérent, que l'on enlève à l'aide d'une brosse. La matière recueillie dans cet état est fondue et coulée de nouveau en anodes. L'argent aurifère sert alors comme anode et des lames d'argent pur forment les cathodes. L'électrolyte se compose d'une solution d'azotate de cuivre et d'azotate d'argent acidifiée avec de l'acide azotique.

A Oker six machines sont en activité : 5 machines C¹ et 1 machine C¹⁸, dont chacune précipite par jour 250 à 300 kg. de cuivre, avec une dépense de force de 7 à 8 chevaux-vapeur. Le rendement annuel s'élève par suite à 500 ou 600 tonnes de cuivre. Le cuivre à raffiner a déjà passé par un procédé de raffinage métallurgique et il ne contient que 1/3 à 1/2 pour 100 d'impuretés. Malgré cela, le procédé électrolytique est avantageux, parce que l'élimination des dernières impuretés élève considérablement la valeur du cuivre.

Le cuivre brut ainsi que le cuivre pur sont employés sous forme de plaques d'environ 1 m. de longueur et 0,5 m. de largeur. Les plaques de cuivre brut,

épaisses de 15 mm. environ sont disposées dans des caisses en laissant entre elles des intervalles de 10 à 15 cm. dans lesquels on suspend comme cathodes des feuilles de cuivre. Les plaques de cuivre pur sont livrées au commerce sous une épaisseur un peu moindre. Chaque machine C^1 , avec 3,5 volts de tension et 1000 ampères d'intensité de courant met généralement en activité 15 bains établis en tension. Chaque installation, servie par une machine C^1 , occupe un espace de 80 m² environ. La machine C^{18} fournit une tension de 30 volts avec une intensité de courant de 120 ampères (dans d'autres cas 15 volts et 240 ampères). A Oker, cette machine sert environ 80 petits bains. L'espace occupé par cette installation, la quantité de la solution, la force active, le précipité de cuivre sont avec cette machine absolument comme dans les dispositifs avec C^1 . Les frais d'établissement sont cependant différents et l'installation C^{18} offre sur les autres cet énorme avan-

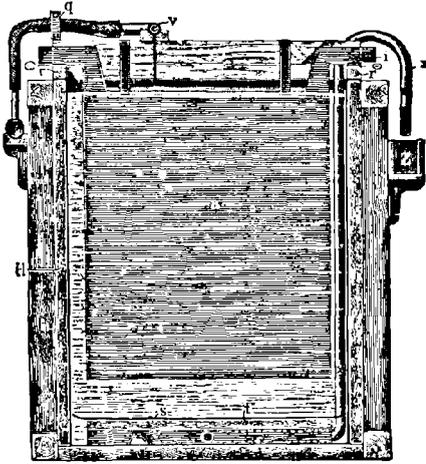


Fig. 236. — Bain pour le raffinage électrolytique du cuivre; coupe transversale montrant une cathode.

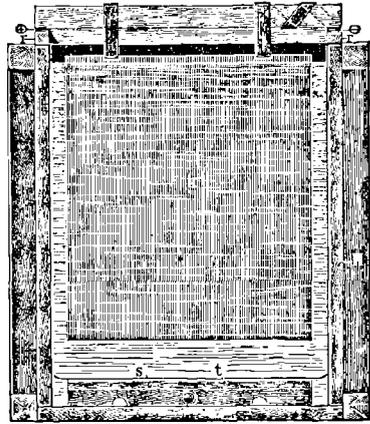


Fig. 237. — Bain pour le raffinage électrolytique du cuivre; coupe transversale montrant une anode.

tage que les bains doivent être placés à une très grande distance de la machine, ce qui ne peut pas être avec C^1 .

Dans l'installation établie par SIEMENS et HALSKE dans l'usine de BORCHERS FRÈRES, on a conservé pour les anodes (fig. 236) la forme usitée dans les dispositifs de SIEMENS ¹. Le cuivre est raffiné au four à réverbère ou refondu et coulé en plaques d'anodes. Comme cathodes, on se sert toujours de minces lames de cuivre pur (k , fig. 237). On emploie comme bains des caisses en bois revêtues intérieurement de 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. Avant de suspendre les électrodes, il faut disposer dans la cuve le siphon de décharge X; on place ensuite sur le support en bois t la cuvette à schlamm s , formée d'une plaque de plomb, dont les bords sont recourbés par en haut. On sus-

1. Voy. W. BORCHERS, *Traité d'électrometallurgie*, édition française, par L. GAUTIER, p. 207.

pend directement les anodes dans les bains, en ayant soin toutefois de les isoler des conducteurs — au moyen de petites plaques de caoutchouc *c*. Les cathodes sont suspendues, à l'aide de crochets faits avec des rubans de cuivre, à des tringles en bois. Un de ces rubans recourbés en un crochet est un peu plus long, afin que l'on puisse, après l'avoir enroulé plusieurs fois autour des tringles de bois, le mettre en contact avec le conducteur — et établir la communication avec la source du courant.

Afin de produire la circulation de la solution, qui est indispensable, chaque bain est pourvu d'un tuyau de distribution *v*, muni de nombreux ajutages étroits dirigés par en bas. Chacun de ces tuyaux est, au moyen d'un tube en caoutchouc avec robinet à pince *q*, mis en communication avec la conduite principale du liquide, établie contre l'une des parois latérales de la cuve. Au-dessous de la cuvette à schlamm, le liquide est entraîné par le siphon *X* dans la gouttière *Z*.

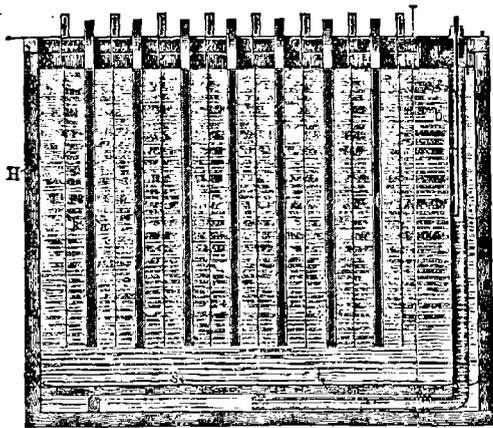


Fig. 238. — Bain pour le raffinage électrolytique du cuivre avec appareil de Borchers pour insufflation d'air.

La distribution des liquides aux séries de bains a lieu au moyen d'un réservoir établi à une certaine hauteur, tandis que les liquides sortant des bains sont conduits au moyen de rigoles dans d'autres réservoirs, desquels ils peuvent être repris au moyen de pompes et retournés dans le travail, ou envoyés, s'ils sont impurs, à l'atelier de régénération ou à celui de cémentation.

La régénération consiste généralement à évaporer et à faire cristalliser les solutions, en ajoutant de nouveau sel si c'est nécessaire.

BORCHERS FRÈRES insufflent de l'air dans les bains pendant le travail, afin d'oxyder les combinaisons d'arsenic, de cobalt, de nickel et de fer entrées en dissolution, de façon qu'elles se précipitent dans l'électrolyte sous forme d'arséniates. Ils emploient pour cela un large tube de plomb *b* (fig. 238), qui, partant du niveau du liquide, descend jusqu'au fond de celui-ci en se prolongeant par sa branche horizontale jusqu'au dessous du milieu de la cuvette à schlamm. Ce tuyau renferme un tube de verre *g*, terminé inférieurement par une pointe fine. Le tube *g* est maintenu au moyen d'un bouchon dans le chapiteau en plomb *d*, recouvrant l'orifice du tuyau *b*. Par ce tube de verre, on introduit de l'air dans la colonne liquide contenue dans le tuyau *b*. L'air ainsi refoulé se dissémine dans le liquide à l'état de très petites bulles; le poids spécifique de la colonne liquide ainsi traversée s'amointrit, et le liquide monte dans le tuyau *b*, s'écoule par-dessus le bord de celui-ci et se répand supérieurement dans le vase à électrolyse. A l'orifice inférieur du tube *b*, du liquide est naturellement aspiré sans interruption.

Lorsqu'on insuffle de l'air, le fer et l'arsenic sont précipités, même dans des liqueurs acides, à l'état d'arséniates ferriques; la précipitation a lieu si tranquillement que les liquides restent complètement clairs. 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. La nécessité de l'évacuation des liqueurs, de leur régénération, etc., est donc beaucoup moins fréquente. Si l'antimoine et le bismuth font défaut dans le cuivre des anodes, ces opérations ennuyeuses se trouvent le plus souvent supprimées. SIEMENS et HALSKE recommandent en outre de chauffer les solutions, ce qui favoriserait aussi beaucoup la précipitation de l'antimoine et du bismuth.

Si cependant après un usage prolongé l'électrolyte se sature de combinaisons d'antimoine et de bismuth, il faut évacuer le liquide des bains dans un réservoir spécial, dans lequel, en chauffant et agitant avec de l'air (injecteur à courant de vapeur), on le neutralise par du bioxyde de cuivre, après quoi on le filtre. Après avoir mis à part une partie de la solution ainsi obtenue, en vue du traitement pour vitriol, on fait entrer le reste dans le travail, après l'avoir amené à la concentration désirée et y avoir ajouté la quantité nécessaire d'acide sulfurique.

Le nouveau mode de travail offre encore un dernier avantage, qui n'est pas sans importance : on a pu, sans que la structure intérieure et superficielle du cuivre précipité en soit fâcheusement influencée, élever la densité de courant de 30 à 100 ampères et plus. La possibilité d'élever autant la densité du courant procure de grands avantages : elle permet de réduire au tiers environ, avec le même rendement en cuivre, la surface nécessaire pour l'installation, ainsi que la quantité de cuivre, d'argent et de solution contenue dans les bains, et elle diminue considérablement la main-d'œuvre. Toutefois, d'un autre côté, la force nécessaire pour le travail est augmentée, mais en somme on réalise malgré cela une grande économie dans les frais de fabrication. Dans le tableau suivant, ces derniers sont indiqués pour des densités de courant de 30 et 100 ampères :

FRAIS DE TRAITEMENT PAR JOUR pour un rendement de 1 tonne de cuivre par jour	ANCIEN PROCÉDÉ	NOUVEAU PROCÉDÉ
	Densité du courant : 30 ampères	Densité du courant : 100 ampères
	Francs	Francs
Dépense de force (1 cheval-heure = 62,5 cent.)..	21,25	37,50
Main-d'œuvre.....	37,50	18,75
Intérêt du cuivre (5 p. 100).....	19,50	6,00
Amortissement (10 p. 100).....	10,35	5,20
Frais de chauffage des bains (250 kg. de charbon).	"	6,25
Frais de régénération de l'électrolyte.....	5,00	"
	93,60	73,70

THOFERN emploie des bains en bois bouilli dans le goudron et revêtu de plomb intérieurement (fig. 239 et 240). Il compte qu'il se perd dans le passage d'un bain à l'autre 0,15 volt et dans les conducteurs 5 p. 100 de l'énergie électrique, et cela pour un traitement de 2400 kg. par jour; dans les petites installations les pertes augmentent, dans les grandes elles diminuent. Les anodes *c* et les cathodes *d* sont associées en dérivation. Il y a toujours cinq ou six bains associés en tension et deux séries semblables sont établies sur un massif commun. La solution ne traverse jamais qu'un petit nombre de bains avant de retourner aux dispositifs d'épuration et aux pompes, pour de là recommencer son mouvement circulaire. Le courant est

amené du premier bain au premier bain voisin de la deuxième série, puis au deuxième bain de cette série, ensuite au second bain de la première série. La solution sortant des baigns est recueillie dans des bassins collecteurs établis au-dessous des cuves à électrolyse; elle est ensuite montée dans des réservoirs placés au-dessus de ces dernières, et de ces réservoirs elle s'écoule dans le premier bain d'une série. La solution passe d'un bain dans l'autre par les deux siphons *e*, qui l'aspirent au fond du bain et la déversent ensuite dans le bain suivant. Les baigns sont établis en gradins, les uns au-dessus des autres, mais seulement avec une différence de hauteur de

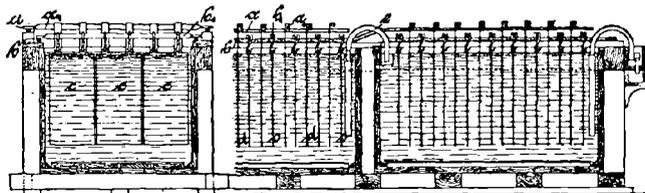


Fig. 239. — Bains pour le raffinage du cuivre, système Thofehrn: coupes transversale et longitudinale.

20 mm., qui est tout à fait suffisante, pour assurer une bonne circulation du liquide. Du dernier bain, le liquide passe dans un canal, qui le conduit aux cuves collectrices inférieures (*a* désigne les conducteurs extérieurs, *b* les conducteurs intérieurs, *a*₁ et *b*₁ les conducteurs transversaux). Afin que les siphons ne cessent pas de fonctionner, ils plongent par leur courte branche dans un vase en plomb, de sorte

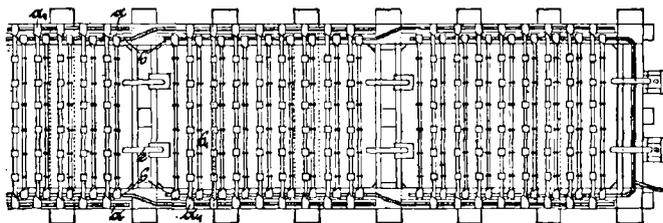


Fig. 240. — Bains pour le raffinage du cuivre, système Thofehrn; plan.

qu'il existe constamment une fermeture hydraulique. De là, le liquide est refoulé à l'aide d'une pompe dans des filtres remplis de substances chimiques, qui le rendent propre à servir de nouveau. L'intensité de courant employée s'élève à 150-250 ampères par m² de surface de cathode. La température du liquide est maintenue à 40-50° par chauffage au moyen de vapeur d'échappement. Le liquide est fortement acidifié, ce qui permet une économie de force, par suite de la diminution de la résistance au passage du courant ainsi produite. Les plaques employées comme anodes se composent de cuivre brut coulé, tandis que les cathodes sont des plaques de cuivre polies, qui sont recouvertes d'une mince couche de cuivre.

Le *schlamm des anodes* est fondu et depuis quelque temps coulé en plaques d'anodes. Celles-ci retournent alors à l'électrolyse, et le *schlamm* est ainsi enrichi. Le dépôt obtenu lors de la deuxième électrolyse est traité par l'acide sulfurique concentré en vue de la séparation des métaux précieux. Le *schlamm* de la première opération contient en grande moyenne 1 à 6 p. 100 d'argent et 25 p. 100 de cuivre.

Il est d'abord exposé pendant longtemps à l'influence de l'air et ensuite fondu dans un petit four de raffinage. Ce dernier est muni d'un revêtement basique en briques de magnésie. Dans cette fusion on obtient un cuivre noir avec environ 80 p. 100 de cuivre et 15 p. 100 d'argent. Avec ce produit on coule des anodes, qui sont ensuite exposées au courant électrique dans un bain particulier.

Les autres procédés, notamment ceux de SMITH, de SNOW, de STALMANN et de HAYDEN¹ employés en Amérique, seraient actuellement pour la plupart remplacés par le procédé THOFERN.

Pour calculer la quantité de travail nécessaire, il faut, avec la densité de courant qui se montre la plus favorable pour l'opération et avec la distance que l'on a l'intention de mettre entre les électrodes, mesurer par une expérience de laboratoire la différence de potentiel entre les deux électrodes. Si, par exemple, la tension de la machine est de 15 volts et la tension dans le bain de 0,25 volt, on pourrait, en négligeant tout à fait la résistance en dehors des bains, établir en tension $(15 : 0,25) = 60$ bains tout au plus, mais on se contente en général de 40. Si maintenant avec la tension indiquée, la machine fournit une intensité de courant de 240 ampères, correspondant à 238,61 gr. de cuivre par heure, on obtient dans le même temps dans 40 bains placés les uns derrière les autres 11,344 kg. de cuivre, ou en 24 heures 272,20 kg. Le travail qui est employé pour un pareil rendement s'élève à $(240 \times 15) : 736 = 4,9$ chevaux pour les machines dynamo ou à environ 6 chevaux pour la machine à vapeur. Il faut considérer qu'un pareil dispositif occupe une surface de 80 m² et que, avec une densité de courant de 20 ampères, 5 mois sont nécessaires pour la précipitation d'une plaque de cuivre épaisse de 1 cm.

Le raffinage de 30 tonnes de cuivre du Chili ordinaire, avec une densité de courant de 86 à 107 ampères par m², exige une provision de cuivre de 400 tonnes environ, correspondant à un capital de 500 000 francs, auquel il faut encore ajouter environ 250 000 francs pour les machines et les bâtiments; il faut en outre 20 ouvriers pour le travail de jour et le travail de nuit, pour le service des électrodes, la surveillance des bains, des machines à vapeur et des dynamos, pour le coulage et le lavage des anodes, et enfin un chimiste est nécessaire pour l'analyse de la solution et du précipité. Avec de grands bains et des courants élevés de faible tension, les frais de précipitation sont moindres, mais le coût des dynamos et des conducteurs devient plus grand. (Un bain de 1 m³ de capacité coûte environ 126 francs et 1 m³ de la solution de cuivre ordinaire 70 francs.) Dans une usine les frais se sont élevés en totalité, pour une production de 250 kg. par jour (89,5 tonnes par an) à 25 000 fr., le capital d'établissement étant égal à 125 000 ou 130 000 francs.

Galvanostégie et galvanoplastie. — Le fer et d'autres métaux oxydables sont fréquemment recouverts par voie électrique d'une mince couche de cuivre. On recommande comme bain de cuivrage une solution de 25 gr. de sulfite de sodium cristallisé, 20 gr. d'acétate de cuivre, 20 gr. de cyanure de potassium et 17 gr. de sel de soude dans 1 litre d'eau. La tension du courant s'élève à 2-3,5 volts. Le cuivre est aussi tout à fait convenable pour la reproduction galvanoplastique des objets les plus divers; dans ce but, on précipite le cuivre en une couche plus

¹ Voy. W. BORCHERS, *Traité d'électrometallurgie*, édition française, p. 218* et 220, et C. SCHNABEL, *Traité de métallurgie*, édit. française, par L. GAUTIER, t. I, p. 242.

épaisse sur des moules, que l'on sépare ensuite de la couche de cuivre. Depuis quelques années, on fabrique aussi de cette manière des *tubes de cuivre sans soudure*, d'après le procédé *ELMORE*. (Voy. Nickelage, Argenture, Dorure.)

Propriétés et usages du cuivre. — Le cuivre est rouge, il est doué d'un vif éclat et, quoique assez dur, il est cependant assez ductile pour que l'on puisse l'étirer en fils très fins et le réduire en lames minces. Il a une cassure grenue-crochue, un poids spécifique de 8,955 à 8,936 lorsqu'il est chimiquement pur (le poids spécifique des meilleurs cuivres du commerce n'est que de 8,2 à 8,5), et il fond un peu plus difficilement que l'argent. Le cuivre ne convient pas pour la fabrication des objets moulés, parce qu'il donne un métal poreux et bulleux. A une température élevée et au contact de l'air, le cuivre brûle avec une belle flamme verte. A l'air humide, il se recouvre peu à peu de carbonate de bioxyde de cuivre hydraté (*vert-de-gris*). Chauffé en présence de l'air, il prend d'abord les couleurs de l'arc-en-ciel; plus tard, il se recouvre d'une pellicule rouge brun d'oxydure de cuivre, qui prend peu à peu une couleur noire et se détache sous forme d'écailles (*paille de cuivre, cendre de cuivre*) lorsqu'on plonge le métal rouge dans l'eau froide ou qu'on le forge.

Parmi les cuivres raffinés analysés par *PURFAHL* (1884), les marques anglaises *GRANGE* et *BEDD* se sont montrées tout à fait impropres à la fabrication du *laiton*, ce qui, d'après les analyses suivantes, doit être attribué à une teneur très élevée en *arsenic* :

	Wallaroo.	CHM Co	Cuivre raffiné du Mansfeld.	BEDD.	GRANGE.
Cuivre.....	99,795	99,864	99,491	99,148	98,961
Oxygène.....	0,127	0,120	0,145	0,090	0,160
Plomb.....	0,004	—	0,038	0,023	0,005
Fer.....	0,001	Traces	0,001	0,001	0,004
Nickel.....	0,039	0,001	0,201	0,081	0,066
Argent.....	0,015	0,028	0,031	0,058	0,010
Or.....	—	Traces	—	Traces	—
Soufre.....	—	—	—	0,005	Traces
Arsenic.....	—	Traces	0,072	0,600	0,766
Antimoine.....	—	—	Traces	0,002	0,011
	99,981	100,014	99,979	100,008	99,983

Le cuivre préparé avec les minerais du Colorado contient aussi, d'après *EGLESTON* (1883), du *tellure*, qui rend le métal cassant :

	Matte.	Cuivre noir.		Cuivre raffiné.
Cuivre.....	55,02	97,120	98,090	99,705
Or.....	0,06	—	—	—
Argent.....	0,40	0,132	0,128	0,135
Plomb.....	17,87	0,777	0,757	—
Zinc et nickel.....	2,22	0,070	0,100	0,024
Fer.....	4,18	0,130	0,080	0,031
Soufre.....	20,02	0,236	—	Traces
Tellure.....	0,12	0,093	0,007	0,083
Arsenic.....	—	0,006	—	0,091
Scorie, etc.....	—	1,270	1,192	—

Statistique. — La production du cuivre dans le monde entier pendant les années 1894 et 1897 s'est élevée aux chiffres suivants :

	1894	1897
	Tonnes.	Tonnes.
Allemagne	15 202	20 467
Italie	2 540	3 454
Suède et Norwège	2 321	4 059
Autriche	2 154	1 671
Russie	5 080	5 080
Espagne et Portugal	54 729	54 925
Angleterre	406	559
Cap de Bonne-Espérance	6 557	7 590
Japon	20 371	23 368
Australasie	9 144	17 272
Bolivie	2 337	2 235
Canada	3 847	5 099
Chili	21 681	22 250
Mexique	11 959	15 279
Terre-Neuve	1 930	1 829
Vénézuéla	2 540	—
États-Unis	164 194	231 421
Autres pays	680	1 219
Totaux	330 132	418 677

[Le raffinage du cuivre par électrolyse est actuellement pratiqué dans 26 usines, dont : 9 en Amérique, 6 en Allemagne, 5 en Angleterre, 3 en Autriche, 2 au Japon, 1 en Australie. La production en *cuivre électrolytique* de ces usines, avec celle de la société qui applique les procédés *ELMORE* (fabrication des tubes sans soudure) et de l'usine de Papenburg, qui traite directement les minerais par le procédé *HOEPFNER*, s'élève actuellement à 200 000 tonnes environ, soit à la moitié de la production du monde entier.]

ALLIAGES DU CUIVRE

Les alliages de cuivre et d'étain contiennent des cristaux de SnCu³. La figure 241 montre à un grossissement de 60 fois un bronze avec 90 p. 100 de cuivre et 9 p. 100 d'étain ; les parties blanches correspondent aux cristaux de cuivre, les parties foncées à l'alliage eutectique.

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

Bronze. — Le *bronze* est un alliage de cuivre et d'étain, ou de cuivre, d'étain et de zinc, ou enfin de cuivre et d'aluminium. L'addition de ces métaux au cuivre rend celui-ci plus facilement fusible et par suite plus convenable pour le moulage, plus dense et plus dur.

[Le bronze se fabrique au moment où il doit être moulé. On fond les métaux qui doivent entrer dans sa composition dans des creusets, lorsqu'il s'agit de petits objets, ou sur la sole d'un four à réverbère, lorsque l'alliage est destiné au moulage de canons ou de pièces d'un grand volume. On commence toujours par faire fondre le



Fig. 241. — Bronze.

cuivre, et lorsqu'il est en pleine fusion, on ajoute l'étain, puis on brasse vivement afin que ce métal, plus léger, ne reste pas à la surface. Lorsque l'alliage doit renfermer du zinc, on l'ajoute aussi après que le cuivre est fondu, en ayant soin de le pousser au fond du bain métallique. Dans les creusets, on brasse avec une tige de fer, dans les fours à réverbère à l'aide d'une perche de bois vert. Lorsque l'alliage a acquis une fluidité convenable, on procède à la coulée. Le refroidissement dans le moule doit avoir lieu aussi promptement que possible, afin d'empêcher la séparation des métaux dans l'ordre de leur densité.]

Les principales espèces de bronze sont le *métal des cloches*, le *métal des canons*, le *bronze des statues*, le *bronze monétaire*, le *bronze phosphoreux* et le *bronze d'aluminium* (pour ce dernier, voy. Aluminium).

Le *métal des cloches* se compose en moyenne de 78 parties de cuivre et de 22 parties d'étain. Il doit réunir la sonorité à la dureté et à la ténacité. C'est un métal cassant et pour cette raison les cloches une fois coulées ne peuvent plus être travaillées sur le tour; c'est par conséquent dans le moulage, dans la forme et dans la composition de l'alliage que l'on doit trouver le moyen de donner à une cloche le timbre qu'elle doit avoir. L'alliage employé pour certains instruments en usage dans les musiques militaires (cymbales, etc.), de même que pour les tamtams ou gongs chinois, offre une composition analogue à celle du métal des cloches.

Le *métal des canons* contient en moyenne 91 parties de cuivre et 9 d'étain.

Le *bronze statuaire* (*bronze artistique*) pour statues, bustes, objets d'art, est essentiellement formé de cuivre et d'étain. Suivant ELSTER, on doit considérer comme bronze normal un alliage composé de 86,6 parties de cuivre, de 6,6 parties d'étain, de 3,3 parties de plomb et de 3,3 parties de zinc. On estime beaucoup le bronze statuaire qui a la propriété de se recouvrir promptement d'une couche uniforme d'oxyde d'un beau vert (*bronze antique, patine*), dont la formation est aussi fréquemment favorisée par l'emploi de moyens chimiques¹. Suivant WEBER, le zinc empêche la formation de la patine; il recommande de n'employer que de l'étain et du cuivre aussi exempt que possible d'arsenic. Une statue en bronze avec une patine particulièrement belle se composait de 88,6 p. 100 de cuivre, 9,1 p. 100 d'étain, 1,3 p. 100 de zinc et 0,8 p. 100 de plomb.

Bronze monétaire, bronze des médailles et métal des miroirs. — La composition du *bronze monétaire* a varié en France suivant les époques; actuellement la monnaie de billon française se compose d'un alliage contenant 95 parties de cuivre, 3,5 d'étain et 1,5 de zinc; en Suède, en Angleterre, en Espagne, en Russie, en Norvège, en Grèce, en Serbie et en Roumanie, le bronze monétaire offre la même composition; la monnaie de cuivre de l'Empire d'Allemagne contient 95 de cuivre,

1. [Pour donner la couleur du bronze antique aux objets de bronze, on peut employer le procédé suivant : On fait dissoudre 4 parties de sel ammoniac et 1 partie de bioxalate de potassium dans 448 parties de vinaigre blanc, on trempe un pinceau dans cette dissolution et, après l'avoir légèrement exprimé avec les doigts, on le passe sur la surface bien décapée de l'objet que l'on a soin de chauffer légèrement. On répète l'opération, jusqu'à ce qu'on ait obtenu la nuance désirée. D'après une autre méthode, on dissout 4 parties de sel ammoniac, 3 parties de crème de tartre et 6 parties de sel marin dans 12 parties d'eau bouillante, à laquelle on ajoute ensuite 8 parties d'une dissolution d'azotate de cuivre (densité = 1,460); on passe à plusieurs reprises de ce mélange sur l'objet, en laissant reposer entre chaque fois dans un endroit humide. On ne tarde pas à obtenir ainsi un enduit vert, dont la beauté augmente avec le temps.]

4 d'étain et 1 de zinc; celle du Danemark renferme 90 de cuivre, 5 d'étain et 5 de zinc. — Le *bronze des médailles* varie un peu dans sa composition; il renferme en général 94 à 96 parties de cuivre, 4 à 6 d'étain et 4 à 5 millièmes de zinc. — Le *métal des miroirs* de télescope est un alliage blanc d'acier, très dur, très cassant et pouvant acquérir un très beau poli; il contient ordinairement 67 parties de cuivre et 33 d'étain.

Bronze phosphoreux. — Le bronze phosphoreux, découvert par MONTEFIORE-LÉVY et KUNZEL, en 1871, est employé depuis quelque temps pour la fabrication des canons, des cloches, des objets d'art, des coussinets, etc.; il se compose de 90 parties de cuivre, 9 parties d'étain et 0,5 à 0,75 partie de phosphore. Le phosphore est ordinairement introduit dans l'alliage sous forme de *phosphure de cuivre*. Le *bronze de silicium* est du cuivre avec un peu de silicium.

Laiton¹. — Le zinc et le cuivre se combinent en toutes proportions, mais de tous les alliages que donnent ces deux métaux le laiton est le seul qui soit employé dans l'industrie. La quantité du zinc et du cuivre contenue dans le laiton varie avec l'usage que l'on doit faire de cet alliage; par exemple :

	Cuivre.	Zinc.	Plomb.	Étain.
Roues de montre coulées.....	60,66	36,88	—	1,35
Objets coulés d'Iserlohn.....	63,70	33,50	0,30	2,50
Laiton en feuilles français.....	64,60	33,70	1,40	0,24
Laiton en feuilles d'Iserlohn.....	70,10	29,90	—	—
Fil de laiton d'Augsbourg.....	71,89	27,63	0,85	—

En général, une faible quantité de zinc communique au laiton une couleur jaune rougeâtre foncé, tandis qu'une quantité plus grande lui donne une coloration jaunâtre claire. Plus la proportion du cuivre est considérable, plus le laiton est ductile. A froid, le laiton peut être forgé, étiré et laminé; à chaud, il se fend facilement et devient cassant. En fondant ensemble 40 parties de zinc et 60 de cuivre, on obtient un *laiton malléable* (*métal jaune, yellow metal*), qui peut être travaillé au rouge à l'aide du marteau et du laminoir. Le laiton, comparé au cuivre pur, offre de nombreux avantages sur ce dernier. Il a une couleur plus agréable, il ne s'oxyde pas aussi facilement, il possède une dureté et une rigidité plus grandes et un point de fusion moins élevé; il est, à l'état fondu, beaucoup plus fluide et lorsqu'il se solidifie il ne devient pas bulleux comme le cuivre; pour cette raison et parce qu'il coûte beaucoup moins que le cuivre, c'est une matière précieuse pour la fabrication des

1. Dans le papyrus égyptien X, qui a été trouvé à Thèbes, il est déjà question de la préparation d'alliages métalliques et de la coloration des métaux pour imiter l'or et l'argent. De là vient probablement l'origine de *alchimie*, la science des transmutations métalliques. — PLINIE dit aussi qu'il se formait de la calamine dans les fours de fusion (où on traitait des minerais contenant du zinc). Suivant ARISTOTE, certains peuples des bords de la mer Noire employèrent les premiers la calamine pour donner au cuivre une belle couleur d'or. L'alliage cuivre-zinc ne reçut pas des Romains un nom particulier; on ne considérait ce métal que comme un *airain* offrant une belle couleur. Au moyen âge on se servait pour le laiton du nom grec *orichalque*. Jusque dans les temps modernes, la nature du laiton demeura indéterminée. Les alchimistes du moyen âge pensaient, comme les anciens, que le cuivre était simplement coloré par la calamine. Le zinc métallique ne fut connu par PARACELSE qu'au XVI^e siècle, mais son rapport avec le laiton resta longtemps encore ignoré. Après comme avant, on n'employait que la calamine pour colorer le cuivre.

objets coulés. Une addition de plomb (1 ou 2 p. 100) rend le laiton propre à être travaillé sur le tour.

On préparait autrefois le laiton en fondant ensemble de la calamine, du charbon et du cuivre noir; mais maintenant on fond ensemble du cuivre affiné et du zinc métallique. Les petits objets d'art très recherchés, faits en *cuivre poli* (laiton poli) sont fabriqués principalement à Berlin.

Les alliages du cuivre avec 34,5 p. 100 de zinc sont formés de mélanges isomorphes du cuivre avec la combinaison Cu^2Zn ; les alliages avec 54,5 à 67,3 de zinc sont des mélanges variables de Cu^2Zn (la combinaison malléable) et CuZn^2 (la combinaison dure, cassante), qui se rapprochent plus ou moins, suivant la composition, de l'un ou de l'autre alliage quant à leurs propriétés. Enfin, les alliages avec plus de 67,3 p. 100 de zinc sont des mélanges du zinc avec la combinaison CuZn^2 .

Le *tombac* (laiton rouge, métal rouge) est un alliage analogue au laiton; il renferme environ 85 parties de cuivre et 15 parties de zinc. A Nuremberg et à Fürth, on fabrique avec 2 parties de zinc et 11 de cuivre l'alliage à l'aide duquel les batteurs de métaux de ces villes préparent l'*or en feuilles*. Le *métal du prince Robert*, le *similar*, l'*oréide*, l'*or de Mannheim*, le *pinchbeck*, etc., sont d'autres alliages de cuivre et de zinc dont la couleur ressemble à celle de l'or, mais qui maintenant ne sont que peu ou point employés. Le *métal Delta* se compose de 60 parties de cuivre, 38,2 de zinc et 1,8 de fer. Le *sterrométal* offre une composition analogue, quoique beaucoup plus dur. Le *métal de Muntz*, très employé en Angleterre pour le doublage des navires, pour la fabrication des boulons, des clous de vaisseaux, etc., se compose de cuivre et de zinc dans des proportions qui varient entre 50 p. 100 de zinc et 63 p. 100 de cuivre, et 39 p. 100 de zinc et 50 p. 100 de cuivre.

Les *couleurs de bronze* (bronze en poudre, poudre à bronzer, bronzine) sont préparées avec des alliages (de cuivre et de zinc surtout) réduits en feuilles, ainsi qu'avec les déchets de la fabrication de celles-ci. [Dans ce but, on fait passer, à l'aide d'une machine à broser, à travers plusieurs tamis superposés et dont la finesse va en augmentant, les feuilles métalliques qui, en abandonnant le dernier tamis, se trouvent réduites à l'état de lamelles assez fines; celles-ci passent ensuite sous des pilons, puis, après avoir été humectées avec une solution de gomme arabique ou adragante, elles sont de nouveau broyées dans un moulin spécial. Les alliages se composent : pour les nuances claires, de 83 de cuivre et 17 de zinc; pour les nuances rouges, de 90 à 94 de cuivre et de 10 à 6 de zinc. Avec ces bronzes jaunes et rouges, on obtient les différentes nuances en lavant la poudre moulue, la desséchant et chauffant avec un peu d'huile, de paraffine, de suif ou de cire dans un vase au-dessus d'un feu de charbon, en remuant constamment; les belles couleurs qui prennent alors naissance (violet, rouge-cuivre, orange, jaune d'or, vert) sont des couleurs de recuit.] Les couleurs de bronze sont employées pour bronzer les objets en plâtre et en bois et les objets métalliques coulés; elles servent en outre dans l'imprimerie, la lithographie, la peinture, la fabrication de la toile cirée et des tapisseries.

Argentan. — L'*argentan* (packfong, cuivre blanc, maillechort) est un alliage de cuivre, de nickel, de zinc ou d'étain. L'argentan est de couleur blanc jaunâtre, plus dur, mais presque aussi ductile que le laiton ordinaire. Pour préparer l'argentan, on introduit dans un creuset les métaux mélangés, zinc, cuivre et nickel, en ayant soin cependant qu'il se trouve un peu de cuivre en dessus et en dessous, on couvre le tout

avec de la poudre de charbon et on fond. L'argentan prend un beau poli, qui ne se modifie pas au contact de l'air. Cet alliage est attaqué par les liquides acides avec beaucoup moins d'énergie que le cuivre et le laiton; aussi peut-il être employé sans danger pour fabriquer des ustensiles de ménage. L'argentan se compose de 50 à 66 p. 100 de cuivre, de 19 à 31 p. 100 de zinc et de 13 à 18,5 p. 100 de nickel; on trouve cependant depuis quelque temps des articles en argentan à bon marché qui contiennent beaucoup moins de nickel. Au lieu de ce dernier métal, on emploie quelquefois le manganèse.

L'*alfénide*, avec lequel on fabrique maintenant des flambeaux, des pots à lait, des services à thé, des fourchettes, des cuillers, etc., est de l'argentan argenté au moyen de l'électricité, qui renferme environ 2 p. 100 de son poids d'argent. Les alliages de nickel argentés employés sous les noms d'*argent du Pérou*, d'*argent de Chine*, de *métal de Christophe* et d'*alpaka* sont analogues à l'alfénide. Le *tiers-argent* se compose de 27,5 d'argent et de 62,5 de cuivre, de nickel et de zinc.

Le métal que l'on trouvait autrefois dans le commerce sous le nom de *cuivre blanc de Suhl*, renferme 88 parties de cuivre, 8,75 de nickel et 1,75 d'antimoine; il était extrait d'anciens amas de scories et c'est le premier alliage de nickel qui ait été employé dans l'industrie.

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

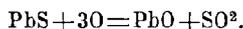
PLOMB

État naturel du plomb. — Dans la nature on ne rencontre le plomb que très rarement à l'état natif, mais souvent combiné avec le soufre sous forme de *galène*, plomb sulfuré (PbS) et de *bournonite* (antimoine sulfuré plombo-cuprifère, $Cu^6Sb^2S^6 \cdot 2Pb^3Sb^2S^6$). Il se trouve en outre, sous forme de *plomb carbonaté* (céruosite (plomb blanc; $PbCO^3$), de *plomb phosphaté* (pyromorphite, plomb vert; $3Pb[PO^4]^2 + PbCl^2$), de *plomb arséniaté* (mimétésite, $3Pb^3(AsO^4)^2 + PbCl^2$); *plomb sulfaté* (anglésite, $PbSO^4$), de *plomb molybdaté* (plomb jaune, $PbMoO^4$) et de *plomb chromaté* (crocoïte, plomb rouge, $PbCrO^4$).

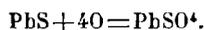
Extraction du plomb. — Le minerai de plomb le plus important, la galène (avec 86,37 p. 100 de plomb) est, d'après la *méthode par précipitation*, fondue avec du fer ou des minerais de fer :



Les minerais contenant de la galène sont d'abord, le plus souvent, *grillés* dans de longs fours à réverbère, dits *fours à pelletage continu* ¹ :

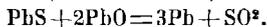
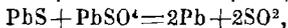
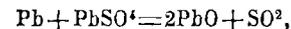


Une partie du sulfure de plomb est également transformée en sulfate :



1. Voyez C. SCHNABEL, *Traité de métallurgie*, éd. française, par L. GAUTIER, t. I, p. 290.

Le produit du grillage est fondu avec du coke dans des fours à cuve, ou traité, d'après la *méthode par grillage et réduction* avec de la galène :



A Altenau, par exemple, les *minerais de plomb du Harz supérieur*, avec 54 à 55 p. 100 de plomb, 0,8 p. 100 d'argent, 0,90 p. 100 de cuivre, 7 à 8 p. 100 de zinc et 14 à 18 p. 100 d'acide silicique, sont grillés dans un four à réverbère à une seule sole. Pour la fonte du produit du grillage, on emploie des *fours à cuve* à deux tuyères *a* (fig. 242 et 243), dont la cuve A, à partir de celles-ci, monte jusqu'à 4 m. avec une largeur de 1,20 m. et se termine par un ajutage en fer, haut de 2 m. Jusqu'à 1 m. au-dessus des tuyères, la paroi postérieure de la cuve offre une légère inclinaison, et la paroi antérieure est parallèle avec celle-ci. Un réfrigérant à eau, en tôle forte *e*, qui entoure la paroi postérieure dans sa partie inférieure, protège cette partie contre l'action corrosive de la masse en fusion sans trop refroidir cette dernière. — Les usines

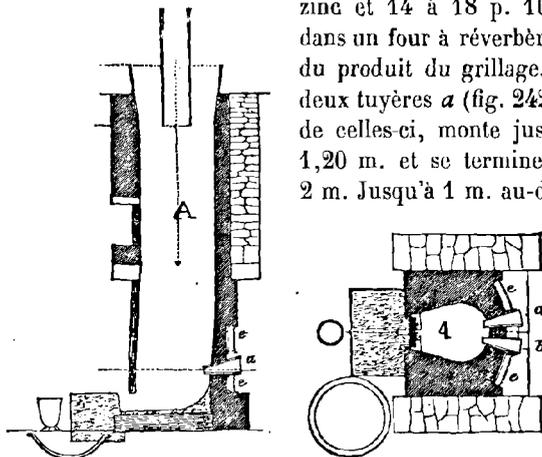


Fig. 242 et 243. — Four à cuve d'Altenau.

des environs de Goslar possèdent des fours à cuve ronds analogues à ceux qui sont représentés par les figures 246 et 247.

Dans l'Amérique du Nord on emploie fréquemment des fours de fusion rectangulaires (fig. 244 et 245), avec cinq

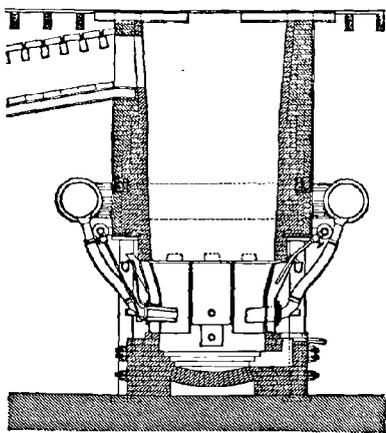


Fig. 244. — Four rectangulaire américain; coupe verticale.

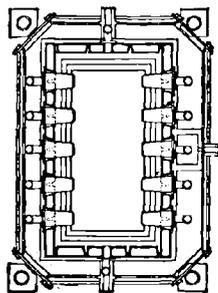


Fig. 245. — Four rectangulaire américain; coupe horizontale au-dessus des tuyères.

tuyères sur chacun des deux côtés longs. Un canal partant de la partie supérieure du four conduit les fumées dans une chambre. D'autres préfèrent des fours de fusion ronds.

Le four de l'usine à plomb Germania, à Salt Lake City (fig. 246), a une capacité de creuset de 2 m³, la capacité totale est égale à 51,8 m³, la distance du milieu des tuyères au sommet du lit de fusion s'élève à 6 m. Le gueulard était autrefois ouvert. Maintenant, il est muni d'un chapiteau, formé de 4 parois avec toit bombé, qui ferme complètement l'orifice supérieur du four. Les murs sont recouverts de plaques de fonte et de chaque côté se trouve une série de portes de chargement avec contre-poids fixé à des chaînes. Dans le milieu du toit se trouve une cheminée en acier de 1,6 m. de diamètre, qui s'élève d'abord et ensuite s'abaisse pour se rendre à la chambre à fumées. Plus l'élévation est grande, moins il y a de fumées.

A Altenau, 4 tonnes de minerai grillé sont mélangées avec 1 tonne de schlich cru et ces 5 tonnes sont chargées, suivant la teneur en acide silicique et en zinc, avec 1 à 1,25 tonne de scories de puddlage, 1 à 1,25 tonne d'oxyde de fer (provenant du traitement par voie humide des minerais de cuivre de l'usine d'Oker), et 0,75 à 1,5 tonne de chaux, en moyenne avec 3,25 à 3,50 des fondants basiques qui viennent d'être nommés. On ajoute, suivant les besoins, des scories du même travail. Avec un pareil mélange, on fait 32 à 34 charges additionnées chacune de 50 kg. de coke et on traite environ 60 de ces charges en 24 heures, avec une pression de vent de 14 à 20 mm. de mercure. La scorie formée dans le premier trimestre de 1882 contenait :

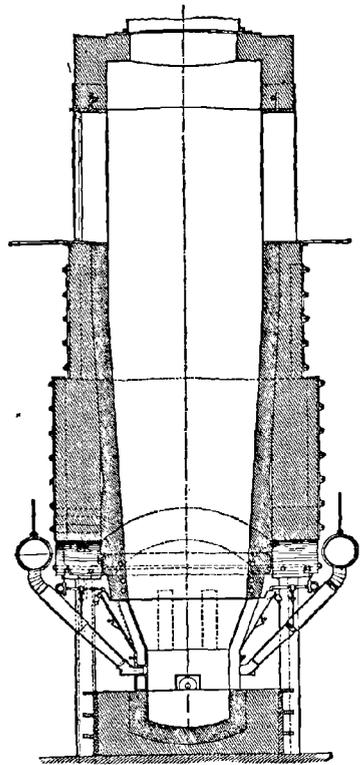


Fig. 246. — Four à cuve rond.

Acide silicique.....	30,32	Oxyde de carbone.....	7,27
Sulfate de baryum.....	0,19	Protoxyde de manganèse.	1,66
Plomb.....	1,13	Cobalt et nickel.....	Traces
Cuivre.....	0,18	Chaux.....	16,15
Argent.....	0,0007	Potasse.....	0,67
Antimoine.....	0,09	Soude.....	0,61
Protoxyde de fer.....	35,72	Soufre.....	1,47
Alumine.....	3,20	Acide phosphorique.....	2,04

Si la teneur en métal de la scorie est trop élevée, cela prouve qu'il n'y avait pas encore assez de bases pour la décomposition du silicate de plomb. S'il se forme des dépôts dans le creuset du four, auquel cas la teneur de la scorie descend généralement au-dessous de la moyenne, cela indique un excès de fondants basiques. L'action nuisible qu'exerce sur la marche de la fusion la présence du zinc dans le schlich doit être détruite, non seulement en diminuant la proportion de chaux et augmentant celle du fer dans le lit de fusion, mais encore en ajoutant des scories du même travail.

Les minerais de plomb du *Rammelsberg*¹, qui ne contiennent que 12 p. 100 de plomb, avec 18 p. 100 de zinc, 5 p. 100 de fer, 0,3 p. 100 de cuivre et 13 à 16 p. 100 de soufre, sont traités dans les usines *Juliushütte* et *Sophienhütte*, près Goslar. Les minerais, séparés suivant leur grosseur, sont soumis à plusieurs grillages successifs, dont le premier a lieu en très grands tas établis à l'air libre; la base de ces tas est égale à 11,5 m² et la surface supérieure à 4 m²; la longueur des côtés s'élève à 4,5 m. et la hauteur verticale du tas à 2 m. environ. En tassant fortement les 400 à 500 tonnes de minerai qui entrent dans chaque tas, on cherche à ralentir le grillage et à pousser aussi loin que possible la formation des sulfates. Pour former le tas, on établit d'abord un lit de bûches et de branchages, sur lequel on charge les minerais les plus gros qui composent la masse principale du tas, on dispose par-dessus des minerais de grosseur moindre, et enfin on recouvre le tas tout entier avec du menu grillé du premier feu. Le tas étant achevé, on l'allume. Il reste en ignition pendant 8 à 9 mois. A partir de la troisième ou de la quatrième semaine et jusqu'à la fin du troisième mois, du soufre libre se sépare et vient se rassembler à la surface dans les cavités hémisphériques que l'on a eu soin de ménager dans la couverture; après cela, il ne se dégage presque plus de tout d'acide sulfureux libre, mais dans le tas lui-même il ne se forme plus que des sulfates. Ce premier grillage est suivi de deux autres grillages sous des hangars et qui durent deux et trois mois, de sorte que l'opération du grillage tout entière, y compris la démolition des tas, exige quinze mois environ. Le grillage d'un tas étant achevé, on sépare les morceaux du menu; les premiers sont soumis à un nouveau grillage, tandis que le menu est soumis à une lixiviation par l'eau, dans laquelle :

Le menu de la couverture du tas donne.....	50 à 60 p. 100 de sulf. de zinc.
— de l'intérieur du 1 ^{er} feu — plus de...	20 à 25 —
— du second feu.....	— environ... 15 —
— du troisième feu.....	— — 22 —

(les tas des second et troisième grillages ne reçoivent pas de couverture de menu). La lixiviation avait lieu autrefois dans des caisses, mais depuis 1888 elle est effectuée dans des tambours en fer. Les lessives sont maintenues pendant 20 à 24 heures à une température de 80-85° et de cette façon dépouillées assez complètement du fer, qui se sépare sous forme de sulfate basique. La lessive clarifiée par un long repos est concentrée par évaporation et ensuite versée dans des cristallisoirs plats. Le *sulfate de zinc* presque pur qui s'en sépare est généralement vendu à des fabriques de couleurs blanches, et en outre on livre annuellement au commerce environ 250 tonnes de sulfate calciné obtenu par fusion du sel dans l'eau de cristallisation. Le premier se compose pour 100 de 27,00 ZnO, 0,50 MnO, 0,05 FeO, 0,05 CdO, 0,01 CoO, 27,95 SO₃ et 44,00 H₂O (somme 99,50).

Le menu, grillé, lessivé et desséché dans des fours à réverbère, est ensuite fondu pour *plomb d'œuvre* avec les minerais en morceaux restés non désagrégés lors du grillage; comme ces derniers ont coutume d'être riches en baryte sulfatée, on ne peut que rarement évaluer leur teneur en plomb à plus de 8 p. 100, tandis que celle du menu s'élève à 14-15 p. 100; c'est pour cela qu'on mêle les deux minerais

1. Voy. C. SCHNABEL. *Traité de métallurgie*, édit. française par L. GAUTIER, t. I, p. 293 et 351.

ensemble de façon que le menu forme un peu plus de la moitié du mélange; on ajoute ensuite 20 à 30 p. 100 de scories du même travail et environ 25 p. 100 de scories provenant du traitement, à Oker, des minerais cuprifères plus riches en fer. Cette dernière scorie, dont la nature très basique doit éliminer et le rendre inoffensif le zinc qui se trouve encore en grande quantité dans le minerai grillé, est considérée, si l'on attribue la teneur en soufre trouvée à la présence de 20 p. 100 environ de sulfures, comme une scorie de singulo-silicate, dans laquelle la quantité d'oxygène des bases par rapport à celles de l'acide silicique et de l'alumine sont à peu près exactement comme 1 : 1. Elle se compose p. 100 de 12,87 d'acide silicique, 3,12 d'alumine, 23,40 de baryte, 2,10 de chaux, 0,42 de magnésie, 20,64 de protoxyde de fer, 26,00 d'oxyde de zinc, 0,50 d'oxyde de plomb, 0,87 de protoxyde de cuivre, 1,48 de protoxyde de manganèse et 6,40 de soufre.

La fusion a lieu dans des *hauts fourneaux* de 6 m. de hauteur, dont le diamètre est égal à 1,05 m. au plan des tuyères, à 1,40 m. à 1,25 m. environ au-dessus des tuyères et à 1,20 au gueulard; le vent est amené par cinq tuyères disposées circulairement à des distances égales et sa pression s'élève à 30-32 mm. de mercure. En moyenne, on ne peut pas traiter en 24 heures dans un pareil four plus de 10 tonnes de minerai grillé ou 14 à 15 tonnes de lit de fusion, et cela avec un rendement en plomb d'œuvre égal à 12,5-13 p. 100 du minerai et la dépense en coke s'élevant à environ 22 p. 100 du poids du minerai ou à 15 p. 100 de celui du lit de fusion. Les gaz sortant du four sont dépouillés de la poussière au moyen des obstacles établis dans les *canaux de fumées*; les fines particules de minerai qui se déposent dans le voisinage du gueulard sont partie retournées directement dans le four de fusion, partie employées pour couvrir les tas de grillage, et dans ce dernier cas le zinc qu'elles renferment est extrait sous forme de sulfate; mais la poussière déposée à une plus grande distance du four est en majeure partie formée d'oxyde de zinc presque pur et de son sulfate, avec une quantité relativement faible d'oxyde de plomb et elle est convertie en sulfate de zinc au moyen d'acide sulfurique, tandis que le résidu insoluble, composé en majeure partie de sulfate de plomb, est ajouté aux fusions subséquentes.

Les deux usines à plomb brut ont ensemble 17 hauts fourneaux, dont toujours 10 sont en activité, les autres étant en réserve ou subissant le nettoyage nécessité par les abondants dépôts de zinc qui se sont formés pendant une marche de 6 à 7 semaines. Chacun des trois ateliers de lixiviation des minerais avec les dispositifs nécessaires pour l'extraction du sulfate de zinc est muni de 10 tambours, de bassins de clarification et de 4 chaudières évaporatoires, qui, afin d'éviter l'altération par des corps étranger notamment par des sels de fer, sont faites de plomb laminé reposant sur des plaques de fer. Avec une force motrice de 3 turbines donnant ensemble 80 chevaux et 5 machines à vapeur produisant ensemble 100 chevaux et une équipe de presque 450 hommes, les usines retirent annuellement de 33 000 à 35 000 tonnes de minerais de plomb, 4 000 à 4 200 tonnes de plomb d'œuvre, 3 000 à 3 300 tonnes de sulfate de zinc en cristaux et 200 à 250 tonnes du même sel calciné.

A *Mechernich*, le *grillage des minerais de plomb* est effectué dans 18 fours à deux soles, munis de chaque côté de portes de travail et d'une plate-forme mobile sur rails, qui permet de travailler facilement sur la sole inférieure. Chaque four est long de 15 m. et large de 4 m.; la surface totale utilisable pour le grillage a 24 m.

de longueur et 3,10 de largeur. Elle peut contenir 50 000 à 55 000 kg. de minerai et le rendement en minerai grillé est de 8 000 à 10 000 kg. par 24 heures, de sorte que la charge de minerai demeure 5 à 6 jours dans le four maintenu constamment plein et, par suite du brassage continu auquel elle est soumise, elle se rapproche peu à peu du pont de chauffe. La masse pâteuse rassemblée dans le creuset est écoulee toutes les 6 heures dans un moule formé de tringles de fer disposé devant le four et brisé après refroidissement.

La *fusion du minerai* est effectuée dans 9 fours à cuve disposés comme des fours à creusets à 8 tuyères et ayant 7 m. de hauteur. La hauteur de la cuve à partir des tuyères s'élève, jusqu'à la porte de travail, à 3,8 m.; la largeur à la hauteur des tuyères est de 1,2 m. et elle va jusqu'à 1,5 m. au niveau du gueulard; la hauteur du creuset, muni d'une brasque bien damée, est égale à 1 m.; il y a deux trous de coulée pour le plomb à 13-15 cm. au-dessus du fond du creuset et un trou de coulée pour la scorie à 40 cm. au-dessous du diamètre des tuyères; des marmites en fer établies sur des brouettes servent pour recevoir la scorie et sont disposées de façon que celle-ci, d'une marmite plus grande, qui retient la matte plombreuse entraînée, tombe dans une plus petite. Les masses qui doivent composer le lit de fusion ne sont pas mélangées, mais versées séparément et par couches à l'aide d'un wagonnet à bascule, et à l'exception de la pierre calcaire, elles sont élevées sur la plate-forme du gueulard au moyen d'un monte-charge. — Le lit de fusion se compose de : 100 parties de minerai grillé, 5 parties de débris de four, 35 parties de

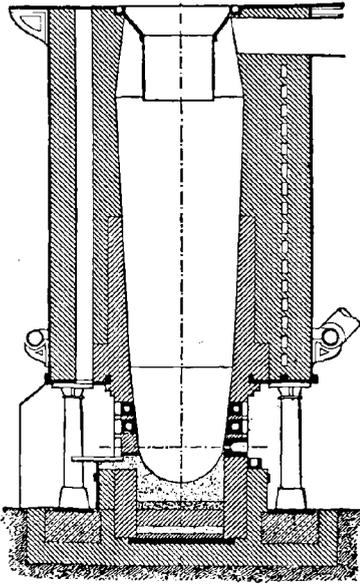


Fig. 247. — Four rond de Příbram.

scorie d'affinage de la fonte, 15 parties de fer spathique brut, 45 parties de pierre calcaire, 10 parties de scories de plomb du même travail et 25 parties de coke. Des 9 fours à cuve, il n'y en a presque jamais que 4 en activité, lesquels reçoivent ensemble une charge de 282 tonnes et produisent 73 000 kg. de plomb d'œuvre en 24 heures. Si la *scorie*, essayée chaque jour dans un creuset en fer avec le borax, la soude et un peu de crème de tartre, contient plus de 0,7 p. 100 de plomb, elle retourne à la fonte.

A Příbram (Bohême), les minerais grillés sont fondus dans des fours ronds. L'ouvrage de 1,50 m. de diamètre est formé de caisses en fonte traversées par un courant d'eau. Le vent de la soufflerie est amené par des buses de 3 cm. de diamètre (fig. 247). La scorie est écoulee au moyen d'une gouttière; le plomb se rend dans un creuset, duquel il s'écoule de temps en temps dans un bassin établi dans le sol de l'usine (siphon d'ARENT). La cuve est bâtie dans une enveloppe de tôle, sur une plaque de fonte; elle s'élargit supérieurement jusqu'à 2,2 m. de diamètre; elle n'est faite en briques réfractaires que dans sa partie inférieure, sur une hauteur de 3 m., la partie supérieure étant construite avec des briques ordinaires. Des canaux sont ménagés dans la maçonnerie.

Dans la partie de la cuve qui se trouve au-dessus de la voie des scories, on a ménagé un canal qui est en communication avec une cheminée s'élevant au-dessus du toit et qui a pour but d'aspirer les fumées qui se dégagent lors de l'écoulement des scories. Les gaz du gueulard sont conduits par un tube en plomb dans des chambres à fumées. La pression du vent s'élève à 25-36 mm. de mercure.

Pour la *fusion*, le minerai grillé est mélangé avec les fondants et autres additions, ces matières étant déversées par couches au moyen de brouettes dans l'ordre suivant : scories de plomb du même travail, crasses de four non grillées, crasses de four grillées, fonte, débris de four, litharge, abstrichs et débris de four de coupellation, abstrichs de pattinsonnage, abstrichs de la refonte du plomb raffiné, abstrichs de liquation, abstrichs et litharge du raffinage, crasses pauvres, pierre calcaire, minerai, matte plumbeuse, scories d'affinage du fer, spath calcaire ou pierre calcaire, cendres de pyrite, anciennes scories de haldes et le reste des scories du même travail; avec 40 tonnes de scories, par exemple, on en met 25 tonnes dans la couche inférieure et 15 dans la supérieure.

Le lit de fusion offre généralement la composition suivante :

Minerai	100	quintaux.
Scories de plomb du même travail.....	100	—
Anciennes scories de haldes.....	20	—
Crasses de fours.....	5	—
Crasses grillées.....	5	—
Crasses pauvres.....	1	—
Mattes de plomb.....	10	—
Abstrichs de coupellation	2	—
— de pattinsonnage.....	4	—
— de refonte de plomb raffiné.....	1	—
— de liquation.....	1	—
Litharge riche de coupellation.....	14	—
Couppelles.....	6	—
Débris de couppelles.....	1	—
Fonte.....	3	—
Cendre de pyrites.....	4	—
Pierre calcaire.....	12	—
Spath calcaire.....	2	—
Scories d'affinage du fer.....	15	—
	306	quintaux.

A ces matières, il faut encore ajouter d'autres débris de four de coupellation et des couppelles d'affinage, qui sont chargés directement sous contrôle, à cause de leur grande teneur en argent métallique; le lit de fusion tout entier doit être amené au gueulard. La charge normale s'élève à 13 quintaux de lit de fusion, 150 kg. de coke et 4 hectol. de charbon de bois, ou 120 kg. de coke et 6 hectol. de charbon de bois; normalement, on passe 24 charges en 24 heures. On travaille directement pour scorie pauvre.

Comme *produits de la fusion* on obtient : du plomb d'œuvre, une matte plumbeuse, une scorie, et, lorsqu'on a éteint le four après que la campagne est terminée (celle-ci peut durer jusqu'à 4 mois), des fumées, des crasses de four, des crasses pauvres, etc.

Le *plomb d'œuvre*, qui contient en moyenne 0,468 p. 100 d'argent, avec du bis-

muth, de l'arsenic, de l'antimoine, du cuivre, du fer, du nickel, du zinc et du soufre, va tout entier à la liquation; une faible partie seulement peut exceptionnellement, dans le cours de l'année, être soumise directement au pattinsonnage et à la coupellation. La *matte plombeuse*, contenant en moyenne 0,118 p. 100 d'argent, 14 p. 100 de plomb et 1,8 p. 100 de cuivre retourne à la fonte des minerais, après grillage en stalles.

La *scorie*, avec laquelle passe aussi la *matte plombeuse*, est écoulee dans des marmites en fonte à fond conique et cassée après séparation de la *matte*. Les parties supérieures du cône de *scorie* sont essayées pour argent et plomb et si elles contiennent moins de 2 p. 100 de plomb et moins de 0,0025 p. 100 d'argent, elles sont rejetées, autrement elles rentrent dans le travail, ce qui a toujours lieu pour les parties inférieures. La *scorie* est aussi employée pour la confection des *creusets de scorie*, qui sont faits suivant les besoins. La *scorie* de plomb, telle qu'elle sort du four, ne peut être moulée directement, parce que après le refroidissement elle se désagrège; il faut y mélanger d'autres corps, qui sont d'autant meilleurs que leurs angles sont plus aigus. On peut employer pour cela des morceaux de briques, des scories de foyer; on s'est servi pour les briques fabriquées jusqu'à présent de vieilles scories de haldes.

Les *fumées* contiennent 0,041 p. 100 d'argent, 35 p. 100 de plomb et avec d'autres éléments 2 p. 100 de cadmium. Elles sont ajoutées, comme toutes les poussières en général, au minerai cru. Les *crasses* ou les *cadmies* que l'on obtient lors du nettoyage des fours renferment 0,078 p. 100 d'argent et 36 p. 100 de plomb avec une teneur en zinc allant jusqu'à 23 p. 100 et une teneur en fer de 12 p. 100 environ en moyenne. Elles retournent à la fonte, après avoir subi un grillage à deux feux dans des stalles.

La *méthode par grillage et liquation* (procédé anglais¹) est surtout employée en Angleterre, où l'on se sert de fours à réverbère, dans lesquels on charge ordinairement à la fois 800 kg. de schlichs plombeux, qui sont fondus en 7 à 8 heures. La dépense en houille s'élève à environ la moitié du poids du minerai. Ce dernier est étendu uniformément sur la sole. On ferme ensuite les portes du four, afin que celui-ci s'échauffe. Au bout de 2 heures, on les ouvre jusqu'à ce que la vapeur qui remplit le four ait disparu, on les ferme de nouveau et l'on produit un feu vif. Plus tard, on ouvre les portes pour la deuxième fois et l'on brasse le minerai avec un rindard, que l'on introduit successivement par les différentes ouvertures. La masse est maintenant pâteuse et le plomb s'écoule de tous côtés. On continue le brassage pendant environ une heure et la masse commence à devenir demi-liquide. On favorise cette tendance à la liquéfaction en ajoutant du spath fluor. Aussitôt qu'elle est complètement liquide, on laisse écouler la couche supérieure de la *scorie*. On solidifie cette *scorie* en l'arrosant avec de l'eau. On la désigne sous le nom de *scorie blanche*; elle est de couleur blanche ou gris clair, elle a un aspect semblable à celui de l'émail et elle contient souvent jusqu'à 22 p. 100 de sulfate de plomb. Par la porte moyenne, on projette ensuite de la houille menue, afin de solidifier les scories difficilement fusibles et encore riches restées sur le métal. Enfin, on débouche le trou de coulée et le plomb s'écoule dans le creuset extérieur.

1. Voy. C. SCHNABEL, *loc. cit.*, p. 200.

Poussières ou fumées. — L'abondance du dépôt de poussières entraînées par le tirage du four dépend de la température des gaz et de l'étendue de la surface offerte à ceux-ci. Il résulte de là que le dépôt augmente plus rapidement dans les parties inférieures des chambres que dans les supérieures. La teneur de la poussière en argent, zinc et antimoine atteint son maximum dans le voisinage du four et elle diminue avec la longueur des canaux. Des échantillons soumis à l'analyse contenaient pour 100 : 60,5 à 67 de plomb, 3,2 à 4,2 de zinc, 0,003 d'argent, 14,1 à 14,8 d'acide sulfurique, 5,4 à 6,2 de soufre, 1 à 2,1 d'oxyde de fer et d'alumine, 5,8 à 8 de charbon, 0,3 à 0,4 d'antimoine, 0,16 à 0,24 d'arsenic et 0,6 à 4,1 de chaux. On a en outre constaté que la quantité des métaux qui se dépose dans les canaux de fumée est proportionnelle à la superficie des parois de ces canaux. Il serait donc convenable de suspendre dans la chambre à poussière des plaques de tôle parallèlement à la direction suivie par la fumée. Au lieu de cela, SCHÖSSER propose d'employer des *tubes réfrigérants*, et WALKER l'électricité : ce dernier procédé s'est montré inefficace.

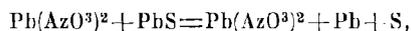
Plomb d'œuvre. — Le *plomb d'œuvre* obtenu contient de l'argent, du cuivre, de l'antimoine, etc. Afin d'en séparer l'argent on le soumet à la désargentation (voy. p. 361). La litharge produite dans la coupellation est employée telle quelle ou bien est transformée en plomb métallique. Les analyses suivantes, effectuées par REICH, montrent la composition des différentes sortes de plomb de Freiberg :

	PLOMB			PLOMB ANTIMONIFÈRE	
	D'œuvre brut.	Raffiné.	Dur.	I	II
Plomb	97,72	99,28	87,60	90,76	87,60
Arsenic.....	1,36	0,16	7,90	1,28	0,40
Antimoine.....	0,72	Traces	2,80	7,31	11,60
Fer.....	8,07	0,05	Traces	0,13	Traces
Cuivre.....	0,25	0,25	0,40	0,35	Traces
Argent.....	0,49	0,53	"	"	"

Extraction et raffinage du plomb par l'électricité. — Le procédé de BLAS et MËST est basé sur la conductibilité électrique des sulfures naturels¹, lorsque, après avoir été chauffés, ils sont comprimés de façon à être réduits en plaques. Dans ce but, la galène, la blende, etc., sont broyées en grains de 5 mm. environ de diamètre, elles sont ensuite comprimées dans des moules métalliques, puis chauffées

1. D'après HITTOFF, les sulfures métalliques qui sont précipités en noir de leurs solutions sont de bons conducteurs à l'état naturel; les blendes ne conduisent pas l'électricité. D'après les expériences de KILIANI, parmi les minerais, les suivants sont bons conducteurs : cassitérite, argent sulfuré, argent antimoné sulfuré, galène, cuivre sulfuré, minerais sulfurés de cobalt et de nickel, pyrite de fer; ne conduisent pas ou mal l'électricité : antimoine gris, étain sulfuré, plomb carbonaté, cuivre oxydulé, malachite, azurite, cuivre gris, zinc sulfuré, calamine. Les bons conducteurs peuvent être employés directement comme anodes, les minerais qui conduisent mal ou pas du tout ne peuvent être dissous que par des processus secondaires.

dans un four à environ 600°, de nouveau pressées en sortant de ce dernier et enfin refroidies rapidement, afin de faciliter l'extraction du moule. Les plaques de galène ainsi obtenues sont ensuite suspendues comme anodes dans un bain d'azotate de plomb. Le travail chimique à effectuer est ici peu important, parce que, d'après l'équation :



le travail nécessaire au pôle négatif pour la décomposition de l'azotate de plomb est compensé au pôle positif par la formation d'une égale quantité d'azotate de plomb, de sorte qu'il ne faut que le travail chimique nécessaire pour la décomposition du sulfure de plomb, soit pour 1 kg. de plomb, celui qui correspond à 18 328 : 207 = 89 calories. Mais si, à cause de la résistance, de la migration des ions, etc., on compte qu'on n'utilise que 30 p. 100 de la force mécanique, on obtiendrait par heure pour un cheval 2 kg. de plomb et la quantité de soufre correspondante. Mais ce procédé n'a pas encore trouvé emploi dans la pratique, et il en est de même pour ceux de LORENZ (1893), qui veut décomposer par électrolyse le chlorure de plomb fondu, et de HORNIG (1896).

Le raffinage du plomb par électrolyse, d'après KEITH¹, est effectué par la *Electrometall Refining Company*, de New-York. Dans chacune des 30 cuves hautes de 1 m. et de 1,83 m. de diamètre plongent comme cathodes, à 60 cm. de profondeur, 13 cylindres en laiton mince, disposés concentriquement à 5 cm. de distance les uns des autres et ayant de 0,61 à 1,83 cm. de diamètre. Le plomb brut fondu dans un four à reverbère est coulé dans 12 moules, qui livrent des plaques pour les anodes longues de 61 cm., larges de 15 cm. et épaisses de 3 mm. La solution de sulfate de plomb et d'acétate de sodium est introduite sans interruption dans les cuves par leur fond, au moyen de tubes en bois disposés au-dessous de ce dernier, et elle s'écoule par en haut, pour être ensuite chauffée à environ 38° dans un réservoir muni d'un serpentin à vapeur et ramenée dans les cuves, de sorte qu'elle se trouve dans un mouvement circulaire continu. L'argent qui reste avec l'arsenic, l'antimoine, etc., dans les sacs de mousseline qui entourent les anodes est fondu avec du salpêtre et du carbonate de sodium. Le plomb avait avant et après ce traitement la composition suivante :

	Plomb brut.	Plomb raffiné.
Plomb.....	96,360	99,9
Argent.....	0,554	0,00007
Cuivre.....	0,315	0
Antimoine.....	1,070	Traces
Arsenic.....	1,220	Traces
Zinc et fer.....	0,489	0

Avec une dépense de 12 chevaux, on raffine, dans 48 caisses en bois contenant chacune 50 plaques du poids de 16 kg. environ, 10 tonnes de plomb en 24 heures ; il résulte de là que, si un cheval exige par heure 1,75 kg. de charbon, il en est consommé 67,1 kg. pour 1 tonne de plomb (voy. p. 382).

1. Voy. BORCHERS, *Traité d'électrometallurgie*, édition française, par L. GAUTIER, p. 362.

Propriétés et usages du plomb. — Le plomb offre une couleur gris clair caractéristique, et sa cassure présente un aspect uniforme et fondu; cependant, dans certaines opérations métallurgiques, on l'obtient cristallisé sous des formes appartenant au système tesselaire (combinaison du cube et de l'octaèdre), c'est ce qui a lieu par exemple dans le pattinsonage. Le plomb se distingue par sa mollesse et sa flexibilité, aussi possède-t-il une malléabilité assez grande; mais il n'a qu'une faible ductilité. Récemment râclé ou coupé, il offre un vif éclat, qui se perd promptement au contact de l'air. Il laisse de fortes traces sur les mains, le papier et le linge. Le poids spécifique du plomb raffiné et pattinsoné est égal à 11,37; celui du plomb fondu à 11,352 et celui du plomb laminé à 11,358. Le plomb appartient aux métaux facilement fusibles (voy. p. 216), il se solidifie tranquillement et avec une surface concave. Chauffé presque jusqu'à son point de fusion, il devient cassant et se brise sous l'influence d'un fort coup de marteau. Si l'on chauffe le plomb jusqu'à un certain degré, il peut être transformé par pression en *tubes*.

Le plomb a des *usages* très variés. On s'en sert sous forme de plaques pour fabriquer des chaudières à concentration pour l'acide sulfurique, le vitriol et l'alun, pour la construction des chambres de plomb employées dans la préparation de l'acide sulfurique; il sert en outre pour fabriquer des cornues et des tuyaux de conduite pour l'eau et le gaz; le plomb est encore employé pour la préparation de certains alliages, pour la fabrication du plomb de chasse et autres projectiles; dans l'extraction de certains métaux, comme l'argent et l'or, dans la préparation de l'acétate neutre de plomb, du minium, de la céruse, etc., on se sert également du plomb.

Pour fabriquer le *plomb de chasse*, on mélange le plomb avec 0,3 à 0,8 p. 100 d'arsenic et après l'avoir fondu on le laisse tomber d'une grande hauteur, à travers une passoire, dans de l'eau contenant un peu de sulfure de sodium, afin d'empêcher, par la formation d'une mince couche de sulfure de plomb, l'oxydation des grains de plomb au contact de l'air.

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

Statistique. — La production du plomb dans le monde entier s'est élevée en 1862 à 224 600 tonnes, en 1882 à 431 130, et dans les années suivantes aux chiffres indiqués dans le tableau suivant (tonnes) :

PAYS	1888	1890	1892	1894	1895	1896	1897
Allemagne.....	97 000	101 000	98 000	101 000	111 000	113 800	118 900
Espagne.....	129 200	140 300	153 300	159 300	154 000	165 000	169 000
Grande-Bretagne.....	50 000	48 500	42 800	39 700	45 500	57 200	60 000
Autriche.....	8 000	8 300	7 300	7 600	8 100	9 800	9 300
Hongrie.....	2 000	1 200	2 300	2 100	2 300	1 900	1 800
Italie.....	17 000	17 700	22 000	19 601	20 000	20 800	20 500
Belgique.....	11 000	9 600	10 100	13 500	14 700	15 300	14 800
France.....	6 500	4 600	8 800	8 800	7 600	8 200	9 000
Grèce.....	14 500	14 200	14 400	12 700	17 000	13 200	15 600
Autres pays d'Europe.....	2 000	2 000	2 500	4 000	4 000	4 100	4 000
États-Unis de l'Amérique du Nord.....	138 200	129 300	166 200	146 400	142 700	158 600	176 500
Mexique.....	30 100	22 300	47 500	57 000	68 000	63 000	70 000
Canada.....	—	—	—	—	11 000	11 000	18 000
Australie.....	19 000	40 500	54 000	50 000	38 000	30 000	22 000
Totaux.....	554 500	539 500	629 200	621 700	637 900	671 800	794 000

La production du plomb a par conséquent triplé dans l'espace de trente-cinq ans.

ARGENT

État naturel de l'argent. — L'argent¹ se rencontre dans la nature soit à l'état natif (dans ce cas il est généralement aurifère), soit à l'état combiné.

Les *minerais d'argent* qui se rencontrent le plus fréquemment sont l'*argent sulfuré*, Ag^2S , l'*argent antimonié sulfuré*, *argent rouge foncé*, Ag^2SbS^2 , l'*argent arsénio-sulfuré*, *argent rouge clair*, *proustite*, Ag^2AsS^2 , la *miargyrite*, $\text{Ag}^2\text{Sb}^2\text{S}^4$, l'*argent sulfuré aigre* ($6\text{Ag}^2\text{S} + \text{Sb}^2\text{S}^3$), la *polybasite* [$(\text{Ag}^2\text{S}, \text{Cu}^2\text{S})^2, \text{Sb}^2\text{S}^3$], et l'*argent blanc*, *plomb sulfuré antimonifère et argentifère* [$(\text{FeS}, \text{ZnS}, \text{Cu}^2\text{S})^4, \text{Sb}^2\text{S}^3 + (\text{PbS}, \text{Ag}^2\text{S})^4, \text{Sb}^2\text{S}^3$]. L'argent se trouve sous forme de chlorure (argent chloruré, argent corné), AgCl^2 , dans l'Utah, aux États-Unis de l'Amérique du Nord; on le rencontre en outre fréquemment dans le *plomb sulfuré* ou *galène*, dont la richesse en argent varie ordinairement de 0,01 à 0,03 p. 100, et qui atteint quelquefois 0,5 et rarement 1 p. 100; dans les *minerais de cuivre* : cuivre sulfuré, cuivre pyriteux, cuivre panaché avec 0,02 à 1,10 d'argent, dans les pyrites cuprifères (des cendres desquelles on extrait l'argent et le cuivre), dans le *cuivre gris*, dans les *minerais de zinc* : blende et calamine, etc.

Extraction de l'argent. — Il n'y a que peu de minerais d'argent dont le traitement direct soit rémunérateur. La majeure partie de ce métal est extraite par les méthodes suivantes :

1. L'argent aurait été découvert par *Æacus* en l'année 1300 avant J.-C. *PLINE* indique le procédé suivant pour les *essais d'argent* : Si l'on place un petit morceau d'argent dans une cuiller en fer chauffée au rouge, l'argent supporte l'essai et reste blanc. Celui qui devient rougeâtre est de moindre valeur, celui qui prend une coloration noire est sans valeur. Le nuage de vapeur produit par l'haleine humaine sur l'argent poli disparaît immédiatement.

- a. Préparation de plomb argentifère et séparation de l'argent de ce dernier;
 b. Amalgamation;
 c. Transformation de l'argent en combinaisons solubles et précipitation de l'argent des solutions aqueuses obtenues.

a. *Extraction de l'argent à l'aide du plomb.* — Lorsqu'on fond de l'argent sulfuré avec du plomb, de l'argent est séparé :



On obtient du plomb argentifère et une matte formée de sulfure de plomb, de cuivre, de fer, etc.

On soumet au traitement par le plomb des minerais d'argent véritables, des minerais pyriteux grillés, des minerais de cuivre et de plomb argentifères grillés ou non grillés, l'arsenic natif argentifère grillé, etc. L'opération consiste à traiter par le plomb fondu les substances à désargenter. Comme lors du traitement de la galène argentifère (voy. p. 349), il en résulte du *plomb d'œuvre argentifère*.

La *désargentation du plomb d'œuvre* peut avoir lieu : 1° par coupellation; 2° à l'aide du pattinsonnage; 3° avec le zinc (procédé PARKES) et 4° par électrolyse.

1. *COUPELLATION.* — La *coupellation* du plomb argentifère repose sur ce fait que le plomb, facilement oxydable, peut être séparé par simple fusion oxydante des métaux non oxydables ou seulement difficilement oxydables, mais il faut faire en sorte que l'oxyde de plomb puisse s'écouler au fur et à mesure de sa production. La surface du bain métallique, qui est ainsi continuellement renouvelée, est oxydée tant que l'alliage contient encore du plomb, jusqu'à ce qu'enfin il ne reste plus que l'argent.

L'*ancien four de coupellation* est un four à réverbère circulaire avec un foyer latéral F et soufflerie (fig. 248); au-dessus de la sole A se trouve un couvercle ou chapeau en tôle B, garni intérieurement d'argile réfractaire et qui, au moyen d'une grue D peut être enlevé et replacé. La sole est faite avec de la marne calcaire tassée; dans le milieu existe une

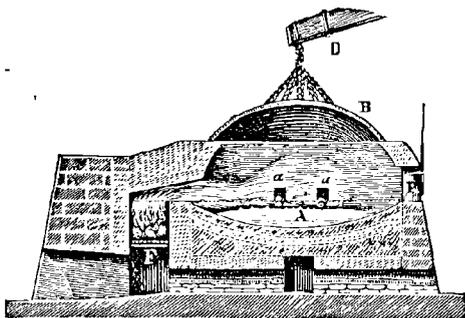


Fig. 248. — Four de coupellation.

dépression où l'argent se rassemble. Dans la partie qui entoure la sole ou la couronne du four, qui est construite en pierres de taille, se trouve le *trou de coulée des litharges*, qui pendant le travail est agrandi successivement de haut en bas, de manière à ce qu'il se trouve toujours de niveau avec la surface supérieure du plomb d'œuvre fondu contenu dans la coupelle; la litharge qui se forme au-dessus du métal peut alors s'écouler. Dès que la quantité du plomb d'œuvre a diminué, on abaisse le niveau de la coupelle dans le trou de coulée des litharges en grattant celui-ci; cette dépression en forme de rigole porte le nom de *voie des litharges*. Le *trou de chargement* P sert pour l'introduction du plomb d'œuvre et de la matière qui forme la sole. Les *buses* de la soufflerie s'ouvrent en a et a'. On conduit l'opération en augmentant graduellement la température, jusqu'à ce que l'argent

resté sur la sole ne se recouvre plus que d'une mince couche de litharge, qui semble disparaître aussi rapidement qu'elle se produit. La production et la disparition de la pellicule se reconnaissent à un phénomène — *l'éclair de l'argent* — caractérisé par la succession rapide des couleurs de l'arc-en-ciel. Aussitôt après l'apparition de l'éclair, on arrête le feu, on refroidit l'argent (*argent d'éclair*) en l'arrosant avec de l'eau et on le retire du four. L'oxyde de plomb liquide qui s'écoule se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline lamelleuse de couleur jaune ou rougeâtre (*litharge*). (Voy. p. 365). Le procédé n'est plus maintenant que peu employé.

2. **PATTINSONAGE.** — Le procédé indiqué par PATTINSON (1833) est basé sur le phénomène suivant : Si dans une chaudière en fonte on fait fondre une quantité suffisante de plomb argentifère et si on laisse refroidir lentement la masse liquide, il se forme dans celle-ci des petits cristaux (octaèdres) qui sont beaucoup plus pauvres en argent que l'alliage primitif, tandis que l'argent s'est concentré dans la partie restée liquide. Si l'on fond ces cristaux et si l'on opère de la même manière, il se forme de nouveaux cristaux qui, cette fois encore, sont plus pauvres que ceux aux dépens desquels ils ont pris naissance. Les premiers cristaux sont les plus pauvres en argent, ceux qui se forment ensuite sont toujours plus riches. Le plomb soumis à une série de séparations de ce genre a été, lorsque l'opération est achevée, partagé en deux portions, l'une plus petite et riche — *plomb riche* (avec 0,5-1,5 pour 100 d'argent) — l'autre plus grande et très pauvre en argent — *plomb pauvre* (avec 0,001-0,003 pour 100 d'argent). Le chiffre de 2,5 pour 100 peut être considéré comme la limite à laquelle peut être poussé l'enrichissement du plomb en argent par le pattinsonage.

Le procédé de PATTINSON-ROZAN, qui est basé sur l'emploi de vapeur d'eau en

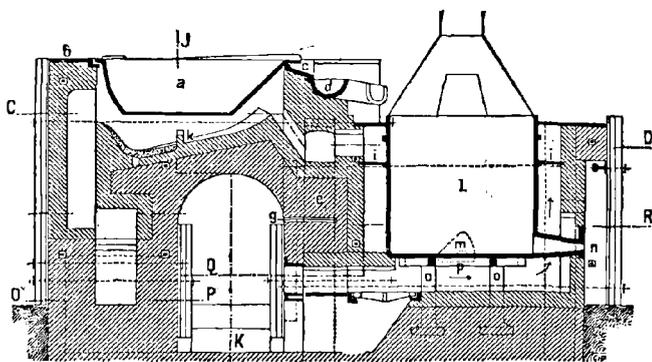


Fig. 249. — Appareil de Pattinson-Rozan pour le pattinsonage à la vapeur ; coupe verticale suivant AB de la figure 250.

tension pour le brassage du bain métallique, est employé dans l'usine de Pribram (p. 354), où l'on se sert de chaudières en fonte *a* (fig. 249 à 252) de 7 tonnes de capacité, qui reposent sur un cadre en fonte *b* et peuvent, à l'aide d'une grue, être soulevées au-dessus du bord *c* du cadre et vidées. Le plomb coule dans une gouttière en fonte *d* et de celle-ci, par une gouttière en tôle,

dans la chaudière *e*. Le foyer est disposé de façon que la flamme chauffe d'abord le fond des chaudières et ensuite leurs parois latérales; les gaz du foyer peuvent être éconduits directement par un canal *e* ou bien être amenés autour de la partie supérieure de la chaudière de cristallisation par le canal *f*; il suffit pour cela de mettre les registres *g* et *h* en position convenable. Cette partie du canal qui entoure la chaudière de cristallisation est séparée de sa partie inférieure par un anneau *i* formé de segments isolés.

La sole qui se trouve au-dessous des chaudières est en forme d'auge et elle est pourvue d'une petite cloison en maçonnerie *k*, ouverte dans le milieu, qui a pour but de refouler la flamme sur le fond de la chaudière. Une partie de la sole est revêtue de brasque et de son point le plus bas part un petit canal conduisant à l'extérieur, afin que, s'il vient à se produire des fuites dans la chaudière, le plomb qui s'échappe ne pénètre pas dans la maçonnerie. La chaudière de cristallisation *l* contenant 20 tonnes est également en fonte. Les deux ajutages *m*, placés vis-à-vis l'un de l'autre, servent pour l'évacuation du contenu de la chaudière, le troisième *u* est destiné à l'introduction de la vapeur. La chaudière repose sur une croix en fonte *p*, supportée par quatre

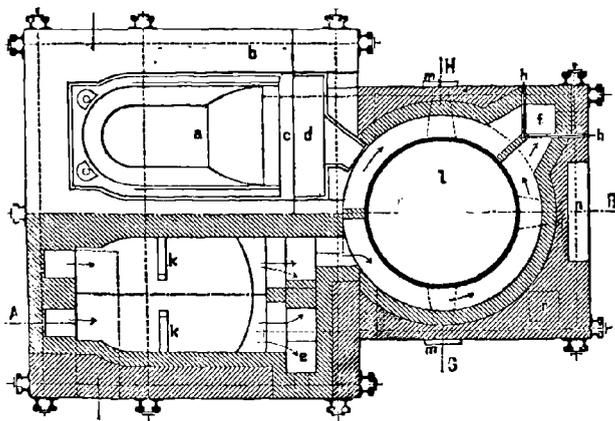


Fig. 250. — Appareil de Pattinson-Rozan; coupe horizontale.

Le chauffage de la chaudière est dirigé de façon que la flamme en touche d'abord le fond, elle s'échappe ensuite latéralement, puis elle contourne les parois de la chaudière en s'élevant vers la partie supérieure de celle-ci, après quoi elle est arrêtée par la languette en maçonnerie *q* et tombe dans un canal vertical *r*. Les ajutages *m* peuvent aussi être chauffés, ce à quoi servent les deux foyers latéraux; ils sont pourvus intérieurement de tamis

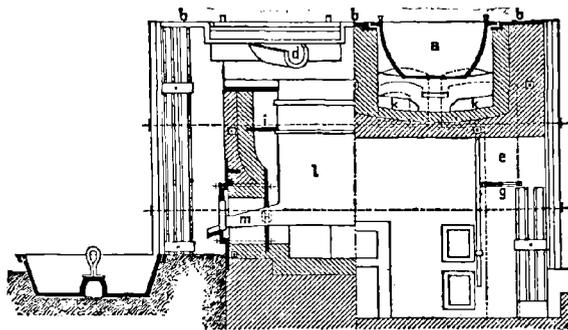


Fig. 251. — Appareil de Pattinson-Rozan; coupe suivant GH et JK des figures 250 et 249.

en fonte destinés à retenir les cristaux. Devant ces ajutages se trouvent des bassins en fonte enfoncés dans le sol de l'usine (fig. 251).

Le procédé PATTINSON-ROZAN est également en usage à Saint-Louis-lès-Marseille, où l'on se sert d'un appareil un peu différent de celui qui vient d'être décrit ¹.

Le plomb ayant été fondu en *a*, on le fait écouler dans la chaudière à cristallisation, on ouvre le tuyau de vapeur pendant quelques minutes, puis on le referme, on enlève l'abstrich; on laisse de nouveau pénétrer la vapeur et l'on commence la cristallisation. Dans ce but, l'ouvrier injecte de l'eau dans la chaudière recouverte de son chapiteau; au bout de quelques minutes, l'afflux de l'eau étant arrêté et la

1. Voy. C. SCHNABEL, *Traité de métallurgie*, t. I, p. 472.

vapeur pénétrant toujours dans l'appareil, il fait tomber dans la chaudière les particules de plomb qui ont été projetées sur ses bords et sur le chapiteau, puis il injecte de nouveau de l'eau, fait retomber dans le bain métallique les particules projetées, et il continue ainsi jusqu'à ce que la vapeur, qui, si son afflux est bien dirigé, entretient dans le bain de plomb un bouillonnement tout à fait uniforme, ne produise plus pour ainsi dire de soulèvement de la masse; on peut alors admettre que $\frac{2}{3}$ du contenu de la chaudière se sont séparés en cristaux et qu'il est resté $\frac{1}{3}$ à l'état liquide. Après avoir supprimé la vapeur, on fait écouler la partie liquide par les ajutages *m* dans les bassins qui se trouvent devant l'appareil; dès le début de la cristallisation, on a eu soin de chauffer les ajutages, en transportant le feu de la grille de la chaudière sur leurs grilles. Dans le plomb liquide, on plonge deux ancres

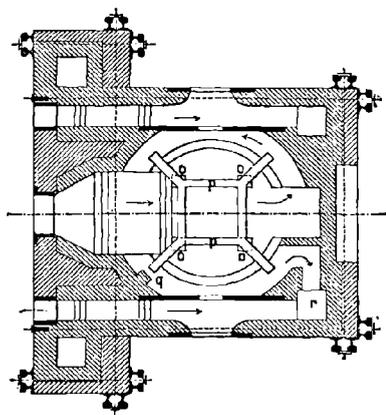


Fig. 252. — Appareil de Pattinson-Rozan; coupes suivant OP et QR de la figure 249.

en fer (fig. 251) et, lorsque le métal s'est solidifié, à l'aide d'une grue en enlève les blocs, que l'on met de côté pour le travail ultérieur.

Les cristaux restés dans la chaudière sont fondus, et à cet effet on transporte le feu des ajutages sur la grille de la chaudière; on fait alors écouler dans celle-ci les deux blocs de la teneur correspondante, préalablement fondus dans la chaudière de fusion, et l'on recommence la cristallisation. En continuant la cristallisation, on obtient dans un seul et même appareil du plomb riche et du plomb pauvre. La charge de la chaudière s'élève à 19 tonnes, mais dans le cours du travail elle diminue par suite de l'enlèvement des abstrichs,

de sorte qu'on peut admettre qu'elle est égale en moyenne à 18 tonnes, desquelles on retire 6 tonnes de liquide-mère, avec lesquelles on forme deux blocs, et c'est pour cela qu'une charge de la chaudière de fusion, si l'on ajoute des plombs intermédiaires, se compose toujours de deux blocs.

On travaille avec 11 numéros, le n° I étant le plomb qui est cristallisé pour plomb pauvre, le n° XI celui qui est cristallisé pour plomb riche. Dans chaque appareil on charge en même temps dans la chaudière deux numéros différents, de sorte que, par exemple, si dans la chaudière à cristallisation on fait cristalliser un plomb avec 0,5 p. 100 d'argent (n° XI), qui donne un liquide-mère avec 0,9 p. 100 d'argent (n° XII, plomb riche) et des cristaux avec 0,3 p. 100 d'argent (n° X), dans l'une des chaudières de fusion deux blocs n° X sont déjà fondus, et qui, après l'évacuation du n° XII, sont ajoutés aux cristaux du n° X; et dans la deuxième chaudière de fusion on charge deux blocs du n° IX, qui, lorsque la cristallisation du n° X est achevée, sont fondus et ajoutés aux cristaux résultant de cette cristallisation et qui restent dans la chaudière. La désargentation ou l'enrichissement est mis en évidence par les chiffres suivants :

	Preinière série d'expériences sur 125 échan- tillons.	Deuxième série d'expériences sur 124 échan- tillons	Moyenne de tous les échantillons	Moyennes annuelles (arrondies)
Plomb pauvre.....	0,0014	0,0012	0,0013	0,0015
N° I.....	0,0026	0,0025	0,0025	0,0043
» II.....	0,0057	0,0059	0,0058	0,006
» III.....	0,0126	0,0122	0,0125	0,011
» IV.....	0,0253	0,0243	0,0248	0,022
» V.....	0,0431	0,0403	0,0417	0,035
» VI.....	0,0708	0,0684	0,0695	0,065
» VII.....	0,1158	0,1085	0,1122	0,100
» VIII.....	0,1947	0,1659	0,1803	0,140
» IX.....	0,2990	0,2664	0,2826	0,190
» X.....	0,4012	0,3784	0,3899	0,320
» XI.....	0,5945	0,5122	0,5534	0,490
» XII. Plomb riche....	1,0373	0,9366	0,9870	0,900

On traite du plomb d'œuvre liquaté avec 0,501 p. 100 d'argent, du plomb d'œuvre provenant de la fonte de la litharge noire avec 0,027 p. 100 d'argent et en outre, exceptionnellement, on soumet au pattinsonnage dans le cours de l'année un peu de plomb d'œuvre résultant de la fonte de minerais.

On obtient comme produits finaux : du plomb riche, du plomb pauvre, des abstrichs et des fumées.

Le *plomb riche* va à la coupellation, le *plomb pauvre* est raffiné, les *abstrichs* sont ajoutés à la fonte des minerais et les *fumées* sont mélangées au minerai brut. Ces fumées renferment, avec un peu d'argent (0,056 p. 100), 3,5 p. 100 de cuivre.

Les plombs pauvres provenant du pattinsonnage sont soumis au *raffinage* dans un four à réverbère avec sole en marne et tuyères, analogue au four de coupellation. Lorsque le plomb est fondu, tout en chauffant de plus en plus fortement, on enlève l'abstrich, puis on met la soufflerie en activité, et à l'aide d'un rable on retire la litharge qui se forme en la faisant tomber dans une caisse en fonte; on bouche le trou de coulée de la litharge avec un morceau d'argile, et lorsqu'il s'est formé de nouvelles quantités de litharge, on la fait de nouveau écouler; on continue ainsi jusqu'à ce que la litharge offre une belle couleur jaune et une structure homogène. On arrête alors le vent, on nettoie la grille, on couvre le plomb avec du charbon menu et on l'abandonne à lui-même pendant 5 heures environ, après quoi il est suffisamment refroidi pour pouvoir être écoulé. Une charge s'élève à 24 tonnes. On traite deux ou trois charges l'une après l'autre, et en chargeant le matin et coulant le plomb raffiné le matin du jour suivant, de sorte que la charge est traitée en 24 heures. On ne soumet au raffinage que du plomb pauvre provenant du pattinsonnage et l'on obtient du *plomb doux* raffiné (qui est refondu), puis un premier *abstrich* ordinaire qui passe à la fonte des minerais, un deuxième abstrich stannifère, qui est fondu pour plomb stannifère, et de la *litharge*, qui va à la fonte des minerais. Le plomb doux raffiné est refondu dans deux chaudières en fonte de 4 tonnes de capacité, dans lesquelles le plomb est puisé au moyen de cuillers.

Une partie des plombs liquatés provenant de la fonte de minerais et tout le *plomb riche fourni par le pattinsonnage* sont soumis à la coupellation. La sole en maçonnerie du four de coupellation (fig. 253 à 256) est établie sur une fondation en briques; elle consiste en un système de canaux, qui sont disposés de façon qu'un grand

nombre de canaux transversaux débouchent dans deux canaux longitudinaux, qui conduisent au dehors, c'est-à-dire sous les plaques d'ancrage perforées, munies de côtes longitudinales. Les parois latérales de ces canaux sont faites d'une maçonnerie au mortier, tandis que leur paroi supérieure est construite en pierres sèches. Dans la maçonnerie entourant le laboratoire du four, il y a également des canaux qui

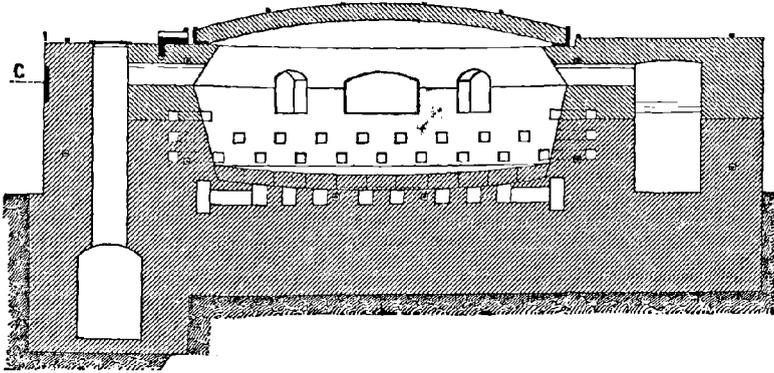


Fig. 253. — Four de coupellation de Pribram; coupe longitudinale.

s'ouvrent à l'extérieur. Trois ouvertures voûtées donnent accès dans le laboratoire; elles servent pour l'introduction des tuyères; après la production de l'éclair, l'ouverture moyenne, la plus grande, sert aussi pour l'extraction de l'argent affiné (argent d'éclair). Dans la paroi antérieure du four se trouve l'ouverture pour l'écoulement

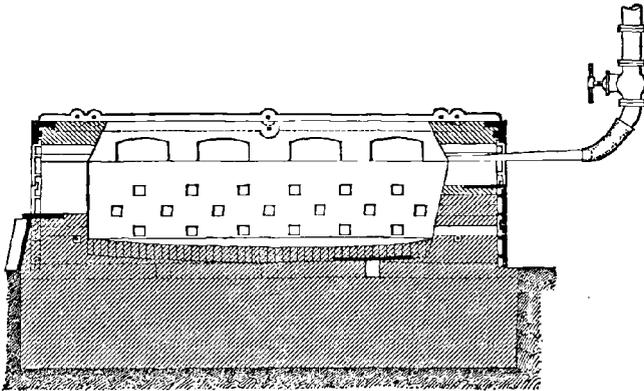


Fig. 254. — Four de coupellation de Pribram; coupe verticale suivant EF de la figure 255.

des litharges; cette ouverture peut être fermée au moyen d'une porte, qu'à l'aide d'un levier on peut faire mouvoir dans des coulisses vissées sur les plaques d'ancrage, de façon que pendant l'oxydation du plomb, de même que pendant l'écoulement des litharges, les fumées ne puissent pas sortir du four. On peut donc dire que ce four, comparé aux anciens fours ronds (fig. 248, p. 361) qui laissent sortir toute les fumées, est un four fermé. Le foyer établi du côté gauche du four est muni dans son milieu d'un mûr qui le partage en deux parties. On se sert presque exclusive-

ment de grilles à fentes transversales, sous lesquelles on souffle du vent. La flamme est amenée au-dessous de la sole par quatre rampants et, également par quatre rampants, elle descend verticalement dans un canal qui, avec les canaux des autres fours, se rend à un canal principal débouchant dans une cheminée de 38 m. de hauteur.

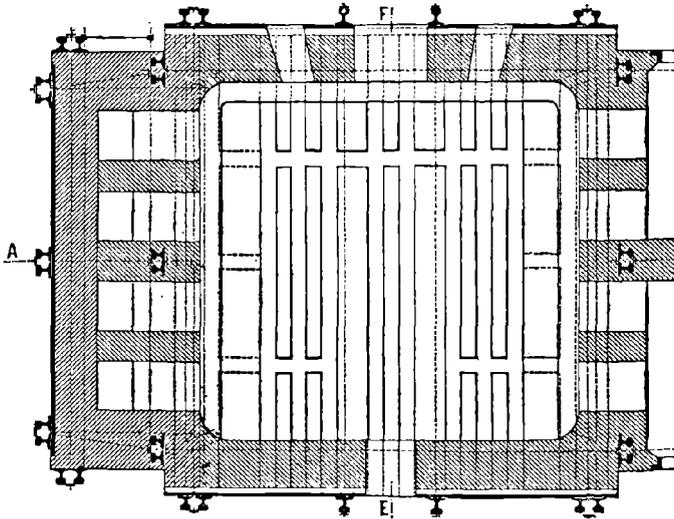


Fig. 255 — Four de coupellation de Pribram; coupe horizontale.

Le laboratoire du four est fermé au moyen d'un chapeau voûté en briques réfractaires, reliées entre elles au moyen de pièces de fer. Ce chapeau est soulevé au moyen d'une grue mobile et pendant le battage de la coupelle, l'enlèvement de celle-ci, etc., il est retiré sur le côté du four.

Sur la sole en maçonnerie on établit une première sole en marne battue, qui sert pour plusieurs opérations et est couverte d'une deuxième sole également en marne, que l'on renouvelle après chaque coupellation. On obtient la marne en mélangeant 90 parties de pierre calcaire avec 30 parties d'argile blanche. A cette marne on ajoute, avant de l'employer, de la marne ayant déjà servi: on prend

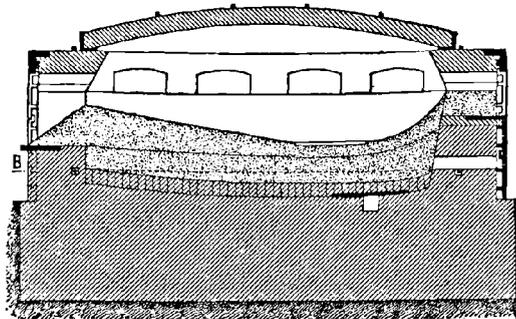


Fig. 256. — Four de coupellation de Pribram; coupe transversale.

pour la première sole parties égales des deux marnes; pour la seconde, la supérieure, 1 partie de vieille marne et 3 parties de marne fraîche; ce mélange humide est déposé sur la sole et fortement tassé au moyen de pilons en forme de râtaeux munis de larges dents et chauffés; à la sole supérieure on donne une inclinaison vers l'ouverture d'extraction de l'argent, qui se trouve dans la paroi postérieure du four; l'ouverture de sortie des litharges ménagée dans la paroi antérieure est fermée avec de la marne.

Pour la *coupellation*, on ne prend pas des plombs raffinés, et c'est pour cela qu'on opère sans filage. Lorsque la sole en marne a été bien préparée, on charge le plomb, on met le chapeau en place, on examine si la grille est en bon ordre et on donne le feu en soufflant sous la grille. Après la fusion, on enlève l'abstrich, puis on fait arriver le vent par les trois tuyères placées dans les ouvertures de la paroi postérieure du four, et à l'aide de rables étroits on fait écouler la litharge noire qui se forme sur la plaque de fer établie devant le four et on l'enlève. Après la litharge noire se forme la litharge claire, qui est également écoulee sur la plaque de fer, tandis que la litharge pauvre qui apparaît ensuite est transformée en morceaux; dans ce but on adapte à la voie des litharges, à la rigole en fonte qui se trouve devant le four, une allonge en fer et on écoule la litharge dans cet espace clos. Lorsque le moule est plein et que la surface de la loupe s'est solidifiée, on enlève l'allonge et, afin d'éviter les explosions, on perce la loupe; la partie qui s'écoule est recueillie dans un petit wagon, et les morceaux sont ensuite transportés dans le magasin aux litharges.

La litharge argentifère, la *litharge riche*, qui se forme plusieurs heures avant la fin de la coupellation, est mise à part; la coupellation est continuée jusqu'à ce qu'il ne se forme plus qu'une toute petite quantité de litharge et qu'enfin l'éclair de l'argent se produise (voy. p. 362). Maintenant, on arrête le vent et, après avoir enlevé les tuyères, on bouche la voie des litharges avec un tampon d'argile, tandis que, par l'ouverture médiane de la paroi postérieure du four, on plonge dans le bain métallique deux couteaux en fer, après quoi on refroidit avec de l'eau l'argent resté sur la coupelle (argent d'éclair). Ce dernier est ensuite soulevé à l'aide des couteaux, puis retiré du four au moyen de ringards et de pinces, nettoyé, pesé et, après que l'on y a écrit son poids, il est transporté dans le magasin destiné à l'argent. Pendant ce temps le four de coupellation est fermé. Le jour suivant ou plus tard, on enlève la sole, en ayant soin de rechercher soigneusement les grains d'argent et les racines; on brise ensuite la sole supérieure et on tamise la marne. Ce qui passe à travers le tamis est employé comme vieille marne pour la confection de la sole; ce qui reste constitue les débris désignés sous le nom de fonds de coupelles. Une coupellation dure, avec une charge de 228 quintaux, y compris la préparation de la sole, 80 heures; la préparation de la marne, le battage de la coupelle et le chargement du plomb durent le premier jour jusqu'à 2 heures de l'après-midi, le roulage du charbon, la mise en feu et la fusion jusqu'à 4 heures du matin le deuxième jour; l'enlèvement de l'abstrich a lieu vers midi le deuxième jour, celui de la litharge noire *a* à 6 heures du soir, celui de la litharge noire *b* (litharge claire) à 9 heures du soir; l'enlèvement de la litharge pauvre est terminé à 8 heures du soir le troisième jour et la coupellation est achevée entre 2 ou 3 heures de l'après-midi du quatrième jour. Pendant le cours de la coupellation les tuyères, qui ont été mises en place le second jour à midi, sont abaissées à plusieurs reprises. Lorsqu'on les déplace pour la dernière fois, ce qui a lieu le quatrième jour à midi, on supprime les tuyères des ouvertures latérales, que l'on bouche, et on en établit deux dans l'ouverture moyenne. Pour la coupellation, même pendant l'éclair, on n'emploie que de la houille ou du lignite.

La coupellation donne les produits suivants : argent d'éclair, abstrichs, litharge noire *a*, litharge noire *b* (litharge claire), litharges rouge et verte (pauvres), litharge

riche, coupelle, débris de coupelles et fumées. L'argent d'éclair ou argent brut tient 95 p. 100 d'argent fin et va au raffinage, auquel on soumet aussi les grains de la coupelle. L'*abstrich*, qui, avec 64 p. 100 de plomb et 0,206 d'argent, contient de l'arsenic, de l'antimoine, de l'étain et du cuivre, est ajouté à la fonte des minerais. La *litharge noire a*, contenant, avec 81 p. 100 de plomb et d'antimoine, 0,008 p. 100 d'argent, est traitée pour plomb. La *litharge claire*, litharge noire *b*, qui est plus pauvre en antimoine (environ 0,6 p. 100 Sb), est ajoutée à la fonte des minerais. La *litharge pauvre* est partagée en deux sortes : la litharge rouge et la litharge verte. Après le refroidissement, les morceaux se désagrègent et se résolvent en fragments; ceux de ces derniers qui offrent une couleur verdâtre sont mis à part et le reste, qui a un aspect écailleux, est passé sur un tamis fin dans un tambour complètement clos. Ce qui traverse le tamis offre une belle couleur rouge et est vendu sous le nom de litharge rouge, tandis que ce qui reste sur le tamis est réuni aux fragments mis précédemment de côté et le tout est livré au commerce sous le nom de litharge verte.

La *litharge riche*, qui contient 88 p. 100 de plomb et 0,023 p. 100 d'argent, retourne à la fonte des minerais. La *coupelle* (c'est-à-dire la partie de la sole supérieure en marne qui a absorbé de la litharge, de l'argent, etc.) renferme, outre du plomb et de l'argent, surtout du carbonate de chaux et de l'alumine, et elle est également, après séparation des grains d'argent, ajoutée à la fonte des minerais. La partie de la coupelle qui se trouve autour et au-dessous de la cavité où se rassemble l'argent et qui souvent se sépare lorsqu'on enlève la sole, contient souvent des fragments d'argent détachés de l'éclair; sa teneur en plomb s'élève à 74 p. 100 et sa teneur en argent à 2,620 p. 100. Elle passe à la fonte des minerais, mais pour plus de sécurité elle est chargée directement. Les *débris de coupelle*, avec 30 p. 100 de plomb et 0,057 p. 100 d'argent, vont également à la fonte des minerais. Dans les *poussières* ou *fumées* qui sont retirées des canaux qui se trouvent entre les fours et la cheminée et dont la quantité est en rapport avec la quantité de métal coupellé, mais peu considérable (0,45 p. 100), on trouve, avec 59 p. 100 de plomb, seulement 0,018 p. 100 d'argent; ces produits sont mêlés avec le minerai cru et soumis au grillage.

Raffinage de l'argent brut. — L'argent brut, qui contient 95 p. 100 d'argent, du plomb, un peu de bismuth et des traces d'or, est raffiné dans un four à réverbère. Lorsque, la voûte mobile du four étant soulevée, on a enlevé la sole du raffinage précédent et rejeté la sole supérieure en marne, on fait la nouvelle en ayant soin de ménager dans le point le plus bas une cavité hémisphérique, dans laquelle se rassemble le reste de l'argent qui ne peut plus être puisé et où il forme un régule. On charge sur cette sole l'argent brut et le régule du dernier raffinage; on abaisse ensuite la voûte, on ferme la porte de travail et on donne le feu. Le métal étant fondu, on ouvre la porte de travail, et alors commence le raffinage proprement dit. Sur le bain d'argent on répand de la cendre, qui absorbe la litharge qui se forme et qu'ensuite on enlève. On répète ces opérations, jusqu'à ce que le bain d'argent offre une surface miroitante. Avant d'ajouter de nouvelle cendre, on laisse le bain découvert pendant 2 minutes environ. Lorsque l'argent est suffisamment fin, ce que l'on reconnaît à la surface unie d'un bain d'épreuve, on le puise avec des cuillers pour le verser dans des lingotières en fonte. Les barres sont refroidies dans l'eau, ensuite débar-

rassées de la litharge adhérente. La teneur en fin s'élève à 995-998 millièmes. La teneur en or de l'argent fin n'était égale, d'après un échantillon de 1887, qu'à 0,00615 p. 100.

Comme produits du raffinage de l'argent, on obtient, outre l'argent fin, de la cendre, des fonds de coupelle et de la marne riche. La cendre et les fonds de coupelle passent à la fonte des minerais, tandis que la marne riche est mélangée avec le

minerai cru. La cendre contient environ 3 p. 100 de bismuth, les fonds de coupelle 8 p. 100.

3. DÉSARGENTATION DU PLOMB D'ŒUVRE AU MOYEN DU ZINC. — La désargentation du plomb d'œuvre par le zinc, qui a pour point de départ les expériences de KARSTEN (1841), a été proposée, en 1850, par PARKES, mais c'est seulement dans ces derniers temps qu'elle a été perfectionnée et introduite dans la pratique par ROSWAG, CORDURIÉ (de Toulouse) et d'autres. On introduit le plomb d'œuvre dans une chaudière en fonte; lorsqu'il est en fusion, on le mélange avec 5 pour 100 de zinc fondu et, après avoir brassé convenablement, on laisse reposer jusqu'à ce que le zinc se soit solidifié à la surface en un gâteau que l'on enlève. Le zinc est séparé de l'argent par distillation

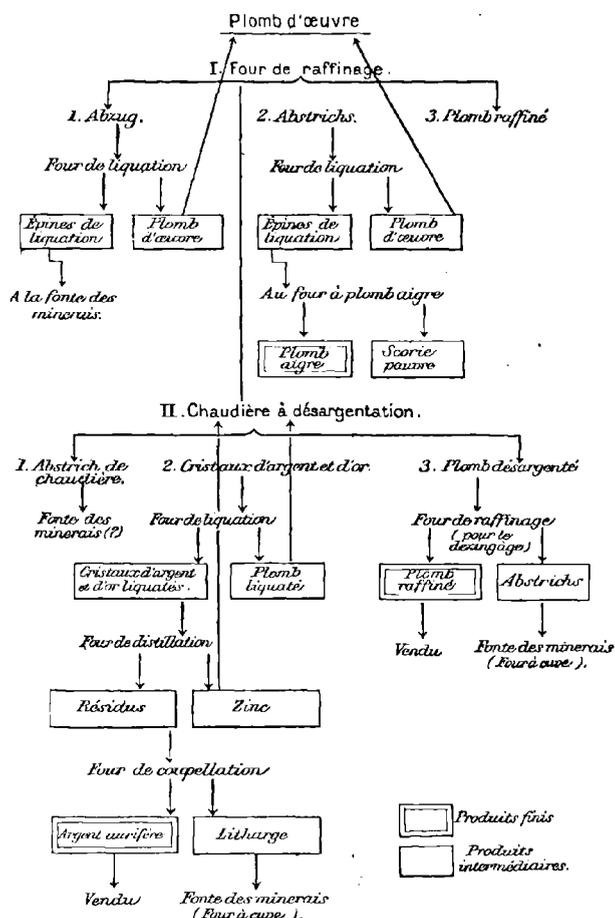


Fig. 257. — Schéma de la désargentation par le zinc d'après Parkes.

(d'après l'ancien précédé). Lorsque la distillation est terminée, on retire le résidu et, après avoir ajouté un peu de plomb, on le soumet comme à l'ordinaire à la coupellation. D'après le procédé de CORDURIÉ, pour séparer l'argent du zinc, on oxyde ce dernier au moyen de vapeur d'eau surchauffée ($Zn + H^2O = ZnO + H^2$).

KROUPA (1895) donne de la *désargentation par le zinc*, telle qu'elle est effectuée en Amérique d'après PARKES, le schéma représenté par la figure 257.

D'après les expériences de RÖSING, la *désargentation du plomb d'œuvre par le zinc* n'est pas due à une grande affinité du zinc pour l'argent, mais à la diminution de

l'affinité du plomb pour l'argent à mesure que la teneur en zinc augmente. Si, dans un mélange de plomb et de zinc, on fait arriver de la vapeur à une température ne dépassant pas beaucoup le point de fusion, elle ne fait que mieux mélanger les deux métaux. Mais si la chaleur est suffisamment grande, la vapeur est décomposée, comme on le sait, par le zinc, et celui-ci est enlevé au plomb par suite d'une oxydation. Mais si la température est beaucoup plus élevée que dans le premier cas, mais pas tout à fait suffisante pour une vive oxydation du zinc, le zinc est cependant encore séparé du plomb, mais sans que le premier s'oxyde; il se forme alors une écume de zinc tenant 3 p. 100 environ de ce métal, de laquelle le zinc peut, comme de l'écume riche, être séparé par distillation dans des cornues. On peut, en se basant sur ces réactions, récupérer à l'état métallique le zinc du plomb pauvre zincifère.

A Oker (voy. p. 324), le plomb est désargenté par trois additions de zinc; la dernière écume est repassée. Le raffinage (dézincage et élimination de l'abstrich) du plomb pauvre a lieu par injection de vapeur d'eau dans la chaudière contenant le plomb fondu, qui est ensuite vidée à l'aide de la pompe à plomb. On fond l'écume de zinc pour plomb riche dans le haut fourneau avec les résidus riches; depuis quelque temps, on distille l'écume. L'écume cuprifère obtenue dans le four de liquation, et dont la teneur en cuivre est égale à 20-25 p. 100, est fondue au haut fourneau avec des pyrites du Rammelsberg; on obtient, avec un peu de speiss, une matte de cuivre, et par fusion de celle-ci des grenailles de cuivre; le plomb d'œuvre obtenu étant impur, on commence par le purifier avant de l'ajouter à l'autre plomb d'œuvre.

L'argent brut provenant de la *coupeellation* contient 22 p. 100 d'argent et 0,85 d'or, qui sont séparés d'après l'ancienne méthode, l'argent brut étant raffiné sous moufle ¹ et les grenailles d'argent dissoutes dans des vases en porcelaine. Au moyen de déchets de cuivre électrolytique, on précipite l'argent du sulfate d'argent, tandis que l'on envoie à l'atelier au vitriol la solution de sulfate de cuivre ainsi produite; après avoir fait bouillir avec de l'acide sulfurique l'or précipité dans les vases en porcelaine, on le coule en barres, de même que l'argent séparé du sulfate; la teneur en fin de l'or s'élève à 986,5, celle de l'argent à 997,5. Une partie du *bismuth* contenu dans les minerais suit l'argent jusque dans la dernière litharge et même jusque dans la marne du têt. Ces produits, qui renferment 30 à 40 p. 100 de bismuth, sont vendus à d'autres usines. Les usines d'Oker produisent par an environ 75 kg. d'or et 7,500 kg. d'argent; mais ces quantités ne proviennent pas seulement du plomb d'œuvre, une partie étant fournie par les autres minerais du Rammelsberg, auxquels s'ajoutent quelquefois, mais en faible quantité, des produits étrangers, notamment des cuivres bruts ou des mattes cuivreuses contenant des métaux précieux.

L'Affinerie d'or et d'argent de l'Allemagne du Nord recommande de mélanger au zinc employé pour le zincage 0,5 p. 100 d'*aluminium*. On peut dans ce but modifier le procédé de la manière suivante : On travaille avec un grand excès de zinc (environ 6 p. 100 du poids du plomb argentifère), que l'on incorpore dans le bain métallique et qui en ressort immédiatement chargé d'argent, et est réemployé à

1. Le moufle se compose d'une capsule ou têt garnis de marne et munis d'un couvercle mobile (Voy. SCHNABEL, *Traité de métallurgie*, t. I, p. 556).

plusieurs reprises et jusqu'à ce qu'il soit saturé d'argent. HASSÉ (1895) recommande l'emploi de zinc contenant du magnésium.

A Hoboken-lès-Anvers, on dépose l'alliage de zinc et d'aluminium sur le bain de plomb lorsque celui-ci a atteint la température nécessaire, qui est entre 400 et 500°, suivant la teneur en argent. Ensuite, on brasse le tout et on laisse refroidir. Lorsque le zinc a absorbé l'argent, il vient à la surface et il est enlevé. Afin de dépouiller l'alliage zinc-argent du plomb en excès, on le ressure à basse température dans une chaudière en fonte, munie d'un orifice d'écoulement. On chauffe ensuite jusqu'au rouge, afin de fondre l'alliage zinc-argent et d'éliminer les dernières traces de plomb. Comme l'alliage zinc-argent flotte sur le plomb, on l'enlève. Cet alliage se compose de 20 à 40 p. 100 d'argent, suivant la teneur du plomb d'œuvre en ce métal, de 5 p. 100 de plomb, 2 à 4 p. 100 de cuivre et 60 à 70 p. 100 de zinc. Il forme à peu près 2 p. 100 du poids du plomb d'œuvre traité, tandis qu'avec l'ancien procédé on avait 13 p. 100 d'écume de zinc contenant p. 100 : 4 à 6 d'argent, 70 à 80 de plomb, 0,5 de cuivre et 10 de zinc.

On peut traiter l'alliage zinc-argent par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu. On obtient alors *un sel de zinc et un dépôt d'argent*. Dans le *procédé électrolytique* on obtient un zinc d'une pureté remarquable. On se sert comme électrolyte d'une solution de chlorure de zinc dans le chlorure de magnésium, avec un poids spécifique de 1,2 à 1,27. Les cathodes sont des plaques de zinc circulaires placées verticalement et fixées à un axe horizontal. Celui-ci tourne au-dessus de la surface du bain. Le zinc est obtenu sous forme de plaques. Lorsque le zinc des anodes est séparé, celles-ci forment un *schlamm*, qui se compose de 75 p. 100 d'argent et 12 p. 100 de plomb. Les oxydes de cuivre, de zinc et de fer sont dissous dans de l'acide sulfurique très dilué, tandis que le chlorure d'argent qui se forme en petite quantité est réduit en argent métallique au moyen de déchets de fer, et alors le *schlamm* restant contient à peu près 13 p. 100 de plomb, un peu de cuivre et 80 à 85 p. 100 d'argent. Il est raffiné sous moufle.

Pompe à plomb de Rösing. — Le transvasement de grandes quantités de plomb est beaucoup facilité par l'emploi de la *pompe à plomb* imaginée par RÖSING. Lorsque le plomb d'œuvre a été désargenté dans la chaudière K (fig. 258 et 259), que le zinc et l'antimoine ont été éliminés, et que par conséquent le plomb est prêt à décanter, on introduit la pompe dans le bain métallique, on met le tube H, muni d'un robinet à trois voies, en communication avec la conduite de vapeur, et afin de livrer passage à celle-ci, on ouvre la soupape W et le robinet H, qui auparavant mettait l'intérieur de la pompe en communication avec l'air extérieur. Le plomb, qui, après avoir soulevé la soupape à boulet V, s'était élevé dans la pompe à la même hauteur que dans la chaudière, est forcé, par la pression de la vapeur, qui maintient la soupape appliquée sur son siège, de monter dans le tube vertical A; un tuyau R mobile autour de Z et muni supérieurement d'un entonnoir permet de verser le plomb dans les moules M, placés devant la chaudière. Si l'on supprime la vapeur en ramenant le robinet à trois voies H dans sa position primitive, la vapeur qui remplissait la pompe est immédiatement éliminée, et on la fait de nouveau arriver lorsque le niveau du plomb s'est mis à la même hauteur que dans la chaudière; et si on continue ainsi en fermant et ouvrant alternativement le robinet H, jusqu'à ce que la chaudière à désargentation soit vidée, le fonctionnement de l'ap-

pareil est intermittent; mais si on laisse la vapeur arriver d'une manière continue, l'appareil fonctionne sans interruption. Dès que, par suite de l'abaissement du niveau intérieur du plomb, l'orifice inférieur du tube A est devenu libre et que, par suite, la vapeur peut s'échapper dans l'air sans obstacle, la pression à l'intérieur de l'appareil revient à peu près à celle de l'atmosphère; par suite de cela, le plomb qui se trouve dans la chaudière à désargentation peut soulever la soupape à boulet et pénétrer dans la pompe, mais seulement tant que l'orifice inférieur du tube A n'est pas de nouveau fermé pour la vapeur. La pression s'élève alors immédiatement à sa hauteur primitive, et la vapeur refoule dans les moules le plomb qui vient de pénétrer dans la pompe. Ce jeu se renouvelle si rapidement et si régulièrement que le plomb s'écoule presque sans interruption du tube A, et les variations dans l'écoulement sont si faibles qu'elles disparaissent complètement dans le tuyau R.

Procédés de Pattinson et de Parkes combinés. — Dans l'usine de la Mulda, près Freiberg, les procédés de PATTINSON et de PARKES sont combinés de telle sorte que le pattinsonnage est interrompu dans la chaudière de la batterie où doit être extrait le *bismuth*,

qui passe dans le plomb riche. Pour le pattinsonnage on se sert d'une batterie de 9 chaudières en fonte, ayant 1,75 m. de diamètre supérieur et 0,90 m. de profondeur et pouvant recevoir une charge de 150 tonnes. Il y a pour le *procédé* PARKES les appareils suivants avec foyers séparés (fig. 260 à 263) : 2 chaudières à désargentation *a*, en fonte, de 1,98 m. de diamètre supérieur, 1 m. de profondeur et d'une capacité de 20 tonnes : 3 chaudières à liquation hémisphériques *b*, en fonte, de 0,55 m. de rayon; 1 four à raffiner *c* avec sole en briques réfractaires de 3 m. de longueur, 2 m. de largeur et 0,45 m. de profondeur, pour le dézincage du plomb pauvre; enfin, un bassin de réception en fonte *d*, de 1,90 m. de diamètre supérieur et 1 m. de profondeur, pour recevoir le plomb pauvre dézingué.

L'appareil pour le *procédé* PARKES offre les rapports suivants avec l'appareil pour le pattinsonnage : les 2 chaudières à désargentation et les 3 chaudières à liquation

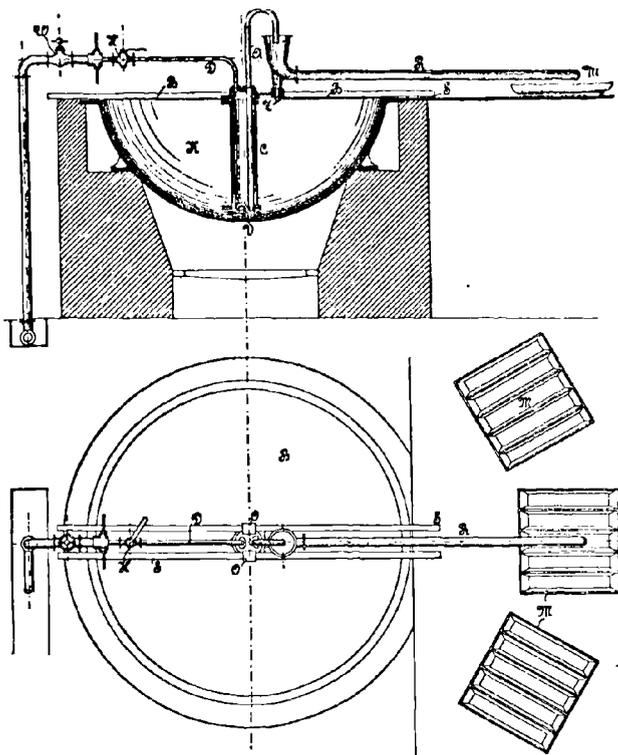


Fig. 258 et 259. — Pompe à plomb de Rösing.

du premier appareil, qui se trouvent à la même hauteur, sont par leur bord à 2 m. au-dessus du bord de la chaudière à pattinsonner, afin que le plomb pauvre zincifère puisse, lorsqu'il est encore liquide, être décanté commodément à l'aide d'un siphon (fig. 264) dans le four à raffiner construit de façon que sa sole soit éga-

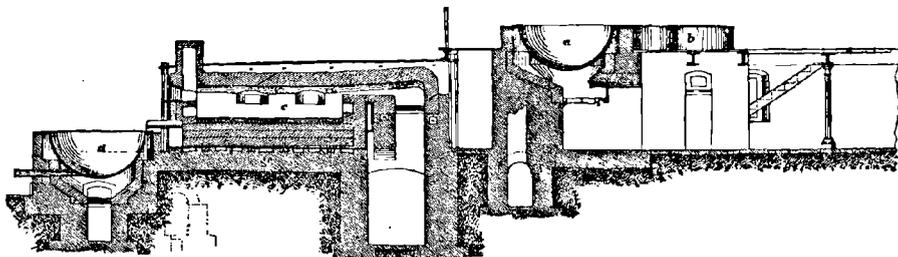


Fig. 260. — Appareil pour la désargention du plomb d'œuvre par les procédés de Pattinson et de Parkes combinés.

lement à 2 m. au-dessous du bord de la chaudière à désargention. A l'extrémité du four de raffinage est établi le bassin de réception pour le plomb pauvre dézincé, dont le bord est à 10 cm. au-dessous de la sole du four; à l'aide d'un ajutage muni

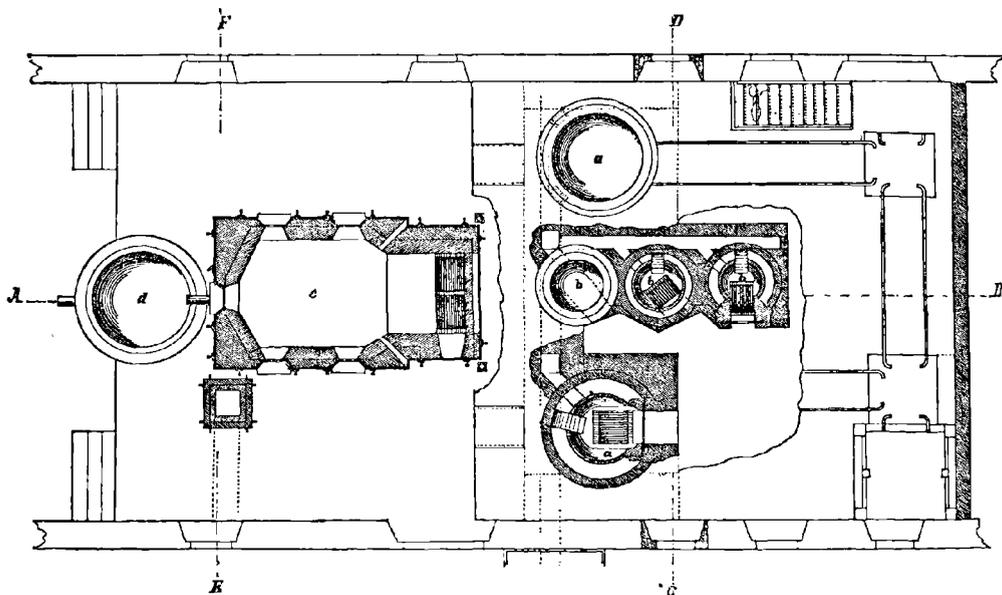


Fig. 261. — Plan des appareils précédents.

d'une soupape conique et d'une rigole mobile, on fait de ce bassin écouler le plomb pauvre dans des chaudières en fonte, afin de lui donner la forme convenable pour le commerce. Pour enlever de la dernière chaudière de la batterie de pattinsonnage le plomb d'œuvre contenant 0,1 pour 100 d'argent et destiné à être traité par le procédé PARKES, on se sert de la pompe à vapeur de RÖSING. Pour mélanger le zinc, on emploie un agitateur long de 2,30 m. environ, terminé par un disque percé

de 100 à 150 trous pour l'égouttage de plomb; un instrument analogue avec un manche plus court est employé pour enlever l'écume de zinc. On se sert pour la distillation de l'écume riche de deux fours à vent (fig. 265) avec cuve cylindrique de 75 cm. de diamètre et 90 cm. de profondeur jusqu'à la surface de la grille. Sur la couronne mobile *e*, faite de tôle forte et de fer à cornières avec revêtement en briques réfractaires, s'appuie le couvercle *f*, en briques, qui repose dans un anneau de fer à cornières. La couronne et le couvercle peuvent être soulevés isolément ou ensemble au moyen d'un moufle. — Le creuset de graphite, avec 5 cm. d'épaisseur de parois, a 55 cm. de hauteur; le chapiteau de graphite *h* a 20 cm; le tube *i*, également en graphite, est long de 50 cm. et a une épaisseur de parois de 2,5 cm. Le récipient *k*, haut de 50 cm. repose sur une plaque en fonte et est muni d'un couvercle mobile. Tous les plombs d'œuvre raffinés d'une teneur en argent supérieure à 0,1 p. 100, dès qu'ils ne peuvent pas être coupellés directement, sont chargés dans une chaudière de la batterie Pattinson qui correspond à la richesse en argent, et là ils sont traités à l'aide de la méthode par tiers pour plomb riche jusqu'à une teneur en argent de 2 p. 100 et pour plomb

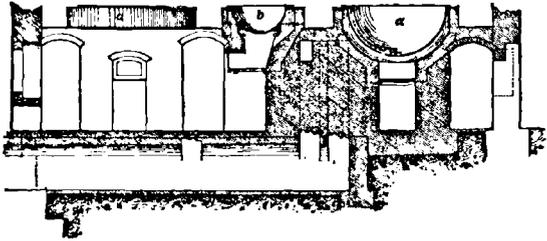


Fig. 262. — Section à travers les chaudières *a* et *b* des figures 260 et 261.

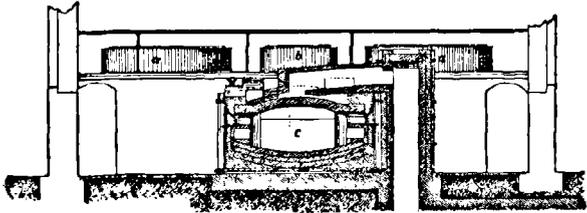


Fig. 263. — Section transversale à travers le four de raffinage *c* de la figure 261.

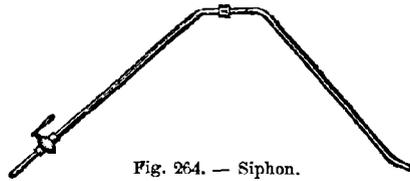


Fig. 264. — Siphon.

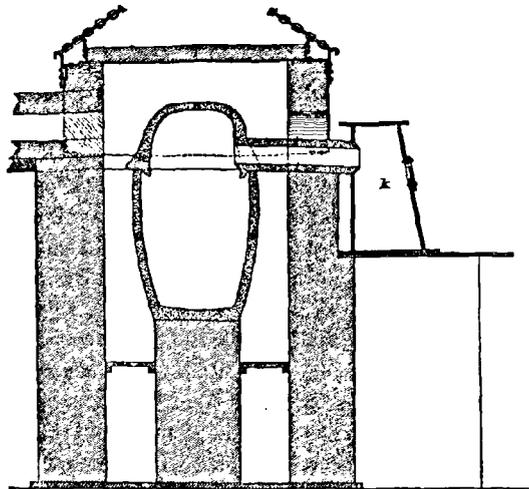


Fig. 265. — Four à vent avec creuset en graphite pour la distillation des crasses riches.

pauvre avec une teneur de 0,1 p. 100. Le plomb riche passe à la coupellation et le plomb d'œuvre pauvre est traité par la méthode de PARKES.

Désargementation du plomb d'œuvre. — Pour désargenter le plomb d'œuvre par le zinc, on commence par le fondre dans la chaudière à désargementation, et à l'aide d'une écumoire on enlève les crasses, jusqu'à ce que le bain métallique présente une surface parfaitement nette. Lorsque, le couvercle étant mis sur la chaudière, le plomb a été chauffé jusqu'au point de fusion du zinc, on procède à la première addition de ce dernier métal. Quand le zinc ajouté a été bien mélangé avec le plomb, on laisse le bain métallique en repos, jusqu'à ce qu'il se soit formé sur le bord de la chaudière une croûte large de 3 à 4 cm. Il faut maintenant, en ayant soin de bien laisser écouler le plomb adhérent, enlever, à l'aide d'une écumoire, l'écume de zinc séparée à la surface et couvrant celle-ci. L'écume provenant des premières additions de zinc étant plus riche en argent que celle qui se produit ensuite (*écume riche*), est versée dans la chaudière à liquation qui se trouve à côté, tandis que celle, plus pauvre en métal précieux, qui se produit à la suite des dernières additions de zinc (*écume pauvre*), est recueillie dans des chaudières en fonte et, plus tard, lors de la désargementation d'une nouvelle charge de plomb d'œuvre, elle est ajoutée à celle-ci, afin d'utiliser le zinc qu'elle renferme et de l'enrichir. En même temps que l'on enlève l'écume de zinc, on augmente le feu sous la chaudière, afin de redonner au plomb la température nécessaire pour une nouvelle addition de zinc. On recommence ce traitement tant qu'il est nécessaire d'ajouter du zinc, afin d'enlever l'argent au plomb d'œuvre et de transformer celui-ci en plomb pauvre.

Après le dernier écumage, on râcle avec soin les parois de la chaudière à l'aide d'un ciseau, afin d'enlever toute l'écume qui s'y est déposée et de la faire tomber à la surface du bain, de façon que l'exactitude du résultat du dosage de l'argent dans le plomb pauvre ne puisse pas être compromise. En augmentant le feu, l'écume se détache plus facilement. Avant chaque nouvelle addition de zinc, on prélève à l'aide d'une cuiller plusieurs échantillons de plomb dans le milieu du bain métallique, préalablement agité à plusieurs reprises, on les coule en lingots et on détermine leur teneur en argent. Si l'échantillon accuse une teneur en argent de 0,001 p. 100, on n'ajoute plus de zinc, et l'opération de la désargementation est terminée. Maintenant, après avoir chauffé de nouveau le plomb pauvre zincifère, on le fait passer de la chaudière, à l'aide d'un siphon préalablement chauffé et rempli de plomb, dans une rigole en tôle conduisant à la sole du four de raffinage, et aussitôt que la chaudière à désargementation est ainsi vidée, on la charge à nouveau. — En même temps que la désargementation, se fait le *ressuage de l'écume riche*, d'abord dans la première chaudière à ressuage et ensuite dans la seconde. Le plomb zingueux argentifère obtenu dans ce ressuage retourne immédiatement avec l'écume pauvre dans l'opération de la désargementation, tandis que l'écume de ressuage enlevée, très riche en argent, est conservée pour la distillation.

Chaque charge de 20 tonnes de plomb d'œuvre avec la teneur en argent indiquée plus haut exige, pour sa désargementation, en employant simultanément le plomb ressué zingueux et l'écume pauvre, 215 kg. de zinc, ajoutés en trois fois, par 100, 75 et 40 kg. La quantité de zinc nécessaire pour la désargementation est égale, d'après cela, à 1,485 p. 100, tandis que la quantité réellement consommée, déduction faite du zinc récupéré par la distillation de l'écume riche, ne représente que 0,832

p. 100. La teneur primitive du plomb d'œuvre en argent de 0,4 p. 100 et la teneur moyenne en or de 0,0004 p. 100 se réduisent après la première addition de zinc à 0,0250 p. 100 d'argent et à une trace d'or, après la deuxième addition à 0,0020 p. 100 et après la troisième à 0,0007 p. 100 d'argent sans or. C'est en général après la première addition de zinc que la teneur en argent diminue le plus, les faibles quantités d'argent qui restent ensuite étant plus difficiles à éliminer. La désargenta-tion est beaucoup abrégée, si la première addition de zinc est aussi forte que possible. La dépense en zinc n'est pas pour cela plus grande, puisque le nombre des additions subséquentes est ainsi réduit et, en outre, on économise du temps et des frais. L'or disparaît généralement du plomb aussitôt après la première addition de zinc, puisque ce métal passe dans le zinc plus facilement que l'argent. — Le plomb d'œuvre donne comme produits après sa désargenta-tion :

- 0,35 p. 100 d'écume cuprifère provenant de la première fusion du plomb d'œuvre, avec une teneur moyenne de 0,0004 p. 100 en or et 0,10 p. 100 en argent;
- 2,25 p. 100 d'écume riche pour la distillation, avec une teneur moyenne de 0,0153 p. 100 en or, 4,0510 p. 100 en argent, 53,2000 p. 100 en plomb, 2,6800 p. 100 en cuivre et 39,700 p. 1000 en zinc, savoir :
 - 1,73 p. 100 d'écume riche I, avec 0,0174 p. 100 d'or et 4,670 p. 100 d'argent;
 - 0,31 p. 100 d'écume riche II, avec 0,0016 p. 100 d'or et 2,530 p. 100 d'argent;
 - 0,21 p. 100 d'écume riche III, avec des traces d'or et 1,130 p. 100 d'argent;
- ainsi que 98,95 p. 100 de plomb pauvre zingueux pour le dézincage, avec une teneur moyenne de 0,0007 p. 100 en argent et de 0,75 p. 100 en zinc.

Il retourne dans l'opération 1,5 pour 100 de plomb de ressuage avec une teneur moyenne de 0,032 p. 100 d'argent, 1,300 p. 100 de zinc et une trace d'or. — Il ne se forme pas d'écume pauvre, puisque l'écume obtenue après la troisième addition de zinc fournit encore, lors de sa liquation, l'écume riche III assez riche en argent mentionnée plus haut et distillée avec profit. Les quantités d'*écume riche* de liquation augmentent avec la teneur en argent du plomb d'œuvre, et la teneur en argent de l'écume riche s'élève ainsi proportionnellement, tandis que la teneur en plomb, la liquation suivant une marche normale, oscille entre 76 et 80 pour 100, et celle en zinc entre 20 et 24 pour 100. La quantité d'*écume pauvre* se maintient assez égale avec toutes les sortes de plombs d'œuvre, parce que la teneur en argent de ces derniers réduite par plusieurs additions de zinc ne présente plus aucune différence notable, lorsque l'écume pauvre est enlevée. La teneur en plomb de celle-ci s'élève généralement à 90 pour 100 et celle en zinc à 6 ou 9 pour 100. — Le rendement en *plomb liquaté*, l'opération étant conduite uniformément, marche de pair avec les quantités de l'écume riche de liquation et il doit augmenter ou diminuer dans une proportion correspondante, suivant qu'on enlève plus ou moins d'écume riche, par suite d'une teneur plus ou moins élevée en argent du plomb d'œuvre traité. La teneur en argent du plomb liquaté est généralement modérée, parce que la majeure partie est retenue par le zinc qui reste dans l'écume riche de liquation, et la petite quantité d'argent qui se trouve dans le plomb liquaté n'y est introduite que par le zinc qui y pénètre. La teneur en zinc varie entre 1 et 1,5 pour 100. Le *plomb pauvre* zingueux présente, si l'opération de la désargenta-tion a été exactement conduite, une teneur constante de 0,75 pour 100, quelles que soient les quantités de zinc qui aient été nécessaires pour la désargenta-tion du plomb d'œuvre.

La totalité de l'or et du cuivre du plomb d'œuvre traité est déjà complètement absorbée par l'écume riche, et par suite les produits suivants sont exempts de ces deux métaux.

Pour le *dézincage* subséquent dans le four à raffiner, il faut chauffer au rouge et l'y maintenir le plomb pauvre zingueux revenu à sa température par son transport de la chaudière à désargement dans le four de raffinage. Sous l'influence de l'action oxydante de l'air envoyé par la soufflerie, il se produit à la surface du bain de plomb, sous forme d'une croûte mince, un *abstrich* composé d'oxyde de zinc et d'oxyde de plomb, qui doit être retiré à l'aide d'un râble par la porte de travail, afin que la surface du plomb redevenue libre. L'*abstrich* doit être enlevé, jusqu'à ce que le produit d'oxydation soit formé de litharge pure, et, à ce moment, l'opération du *dézincage* a pris fin. On ouvre alors le trou de coulée du four de raffinage et on reçoit le plomb dans le bassin de réception, qui a été préalablement chauffé. Après avoir enlevé les crasses qui flottent à la surface du plomb, on fait finalement écouler peu à peu le métal, par le tube dont est muni le fond du bassin, dans des moules en fonte; le plomb ainsi obtenu constitue le *plomb marchand*. En opérant simultanément dans deux chaudières à désargement, le *dézincage* dans le four à raffiner peut être recommencé aussitôt après que le contenu de ce dernier a été évacué dans le bassin de réception.

Les *abstrichs* du four de raffinage, de même que les crasses de plomb du bassin de réception, sont, lorsqu'on en a rassemblé de grandes quantités, retournés d'abord dans le four de raffinage, afin d'en extraire encore par fusion une assez grande quantité de plomb, et ensuite, après avoir ainsi diminué considérablement de poids et de volume, ils sont employés comme fondants plombeux dans le traitement des minerais. L'*abstrich* de raffinage fournit aussi, après avoir été moulu, une excellente *matière colorante* pour vernis et il peut par conséquent être en partie livré au commerce. Le *plomb pauvre* zingueux soumis au *dézincage* donne 94,50 p. 100 de plomb du commerce et 6,17 p. 100 d'*abstrich* de raffinage. L'opération du *dézincage*, depuis l'écoulement du plomb pauvre zingueux dans le four de raffinage jusqu'au moment où le plomb dézinqué est évacué de ce dernier, exige en moyenne neuf heures. — La teneur primitive en zinc de 0,75 p. 100 du *plomb pauvre zingueux* se réduit au bout de trois heures à 0,16, au bout de cinq heures à 0,01, au bout de sept heures à 0,0008, au bout de neuf heures à 0,0002 p. 100.

Distillation de l'écume riche. — L'écume est mélangée avec 1 p. 100 de charbon de bois en poudre grossière, le fond du creuset de graphite est ensuite recouvert (voy. p. 375) d'une couche mince de charbon de bois en fragments gros comme des noix et le creuset est rempli jusqu'au bord avec de l'écume riche. Le chapiteau *h* (fig. 265), dont le bord a été préalablement enduit d'un mortier humide composé de 1 p. d'argile, 1 p. de poudre de brique et 1 p. de poudre de coke, est placé sur le creuset; il est ensuite mis en communication avec le récipient *h* et le fourneau est rempli de coke. La distillation terminée, on retire le récipient contenant le zinc condensé, on débarrasse la grille du fourneau à vent de la scorie et de la cendre, puis on soulève ensemble la couronne et le couvercle fermant la cuve et on enlève aussi rapidement que possible le chapiteau du creuset, parce que celui-là, dès qu'il est refroidi, adhère solidement à celui-ci et, en l'enlevant, on est exposé à le briser lui-même ou le creuset. Dès que ce dernier est un peu refroidi, on

enlève à l'aide d'une écumoire le reste de charbon de bois, qui surnage le plomb riche et l'écume non réduite, et ensuite on procède au puisage du plomb riche, que l'on verse dans des chaudières en fonte. Cette opération étant terminée, on jette dans le creuset, comme en commençant, une petite quantité de charbon de bois et immédiatement on y met une nouvelle charge. De l'écume riche traitée on retire :

57,17 p. 100 de plomb riche avec 0,0186 p. 100 d'or et 7,35 p. 100 d'argent;
 5,85 p. 100 de crasses de creuset avec 0,0112 p. 100 d'or, 4,608 p. 100 d'argent et de
 3,5 p. 100 de cuivre;
 29,54 p. 100 de zinc métallique;
 6,35 p. 100 de zinc dans 7,22 p. 100 de poussière et de crasses de zinc.

Le zinc récupéré, dont la quantité s'élève, en marche régulière, à la moitié de celle employée pour la désargenterie, couvre complètement les frais de la distillation.

Affinage des alliages zinc-argent (écume de zinc riche) par électrolyse. — Ce mode de séparation de l'argent de l'écume de zinc riche a été appliqué à Friedrichs-

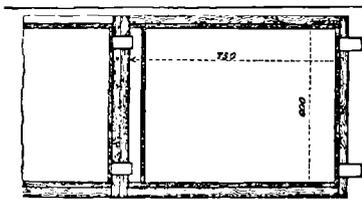


Fig. 266. — Bains pour l'électrolyse de l'écume de zinc riche; plan.

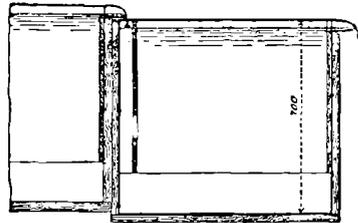


Fig. 267. — Bains pour l'électrolyse de l'écume de zinc riche; coupe longitudinale.

hütte, où la désargenterie par le zinc est pratiquée avec addition d'aluminium (voy. p. 371). Lors de la désargenterie, le zinc doit être incorporé rapidement dans le bain de plomb d'œuvre; le mieux est de se servir pour cela d'un petit agitateur mu par l'électricité, en ayant soin de remuer aussi peu que possible la surface du bain métallique. La dynamo employée fournit, avec 8 chevaux, 320 ampères et 15 volts.

Les *bains* d'électrolyse sont des vases quadrangulaires en bois de pin de 25 mm. d'épaisseur; ils ont 75 cm. de longueur, 60 cm. de largeur et 70 cm. de profondeur (fig. 266 et 267). Ils sont revêtus de plomb laminé de 2 mm. d'épaisseur, et garnis intérieurement de planchettes de pin, qui sont destinées d'une part à empêcher que le revêtement de plomb soit endommagé lors de la suspension des électrodes et d'autre part à atténuer les pertes de courant. Comme on le voit sur les figures, à l'une des extrémités de chaque bain, la garniture en bois est placée à quelques centimètres de la paroi; l'électrolyte, en traversant successivement tous les bains, tombe alors dans l'intervalle ainsi produit, de sorte qu'il est obligé de monter dans le bain lui-même. La garniture laisse libre inférieurement un espace haut de 15 cm., dans lequel se rassemble le schlamm des anodes. Les 8 bains forment deux batteries établies en gradins, afin de rendre possible la circulation de l'électrolyte. A l'extrémité inférieure de chaque batterie se trouve un escalier pour l'épuration de l'élec-

trolyte (fig. 268). Après avoir abandonné les bains, l'électrolyte coule sur les degrés de cet escalier en un courant uniforme et continu d'une faible épaisseur. Il est ainsi mis sans interruption en contact très intime avec l'air et beaucoup mieux qu'on ne peut le faire par insufflation d'air. Le premier et le dernier degré de cet

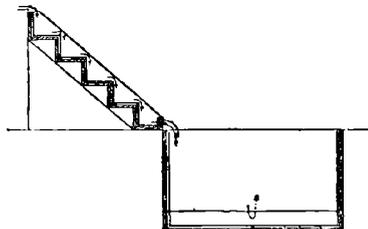


Fig. 268. — Électrolyse de l'écume de zinc riche; escalier pour l'épuration de l'électrolyte.

escalier sont formés de bassins plats, dans lesquels se trouve un peu d'oxyde de zinc; il y a en outre sur l'escalier des rognures de zinc. Les petites quantités de métaux nuisibles que la solution de sulfate de zinc a pu dissoudre dans son passage à travers les bains sont ainsi séparées, et comme l'électrolyte est toujours ramené sur cet escalier il se maintient dans un excellent état de pureté. Afin d'éviter la formation

de zinc spongieux, il est indispensable, comme dans le raffinage électrique du zinc, de maintenir l'électrolyte dans un état de pureté aussi grand que possible; il ne faut pas notamment que ce liquide tienne en dissolution du fer, du cuivre et de l'arsenic. Des particules de métaux précipités, par exemple du fer en suspension dans le liquide, nuisent peu ou même pas du tout, si elles ne sont qu'en quantité modérée.

L'électrolyte purifié tombe dans un bassin collecteur, dans lequel, en descendant d'abord et montant ensuite, il dépose les éléments précipités, après quoi il retourne par une rigole à un bassin, d'où il est monté, à l'aide d'une pompe à membrane de DENNE, dans un réservoir établi à un niveau plus élevé, et il recommence ensuite son mouvement circulaire. Dans ce réservoir se trouve une grille en tuyaux de plomb, dans laquelle on fait passer de la vapeur ou de l'eau froide, de sorte que l'on peut à volonté chauffer ou refroidir l'électrolyte.

Pour obtenir les *anodes*, on coule l'alliage zinc-argent en plaques de 1 cm. d'épaisseur et du poids de 20 à 30 kg. Une des oreilles de ces plaques se trouve à 1 cm. plus haut que l'autre, afin que l'on puisse placer une cale sur le conducteur négatif, sans que la plaque se trouve suspendue obliquement dans le bain. Un alliage d'anode offrait la composition suivante :

Argent.....	6,30	p. 100
Plomb.....	1,96	"
Cuivre.....	8,58	"
Bismuth, arsenic, antimoine.....	traces	
Nickel et cobalt.....	0,98	"
Aluminium.....	0,56	"
Fer.....	0,24	"
Cadmium.....	0,10	"
Zinc (par différence).....	81,28	"

On laisse les anodes suspendues dans les bains jusqu'à ce qu'elles menacent de tomber complètement en morceaux; les fragments sont ensuite dépouillés du schlamm adhérent et refondus lors du moulage de nouvelles plaques. Les cathodes, comme dans le raffinage du cuivre par électrolyse, sont de minces lames de zinc électrolytique, qui sont précipitées spécialement pour cet usage sur des plaques dites plaques-mères. Ce sont des plaques coupées dans de la tôle de zinc, auxquelles

on laisse deux rubans pour les suspendre aux tringles des cathodes, lesquelles sont des baguettes en bois de 25 mm. de section, qui sur leur côté inférieur portent un ruban de cuivre; ce dernier va d'un côté jusqu'à l'extrémité et de l'autre ne s'étend pas aussi loin. Les baguettes sont suspendues de façon que le cuivre repose sur le conducteur négatif, le bois sur le conducteur positif. Afin d'empêcher le précipité de se déposer autour des angles de la plaque-mère et de faciliter l'enlèvement des cathodes, chaque plaque est entourée d'un cadre en bois. Il n'est pas nécessaire, comme cela se fait dans le raffinage du cuivre, de graisser la plaque-mère, parce qu'un précipité compact sur le zinc laminé ordinaire n'est presque pas adhérent et se détache même spontanément lorsqu'il a atteint une certaine épaisseur. Les rubans pour la suspension sont coupés dans de la tôle de zinc, ils sont recourbés et accrochés dans des fentes pratiquées dans les lamelles de zinc. Dans chaque bain il y a 5 cathodes et 6 anodes distantes les unes des autres de 5 cm. environ; on peut aussi, à la place des premières, mettre les plaques-mères en nombre égal.

L'électrolyte se compose d'une solution de sulfate de zinc. Des expériences ont montré qu'il se formait du zinc spongieux aussi bien avec les solutions des différents sels doubles employés comme électrolytes (voy. p. 372) qu'avec la solution de sulfate de zinc simple, dès que les impuretés venaient à augmenter dans les solutions. Mais au point de vue de l'amélioration de la conductibilité, l'emploi des sels doubles est parfaitement justifié et il favorise ainsi indirectement la marche de l'opération. La densité de courant employée s'élève à 80-90 ampères par m² de surface de cathode; pour maintenir cette densité, il faut dans chaque bain, à la température ordinaire, une force électromotrice de 1,25 à 1,45 volt. Mais, avec une densité de courant de 30 ampères en moyenne par m² on obtiendrait déjà du zinc tout à fait irréprochable. Ainsi se trouverait réfutée l'opinion suivant laquelle la formation du zinc spongieux ne pourrait être évitée qu'avec des densités de courant supérieures à 100 ampères par m². Avec cette haute densité de courant et le travail rapide qu'elle permet, la quantité de métal nécessaire dans les bains n'est pas grande.

Les anodes restent en suspension dans les bains pendant 4 à 6 jours, les cathodes 3 à 4 jours. L'enlèvement des schlamms des bains a lieu tous les 8 à 15 jours. Les schlamms des anodes contiennent tous les éléments importants qui se trouvaient dans l'alliage à côté du zinc. On y trouve en outre un peu de zinc ou d'oxyde de zinc provenant de la désagrégation des plaques. Pour éliminer ce métal, on traite d'abord les schlamms par l'acide sulfurique dilué. Tous les éléments solubles dans ce dernier entrent alors en dissolution, de sorte que finalement il ne reste, avec 30 à 60 p. 100 d'argent, que du plomb et du cuivre.

4. DÉSARGENTATION DU PLOMB D'ŒUVRE AU MOYEN DE L'ÉLECTRICITÉ. — La *désargentation du plomb d'œuvre au moyen de l'électricité*, ainsi que l'extraction électrolytique de l'argent de ses minerais n'ont jusqu'à présent acquis aucune importance pratique.

[Nous devons cependant mentionner le procédé indiqué récemment par D. TOMMASI pour la désargentation du plomb d'œuvre; ce procédé consiste à soumettre à l'électrolyse une solution plombique offrant une très faible résistance électrique et ne donnant pas naissance aux anodes à du peroxyde de plomb (PbO²); le plomb à désargenter forme les anodes, la cathode consistant en un disque métallique inattaquable par la solution et animé d'un mouvement de rotation continu. L'électrolyte est une

solution d'acétate double de plomb et de sodium ou de potassium, additionnée de certains composés non indiqués par l'inventeur.

Sous l'influence du courant, le plomb des anodes entre en dissolution et vient se déposer à l'état de petits cristaux spongieux sur le disque cathodique, tandis que tout l'argent contenu dans le plomb tombe, à cause de son insolubilité dans l'électrolyte, au fond de ce dernier, dans un récipient destiné à le recueillir. Lorsque le plomb déposé sur la cathode a acquis une certaine épaisseur, on arrête le courant, et au moyen d'un dispositif particulier on détache de la cathode le dépôt qui y adhère, en le recueillant sur un tamis; après égouttage les cristaux de plomb sont lavés à l'eau chaude, puis soumis à l'action d'une presse hydraulique, après quoi ils sont fondus dans des creusets avec 2 ou 5 p. 100 de charbon et coulés en lingots. L'argent recueilli dans le récipient dont il a été question plus haut est lavé, séché, puis fondu avec de l'azotate de sodium et du borax et coulé en barres, qui sont ensuite raffinées. Ce procédé serait, d'après son inventeur, beaucoup plus économique que les procédés métallurgiques employés jusqu'à ce jour ¹.]

Raffinage électrolytique de l'argent, d'après Mœbius. — L'affinerie d'or et d'argent de Francfort-sur-le-Main emploie comme bains des caisses en bois de pitchpin goudronnées intérieurement, de 0,60 m. de largeur intérieure et 3,75 m. de longueur. Chaque caisse est partagée en sept compartiments par des cloisons transversales; chaque compartiment contient trois séries d'anodes et quatre cathodes. Les anodes sont suspendues dans des sacs en toile, les cathodes librement. A un châssis mobile sur le bord des bains sont suspendues des râcles en bois qui détachent l'argent se déposant sur les cathodes, afin d'empêcher la formation de courts circuits pendant le travail. Au-dessous des électrodes, se trouve une boîte munie d'un fond en toile, qui occupe presque tout le fond de chaque compartiment. Dans cette boîte se rassemble la majeure partie des cristaux d'argent détachés par les râcles.

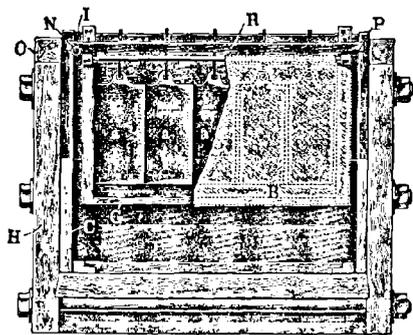


Fig. 260. — Appareil de Mœbius pour le raffinage électrolytique de l'argent; coupe transversale en avant des anodes.

Les anodes *a* (fig. 269 à 271) consistent en plaques d'argent brut d'une épaisseur de 6 à 10 mm. A l'aide de doubles crochets *h*, ces plaques sont suspendues dans un cadre métallique *R*. Ce dernier sert de support aux anodes et en même temps pour leur amener le courant. Dans ce but, il est en contact direct à une de ses extrémités avec le conducteur *P*. Une couche

isolante *I* l'empêche de communiquer avec le conducteur négatif *N*. Afin d'empêcher l'argent tombant des cathodes de se mélanger avec l'or restant à l'état de poudre noire après la dissolution du premier métal, les anodes sont entourées de sacs *B*, formés d'une toile filtrante à tissu serré. Ces sacs sont tendus sur un support en bois *G*, qui est lui-même suspendu au cadre *R*.

Les cathodes *K* se composent de minces lames d'argent, que l'on a soudées à une

1. Voy. W. BORCHERS, *Traité d'électrometallurgie*, p. 457.

baguette de cuivre horizontale. Aux deux extrémités de cette baguette, qui débordé les angles supérieurs des lames d'argent, on a fixé les pinces de suspension et de communication *V*, et de façon que chacune d'elles soit isolée sur la baguette de cuivre. Cette disposition permet aussi de se servir du conducteur *P*, avec lequel les cathodes ne doivent pas être en communication conductrice, pour la fixation de ces dernières. Les conducteurs *P* (+) et *N* (—) sont de grosses baguettes de cuivre, de laiton ou de bronze.

Les appareils de *raclage* consistent en baguettes de bois *s*, dont il y a deux paires pour chaque cathode. Un châssis *F*, offrant la disposition d'une grille, sert à supporter les baguettes et à les faire mouvoir. Ce châssis roule, par l'intermédiaire de poulies, sur les rails *n*, qui sont fixées sur les pièces transversales du cadre *O*, posé sur le bord supérieur des bains, et il reçoit le mouvement de va-et-vient dont il est animé pendant le travail au moyen d'un mécanisme particulier, établi à l'une

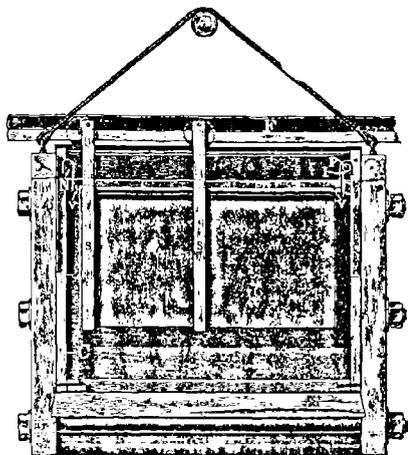


Fig. 270. — Appareil de Mœbius ;
coupe transversale en avant d'une cathode.

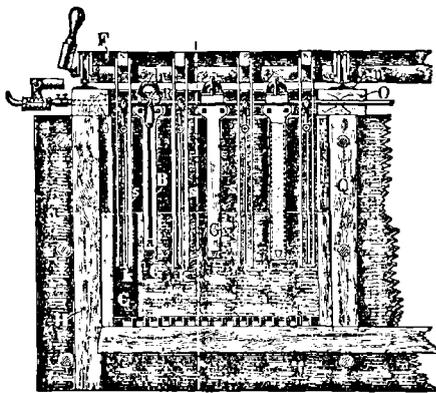


Fig. 271. — Appareil de Mœbius ;
coupe longitudinale.

des extrémités du bain et mû lui-même par un excentrique. La boîte destinée à recueillir les cristaux d'argent est une boîte plate en bois *C*, s'adaptant avec un certain jeu dans chaque compartiment du bain. Au moyen de bras partant du bord supérieur de la caisse, celle-ci peut être fixée au cadre des électrodes et retirée du bain avec ce dernier. Le fond est formé d'une grille composée de barreaux disposés parallèlement dans un cadre. Avant la mise en marche, cette grille est recouverte d'une toile filtrante grossière (toile à sac ou à emballage), qui est destinée à retenir les cristaux d'argent dans la boîte, lorsqu'on enlève celle-ci.

Les bains sont remplis avec une solution faible et acide d'azotate d'argent, qui sert d'électrolyte. On peut aussi commencer le travail avec de l'acide azotique très étendu. Il n'est pas dans ce cas aussi important que dans d'autres opérations électrolytiques d'observer exactement une densité déterminée de courant. Surtout 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'au delà de 300 ampères par m². Pendant le travail, le cuivre des anodes s'accumule peu à peu dans

l'électrolyte (l'argent brut présente une teneur en fin de 950 millièmes environ), de sorte que la solution offre en moyenne une teneur en cuivre plus élevée que celle en argent. La première est d'environ 4 p. 100, la dernière de 0,5 p. 100, avec 0,1 à 1 p. 100 d'acide azotique libre. Il est important, à mesure que s'accroît la teneur en cuivre, d'ajouter plus d'acide azotique et d'abaisser la densité du courant jusqu'à environ 200 ampères par m². La consommation en force électromotrice s'élève à 1,4-1,5 volt par cellule. Dans chacun des compartiments on pourrait, avec une intensité de courant de 150 ampères (surface active des cathodes 0,75 m²), transporter en trente-six heures 21,6 kg. d'argent de l'anode à la cathode. Si maintenant on suspend dans les bains 3 séries de 3 plaques avec les dimensions indiquées précédemment, on aura pendant ce temps, en admettant que chaque plaque contient 1,5 kg. environ d'argent soluble, transporté aux cathodes presque la totalité de l'argent mis en travail. L'extraction de l'or est très complète, et l'opération a lieu sans aucun dégagement de gaz. Malgré la haute densité du courant, les lessives ne s'échauffent que très peu à cause de la très grande conductibilité des électrodes et de l'électrolyte et aussi surtout à cause du mouvement produit par les râcles dans la dissolution. Toutes les vingt-quatre heures, on a coutume de soulever les parties de l'appareil suspendues dans les bains à leurs cadres et avec elles les boîtes servant à recueillir le schlamm d'argent. Après avoir laissé égoutter la solution dans les bains, on enlève les boîtes du cadre des électrodes et on les vide dans le dispositif où a lieu le lavage du schlamm d'argent. Pour vider les caisses, on repousse les goujons en bois qui retiennent dans la boîte le fond à claire-voie recouvert de la toile filtrante. L'argent lavé est comprimé à l'aide d'une presse hydraulique, desséché et fondu comme à l'ordinaire. Suivant la *teneur en or* de l'argent traité, les sacs des anodes sont aussi vidés une ou deux fois par semaine.

Depuis l'année 1886, le procédé est appliqué dans l'usine à plomb Pennsylvania. L'argent contenant tout au plus 2 p. 100 de plomb est suspendu dans les bains sous la forme de plaques d'anodes de 1,3 cm. d'épaisseur. Le fond est garni de plaques de caoutchouc. Chaque bain a 3,35 m. de longueur, 60 cm. de largeur et 50 cm. de profondeur; chaque compartiment ou cellule a 60 cm. de long et 43 cm. de large. On emploie comme *électrolyte* une solution d'azotates d'argent et de cuivre dans l'acide azotique dilué. Une teneur en acide de 1/2 à 1 p. 100 est suffisante pour empêcher la séparation du cuivre; malgré cela, on consomme pour chaque cellule, toutes les 24 heures, 1 pinte (= 0,57 l.) d'acide.

Dans chaque bain sont suspendues 4 cathodes formées de minces lames d'argent, entre lesquelles se trouvent 3 anodes. L'intervalle entre les cathodes et les anodes est de 43 mm. environ. Les baguettes auxquelles sont suspendues les cathodes et les anodes reposent sur les tiges conductrices principales, qui se trouvent le long des bains; du côté de ces derniers où le courant arrive aux anodes, les extrémités de fils cathodiques sont isolées par du caoutchouc, tandis que sur l'autre côté c'est l'inverse qui a lieu. Le courant électrique a 180 ampères; il pénètre dans le bain par trois anodes. Les bains sont disposés en séries, de façon que le courant tout entier traverse chaque bain. Chaque anode est suspendue dans un sac de mousseline destiné à recevoir le métal restant indissous et qui forme un schlamm noir; celui-ci renferme tout l'or et le bismuth, ainsi que la majeure partie du plomb à l'état de peroxyde, un peu d'arsent et de cuivre. Au-dessous de ce système d'anodes,

de cathodes et de sacs se trouve une toile tendue sur un cadre en forme de boîte, afin de recueillir l'argent séparé, qui, au moyen de râcles en bois, est détaché des cathodes. La densité de courant s'élève à environ 200 ampères par m² de surface cathodique. L'argent précipité est lavé avec de l'eau chaude, afin d'éliminer toute trace de la solution contenant du cuivre, et il est ensuite fondu dans une grande cornue en graphite, qui peut en contenir 560 kg. Le schlamm d'or est fondu, granulé, ensuite affiné à l'acide et il donne de l'or avec 996 à 998 de fin.

Dans un autre dispositif proposé par Mœnius (1895), la cathode consiste en un ruban d'argent se mouvant sur des rouleaux ¹.

b. Amalgamation. — L'extraction de l'argent par le mercure ou l'amalgamation n'est employée que pour des minerais très pauvres (ainsi que pour les mattes de cuivre argentifères, les speiss, etc.).

Dans le procédé autrefois usité en Europe ², on ajoutait aux minerais à amalgamer 10 pour 100 de sel marin et on grillait le mélange, afin de volatiliser l'antimoine et l'arsenic. Par l'action réciproque du sel marin et de la pyrite de fer grillée, il se produisait du sulfate de sodium, du perchlorure de fer et de l'acide sulfureux. En outre, il se formait du sulfate de cuivre et du sulfate de peroxyde de fer, qui oxydaient la portion non encore altérée du sulfure d'argent, en la transformant en sulfate d'argent, tandis qu'eux-mêmes étaient réduits en sels de protoxyde. Sous l'influence du sel marin non encore décomposé, il se formait du chlorure d'argent et du sulfate de sodium. Les autres métaux présents, de même que l'argent, étaient changés en chlorures. Le grillage terminé, la masse brune était moulue et introduite avec de l'eau, des morceaux de fer et du mercure dans les tonneaux d'amalgamation; ceux-ci étaient soumis pendant 16 à 18 heures à un mouvement de rotation. Tous les métaux présents étaient séparés à l'état pur par le fer, et les métaux ainsi réduits se combinaient avec le mercure pour donner naissance à un amalgame. Ce dernier se rassemblait dans la partie inférieure des tonneaux et il était versé dans un sac de coutil; le mercure liquide passait à travers les mailles et s'écoulait dans une auge en pierre, tandis que l'amalgame d'argent restait dans le sac. Pour séparer de l'amalgame d'argent le mercure, en excès, on liait le sac et on le comprimait entre des planches. L'amalgame solide qui restait dans le sac renfermait 11 pour 100 d'argent et 3 à 4 p. 100 de cuivre; on le chauffait sur les plateaux en fer d'un appareil à distiller le mercure, et il restait sur les plateaux, après la volatilisation du mercure, de l'argent contenant du cuivre, auquel on donnait le nom d'argent d'assiette (argent d'amalgamation, métal d'amalgame).

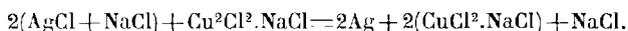
L'amalgamation américaine (amalgamation humide) est en usage au Mexique, au Pérou, au Chili, en Bolivie et dans les états de l'ouest de l'Union. Le minerai bocardé est transporté dans un moulin (*arrastré*) et moulu avec addition d'eau. La bouillie ainsi obtenue est amenée dans une cour dallée (*patio*), dont l'aire est un peu inclinée, afin que les eaux pluviales puissent s'écouler. Dans cette cour, la bouillie est mise en tas (appelés *tortas*), dont on saupoudre la surface avec du sel marin dans la proportion de 2 à 3 pour 100. Au bout de quelques jours, on ajoute le *magistral*, c'est-à-dire de la *pyrite cuivreuse*, grillée et réduite en poudre fine,

1. Voy. W. BORCHERS, *Traité d'électrometallurgie*, p. 260.

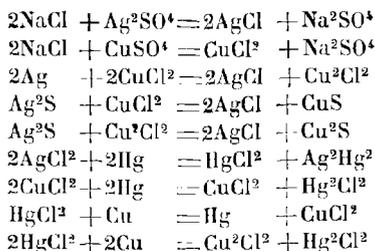
2. A Freiberg, en 1858, l'extraction de l'argent par voie humide à l'aide de la lixiviation indiquée par AUGUSTIN a remplacé l'amalgamation jusque-là en usage.

dans la proportion de 1/2 à 3 pour 100, on mélange les substances en les faisant piétiner par des mules ou des chevaux et l'on ajoute peu à peu une quantité de mercure égale à six fois celle de l'argent contenu dans le minerai (*incorporation*). Le piétinement est répété tous les deux jours pendant 2 à 5 mois, jusqu'à ce que la désargentation semble être terminée; la masse obtenue est ensuite soumise à un lavage dans des cuves en maçonnerie, afin de séparer l'amalgame, qui est dépouillé du mercure en excès par compression dans des sacs en coutil, puis soumis à la distillation dans l'air raréfié.

Dans l'*amalgamation à la tina*, usitée en Bolivie, le minerai est soumis à un grillage chlorurant et il est ensuite chauffé dans la tina avec une solution bouillante assez concentrée de sel marin. Le sulfate d'argent et les sulfates du cuivre, du fer et du zinc sont convertis en chlorures par une partie du sel, avec formation de sulfate de sodium. La solution bouillante de la partie non décomposée du chlorure de sodium agit, avec le concours des autres chlorures métalliques, comme dissolvant sur le chlorure d'argent, de sorte que dans un litre du liquide de la tina il se trouve en dissolution environ 0,15 à 0,30 gr. de chlorure d'argent.



Le chlorure de sodium dissout maintenant de nouvelles quantités de chlorure d'argent, pendant que le bichlorure de cuivre formé est transformé par absorption de cuivre en protochlorure, et le processus précédent se renouvelle jusqu'à ce que tout le chlorure d'argent soit peu à peu réduit en argent métallique, qui est absorbé par le mercure et transformé en amalgame. — On ne peut attribuer au mercure lui-même qu'une action *prédisposante*, c'est-à-dire que par sa grande force d'attraction pour l'argent métallique il accélère le processus de réduction par le protochlorure de cuivre, sans participer à une transformation chimique, comme dans le procédé du patio. Les faibles pertes en mercure, ainsi que l'absence de ses combinaisons dans le liquide de la tina et dans les *relanes*, démontrent qu'il en est réellement ainsi. D'après BLANCA (1896), il se produit les réactions suivantes :



Dans le procédé d'extraction de l'argent par amalgamation généralement usité en Amérique, le bichlorure de cuivre et l'argent donnent, suivant RAMMELSBURG, du protochlorure de cuivre et du chlorure d'argent : $2\text{CuCl}^2 + 2\text{Ag} = 2\text{AgCl} + \text{Cu}^2\text{Cl}^2$. Le sulfure d'argent est complètement décomposé à la température d'ébullition par le bichlorure de cuivre : $\text{Ag}^2\text{S} + \text{CuCl}^2 = 2\text{AgCl} + \text{CuS}$. Le chlorure de sodium dissout le chlorure d'argent et accélère la décomposition. Le protochlorure de cuivre et le sulfure d'argent donnent du chlorure d'argent et du protosulfure de cuivre :

$\text{Ag}^2\text{S} + \text{Cu}^1\text{Cl}^2 = 2\text{AgCl} + \text{Cu}^1\text{S}$. Si l'on dissout d'abord le protochlorure de cuivre dans le chlorure de sodium, la transformation est plus rapide, mais il reste une certaine quantité de chlorure d'argent dans le liquide. Si au mélange qui s'est séparé on ajoute du zinc et si on chauffe la solution de sel marin, il reste un mélange de 2 atomes d'argent et 1 molécule de Cu^1S . Le bichlorure de cuivre et le sulfure d'arsenic donnent rapidement du sulfure de cuivre et du protochlorure d'arsenic : $\text{As}^3\text{S}^3 + 3\text{CuCl}^2 = 3\text{CuS} + 2\text{AsCl}^3$. Le dépôt vert-gris qui s'est formé lors de l'action du bichlorure de cuivre sur le sulfure d'antimoine, Sb^3S^3 , renferme au contraire, outre le soufre et le cuivre, beaucoup d'antimoine, ainsi que du chlore et de l'oxygène, par suite de la décomposition par l'eau du chlorure d'antimoine et de la formation d'oxychlorure. Mais en même temps il reste une grande partie de l'antimoine dans le liquide, qui contient de l'acide sulfurique. Comme l'analyse montre que le cuivre séparé et le chlore sont dans des proportions qui correspondent au protochlorure, on doit admettre que le reste du chlore a agi comme oxydant sur une partie du soufre. Le protochlorure de cuivre et le sulfure d'antimoine se comportent d'une manière analogue; seulement, le cuivre semble devoir exister entièrement ou en majeure partie à l'état métallique dans le dépôt, qui renferme également de l'oxychlorure d'antimoine, tandis que du liquide filtré riche en cuivre il se sépare par le repos de l'acide antimonique. L'argent arsénio-sulfuré et l'argent antimonio-sulfuré sont décomposés par le bichlorure de cuivre; dans la masse séparée, qui offre un aspect noir avec le premier minerai et gris, avec le second, se trouvent l'argent, le soufre et l'antimoine, mais seulement la moitié de l'arsenic. L'argent se trouve à l'état de chlorure seulement en partie avec le minerai antimonio-sulfuré et entièrement avec le minerai arsénio-sulfuré; le reste du précipité se compose de sulfure de cuivre et de soufre libre.

Parmi les méthodes d'amalgamation en usage, l'une traite les minerais par l'eau, le sel marin et le mercure, en présence de fer ou de cuivre, l'autre fait usage d'eau, de sel marin, de bichlorure de cuivre et de mercure. La première méthode se retrouve dans le *procédé à la tina*, qui emploie des cuves en bois avec fond en fer, dans le *procédé du cazo* ou de CALDERON, qui en ajoutant du sel marin se sert de vases en bois ou en pierre avec fond en cuivre, et enfin dans le *procédé de Washoe*, qui emploie des chaudières en fer et des meules cylindriques. Dans les deux derniers procédés, on a recours à la chaleur. La deuxième méthode est représentée par le *procédé du patio*, dont le caractère distinctif est l'emploi du magistral. Le choix entre ces deux méthodes dépend évidemment de la nature chimique des minerais. La première exige qu'au moins la majeure partie de l'argent soit à l'état natif, comme cela a lieu dans les *pacos* du Pérou, les *metas calidos* du Chili, les *colorados* du Mexique, qui souvent contiennent aussi du chlorure et du bromure d'argent. L'argent est facilement transformé en amalgame, le chlorure d'argent l'est également en présence de cuivre ou de fer. Les combinaisons sulfurées qui se trouvent à de grandes profondeurs, l'argent sulfuré, d'autres minerais d'argent, les cuivres gris et les pyrites argentifères ne peuvent être traités que par le procédé du patio. Bien que les expériences de RAMMELSBURG apprennent que le sulfure d'argent et l'argent antimonio-sulfuré sont, dans certaines conditions, décomposés par le bichlorure de cuivre, il est cependant très douteux que le procédé appliqué en grand permette d'extraire complètement l'argent des minerais sulfurés.

Le *procédé de Kröncke*, qui a été récemment introduit dans le nord du Chili, est une amalgamation en tonneaux, dans laquelle le protochlorure de cuivre, le zinc et le mercure sont les éléments actifs. Ici, l'air est presque exclu et la formation de l'amalgame est terminée dans l'espace de quelques heures. Les expériences précédentes semblent devoir faire douter que l'on puisse arriver de cette façon à décomposer complètement les minerais sulfurés.

Au Honduras, ce sont les procédés du *patio* et de *Washoe* qui sont surtout employés, tandis qu'au Mexique le *procédé du patio* est à peu près le seul en usage¹. Les composés les plus convenables pour ces procédés sont le chlorure d'argent et toutes les espèces de l'argent sulfuré. Les minerais doivent être moulus très finement (grosseur de grain 0,007 mm. environ), opération qui doit être effectuée avec le plus grand soin, car c'est d'elle que dépendent directement les résultats du travail. La pulvérisation est généralement pratiquée à l'aide de moulins (*arrastres*), formés d'une auge circulaire ayant jusqu'à 3,5 m. de diamètre, dont le fond est en pierres basaltiques, sur lequel se meuvent quatre pierres pesant chacune 300 à 400 kg. et qui par leur poids réduisent le minerai au degré de finesse désiré; l'axe est muni de pièces de bois horizontales, auxquelles les pierres, animées d'un mouvement circulaire, sont fixées au moyen de chaînes. L'axe est mis en rotation par des chevaux ou des mulets ou à l'aide de roues hydrauliques. Les moulins traitent par jour environ 150 kg. de minerais.

c. Extraction de l'argent par dissolution et précipitation. — Dans ce but, les minerais sont d'abord *grillés* seuls ou après avoir été mélangés avec du sel marin. On peut se servir avec avantage pour le *grillage chlorurant* du *four de Stetefeldt* (fig. 272). Le minerai, mélangé avec 2,5 à 18 p. 100 de chlorure de sodium, descend dans la cuve B, haute de 9 à 14 m., à la rencontre des gaz sortant par O des foyers G, tandis que l'air pénètre par M. Les portes P et R servent pour observer et régler la marche du four. En ouvrant une soupape C placée au fond de la cuve, on fait tomber le produit du grillage dans le réservoir N, où on le laisse refroidir lentement pour achever la chloruration. Les gaz se dégagent par la cuve H, munie des regards S et du foyer auxiliaire E, et les poussières qu'ils entraînent se déposent dans les trémies F. Dans les grands fours et avec une forte proportion de sel marin, il se rassemble 50 p. 100 du minerai dans les chambres à poussière, et la première de celles-ci reçoit à elle seule 80 p. 100 de la quantité totale du minerai entraîné. Afin que l'argent non chloruré dans le four puisse se chlorurer ultérieurement, on ne vide les chambres à poussière que de temps en temps; le dernier compartiment de celles-ci n'est vidé qu'une fois par semaine. Les gaz de grillage en sortant de ce dernier compartiment pénètrent dans une cheminée, dont la hauteur doit être de 16 m. au moins.

La quantité traitée en vingt-quatre heures dans le même four s'élève à 70 tonnes pour le minerai pauvre en soufre et à 30 tonnes seulement pour ceux qui sont riches en ce dernier (qui contiennent de la pyrite et de la blende). Comme le grillage se fait très rapidement, la perte en argent doit être plus faible que dans les fours à

1. Le *procédé du patio*, dans lequel les minerais pulvérisés sont exposés et travaillés à l'air libre, a été imaginé en 1550 par Bartolomeo de Medina, mineur de Pachuca, et employé peu de temps après dans tout le Mexique; il date par conséquent de plus de trois cents ans.

réverbère. Mais, suivant GODSHALL (1896), la perte en argent s'élèverait dans les fours à réverbère à 0,7-8 p. 100, dans le four de STETEFELDT à 7-11,6 p. 100 et dans le moufle à 29-70 p. 100. Ces derniers nombres ont besoin d'être vérifiés. La grosseur de grain du minerai à griller dépend du traitement que ce dernier devra subir après le grillage chlorurant. Si le minerai doit être soumis à l'amalgamation, le grain doit être plus fin que s'il doit être traité par un procédé de lixiviation (par l'hyposulfite du sodium), parce que le mercure ne peut pas être enlevé complètement par lavages de minerais en gros grains.

Méthode d'Augustin. — La méthode d'AUGUSTIN (*lixiviation par le sel marin*) est basée sur les réactions suivantes : 1° lorsqu'on mélange à chaud du chlorure d'argent avec une solution concentrée de sel marin en excès, il se forme un double chlorure facilement soluble ; 2° le cuivre jouit de la propriété de précipiter complètement l'argent de la solution concentrée de cette combinaison. Les mattes cuivreuses, essentiellement composées de sulfure de cuivre, de sulfure d'argent et de sulfure de fer, après avoir été bocardées et finement moulues, sont d'abord soumises à un grillage

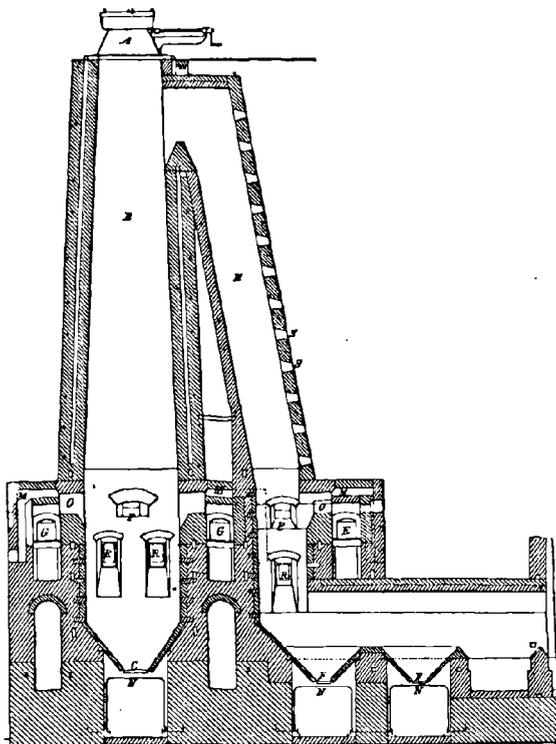


Fig. 272. — Four de Stetefeldt.

sans sel marin : il se forme d'abord du sulfate de fer, puis du sulfate de cuivre, et enfin, lorsque la température est devenue plus élevée, du sulfate d'argent, et à ce moment tout le sulfate de fer et une grande partie du sulfate de cuivre sont déjà décomposés, de telle sorte que, lorsque le grillage préliminaire est terminé, le produit se compose d'oxyde de fer, d'oxyde de cuivre, de sulfate d'argent et de petites quantités de sulfate de cuivre. En continuant le grillage avec du sel marin, le sulfate d'argent est changé en chlorure. Le produit du grillage est lessivé avec une solution concentrée et bouillante de sel marin qui dissout le chlorure d'argent. On sépare l'argent contenu dans le liquide avec du cuivre métallique, et avec du fer on précipite le cuivre de la solution de cuivre qui se forme. — (*Extraction de l'argent des cendres de pyrite*, voy. Acide sulfurique).

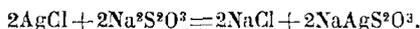
Méthode de Ziervogel. — Dans la méthode de ZIERVOGEL (*lixiviation par l'eau*), on n'ajoute pas de sel marin lors du grillage. Le produit de cette opération, composé essentiellement de sulfate d'argent, d'une petite quantité de sulfate de cuivre, de

beaucoup d'oxyde de cuivre et d'oxyde de fer, est lessivé avec de l'eau bouillante, qui dissout le sulfate d'argent et le sulfate de cuivre. De cette dissolution, l'argent est précipité par du cuivre métallique et l'on obtient du sulfate de cuivre comme produit accessoire.

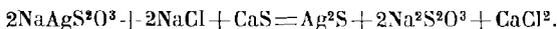
Dans le Mansfeld, on emploie déjà depuis un grand nombre d'années la méthode de ZIERVOGEL pour la désargentation des mattes cuivreuses; elle est moins compliquée que le procédé d'AUGUSTIN, et comme la lixiviation est plus rapide, elle exige moins de dépense de grillage et de main-d'œuvre; au contraire, l'opération du grillage est plus difficile à exécuter, il faut avoir des mattes riches et en général il reste des résidus riches. Lorsque les mattes renferment de l'arsenic et de l'antimoine, le procédé de ZIERVOGEL ne peut pas être employé, parce que, lors du grillage, il se forme de l'arséniate et de l'antimoniate d'argent, qui sont insolubles dans l'eau. La présence du plomb donne à la matte la propriété de s'agglutiner facilement, ce qui rend le grillage difficile.

Procédé Dewey-Walter. — Le procédé à l'acide sulfurique ou procédé de DEWEY-WALTER, très employé en Amérique, consiste à faire bouillir des sulfures avec de l'acide sulfurique concentré, afin de les transformer en sulfates. Le sulfate d'argent est soluble dans l'acide sulfurique, tandis que le sulfate de cuivre anhydre y est insoluble. Par suite de la grande teneur en cuivre des sulfures (environ 28 p. 100 de cuivre et 33 p. 100 d'argent), il se forme lors de la digestion de ces composés une grande quantité du sulfate insoluble. Après l'ébullition, la masse passe dans la cuve de lixiviation, où elle est traitée par de l'eau pure, de l'eau de lavage et des solutions faibles du même travail. Le sulfate de cuivre et le sulfate d'argent sont ainsi dissous et la solution est ensuite dirigée dans les cuves de précipitation. L'argent est précipité au moyen du cuivre métallique. Si, après la précipitation de l'argent, la solution est suffisamment riche en cuivre, on la laisse cristalliser, afin de séparer le cuivre sous forme de sulfate. L'argent précipité est retiré de temps en temps des cuves de précipitation; il est ensuite filtré, lavé, comprimé et fondu. Les eaux-mères sont concentrées par évaporation et soumises à une nouvelle cristallisation, et l'acide obtenu finalement est employé pour la dissolution de nouvelles quantités de sulfures. Le résidu des cuves de dissolution est enlevé, un peu lavé et, comme il est riche en argent, il est de nouveau bouilli avec de l'acide sulfurique.

Autres méthodes pour l'extraction hydrométallurgique de l'argent. — En Californie et dans l'état de Nevada, les minerais d'or et d'argent sont, depuis quelque temps, épuisés par l'*hyposulfite de sodium*, après avoir été grillés avec 3 pour 100 de chlorure de sodium :

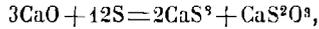


On mélange la solution avec du sulfure de calcium :

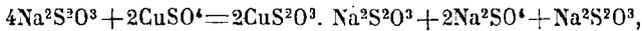


La solution séparée par décantation du sulfure d'argent précipité est de nouveau employée. Il faut éviter avec soin un excès de sulfure de calcium, parce que plus tard, dans les cuves à lixiviation, cet excès précipiterait à l'état de sulfure l'argent déjà dissous, et ce sulfure ne serait pas redissous par l'hyposulfite et par suite serait

perdu. Si le minerai contient de l'or, il est plus avantageux d'employer l'*hyposulfite de calcium*. Pour préparer ce dernier on fait bouillir de la chaux avec du soufre :



on laisse déposer et dans la solution claire on fait passer un courant d'acide sulfureux, jusqu'à ce que le sulfure d'argent soit transformé en hyposulfite, que par conséquent une solution de chlorure d'argent étendue ne soit plus précipitée. Les minerais qui contiennent l'argent combiné à l'arsenic et à l'antimoine et desquels les métaux précieux ne peuvent pas être extraits par lixiviation avec l'hyposulfite de sodium sont traités, d'après RUSSEL, après avoir été soumis à l'action de l'hyposulfite ou immédiatement, avec une solution obtenue en mélangeant de l'hyposulfite de sodium avec une solution de cuivre, de préférence de sulfate de cuivre. D'après l'équation :



il se forme un hyposulfite de sodium et de cuivre, dans lequel le cuivre peut être facilement remplacé par l'argent.

Les *solutions d'hyposulfite de sodium* que l'on emploie pour la lixiviation sur une grande échelle contiennent tout au plus 2 p. 100 d'hyposulfite; avec des minerais d'une faible teneur en argent, on descend même jusqu'à 0,7 p. 100. Les solutions offrent leur maximum d'activité aux températures comprises entre 35 et 50°. Comme elles se décomposent peu à peu, il faut, pour les maintenir dans leur activité primitive, y ajouter de temps en temps de nouvel hyposulfite. Dans la solution d'hyposulfite de cuivre et de sodium, le rapport de $\text{CuSO}^4 + 5\text{H}^2\text{O}$ à $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 + 5\text{H}^2\text{O}$ est comme 1 : 3 à 1 : 4. On prépare la solution du sel soit dans des vases particuliers, soit dans les vases à lixiviation eux-mêmes, dans l'espace qui se trouve au-dessus de la couche de minerai. Pour les minerais bruts et ceux qui fournissent des solutions acides, la solution contient 0,6 à 1,2 p. 100 de sulfate de cuivre; pour les minerais qui sont calcaires (alcalins), elle en renferme 0,10 à 0,33 p. 100. Pour 1 kg. d'hyposulfite de sodium et de cuivre solide contenu dans la dissolution, on compte 115 à 124 gr. d'argent par tonne de minerai.

On prépare la *solution de sulfure de sodium*, en dissolvant, dans des vases en fonte à la température de 100°, du soufre dans une lessive de soude concentrée. La quantité du soufre, que l'on introduit dans la lessive par petites portions, doit être égale aux deux tiers du poids de la soude. Pour préparer la *solution de sulfure de calcium*, on fait bouillir du soufre avec un lait de chaux dans des vases en fonte (1 partie de soufre, 1 p. et 1/3 de chaux pure et 10 p. d'eau). La densité de la solution doit être au moins égale à 5° Baumé. Elle contient le sulfure de calcium sous la forme CaS^5 .

Les *vases à lixiviation* sont ordinairement des cuves en bois. Celles-ci possèdent (fig. 273 et 274) deux fonds filtrants; l'inférieur est formé d'une natte, le supérieur de toile à voile. Ce double filtre repose sur une série de lattes, qui sont fixées à vis sur le fond proprement dit du vase. Afin que le liquide traversant le filtre se répartisse uniformément sur le fond, les lattes sont munies sur leur face inférieure d'entailles qui permettent le passage du liquide. Les différents liquides destinés à la

lixiviation sont amenés dans les cuves au moyen de rigoles en bois établies au-dessus de ces vases, et leur évacuation a lieu par une ouverture ménagée dans le fond de ces derniers et dans laquelle s'adapte un tube en fer recouvert d'un vernis d'asphalte. A ce tube sont reliés à des hauteurs différentes deux tuyaux en caoutchouc, dont le supérieur u

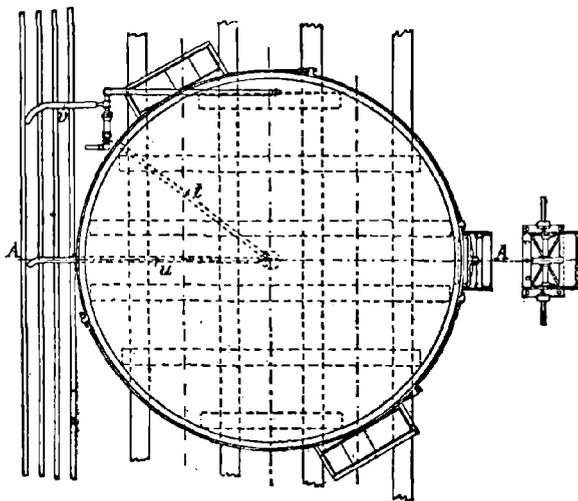


Fig. 273. — Cuve pour la lixiviation des minerais d'argent par l'hyposulfite de sodium: coupe horizontale.

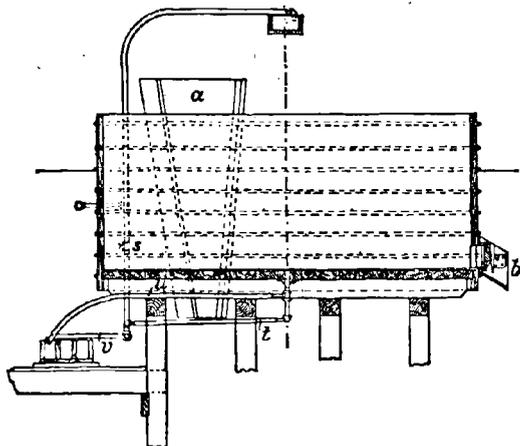


Fig. 274. — Cuve pour la lixiviation des minerais d'argent; coupe verticale.

conduit le liquide immédiatement dans la gouttière, partagée suivant sa longueur en quatre compartiments, qui se trouve devant les cuves. Le tuyau inférieur x se termine dans un injecteur de KÖRRING, à l'aide duquel on peut à volonté écouler le liquide dans la gouttière à trois compartiments établie devant la cuve, ou l'envoyer dans celle qui se trouve au-dessus de cette dernière. Dans le premier cas, le tuyau v , qui est un prolongement de t , doit être ouvert et u fermé, dans le second v et u doivent être fermés, tandis que la soupape s , qui se trouve dans la partie verticale du tube, doit être ouverte. Les tubes en caoutchouc sont fermés au moyen de bouchons en bois. Des trois compartiments de la rigole de décharge, l'un conduit la première eau de lavage dans les vases à précipitation, l'autre amène les solutions argentifères dans le même vase et le troisième sert pour évacuer l'eau de lavage sans métal. Pour retirer des cuves les minerais lessivés, on les enlève à l'aide de pelles et on les fait tomber par le canal a dans des wagonnets amenés au-dessous de ce dernier, ou bien on les extrait par une ouverture qui se trouve immédiatement au-dessus du filtre, ou bien encore on les pousse avec de l'eau dans la petite ouverture b .

Les vases à précipitation sont des cuves en bois cylindriques de 3 m. de diamètre

et 2,7 m. de profondeur. La décantation du liquide surnageant le précipité est effectuée au moyen d'un tube, dont l'orifice d'écoulement peut être abaissé à volonté à l'aide d'un levier.

Les *minerais grillés* sont d'abord traités par l'eau froide, afin d'éliminer les combinaisons des métaux autres que les métaux précieux qui y sont solubles. Vient ensuite la lixiviation par les hyposulfites et finalement une nouvelle lixiviation par l'eau. Dans le procédé RUSSEL, la première lixiviation par l'eau est suivie de la lixiviation par l'hyposulfite de sodium, afin de dissoudre le chlorure d'argent; on procède ensuite à la lixiviation par l'hyposulfite de sodium et de cuivre, en vue de la dissolution de l'argent combiné au soufre, à l'arsenic et à l'antimoine, ainsi qu'aux acides arsénique et antimonique, si toutefois ces dernières combinaisons n'ont pas été déjà dissoutes par l'hyposulfite de sodium; l'argent et l'or natifs sont aussi dissous par l'hyposulfite double, dans le cas où ils ne l'auraient pas été par l'hyposulfite alcalin. La lixiviation par l'hyposulfite de sodium et de cuivre est suivie d'une nouvelle lixiviation par l'hyposulfite de sodium, puis d'un lavage à l'eau. Dans le procédé RUSSEL, les minerais crus sont traités directement par l'hyposulfite de cuivre et de sodium, puis par l'hyposulfite de sodium et enfin par l'eau.

La première lixiviation par l'eau s'opère soit de haut en bas, soit de bas en haut. La lixiviation de haut en bas est appliquée lorsque les minerais ne contiennent que de faibles quantités de combinaisons d'argent solubles dans l'eau ou lorsque la dissolution de grandes quantités d'argent par l'eau n'offre pas de difficultés. Dans ce cas, on laisse arriver l'eau dans le vase à lixiviation jusqu'à ce que ce dernier soit entièrement plein, jusqu'à ce que, par conséquent, l'espace qui se trouve au-dessus du minerai soit également occupé par de l'eau. Au bout de quelque temps, on fait écouler le liquide jusqu'à ce que son niveau se soit abaissé jusqu'à la surface de la couche de minerais. Après avoir fermé l'orifice d'écoulement, on fait ensuite arriver de nouvelle eau, de façon à remplir complètement le vase. Au bout de quelque temps, on fait encore descendre le liquide au niveau de la surface du minerai et de nouveau on remplit avec de l'eau fraîche. On continue ainsi jusqu'à élimination complète des sels solubles dans l'eau contenus dans le minerai. La lixiviation de haut en bas est appliquée lorsqu'on manque d'eau ou lorsqu'on ne doit éliminer que peu d'argent des minerais.

La lixiviation avec les hyposulfites a toujours lieu de haut en bas. Pour les minerais crus, on emploie immédiatement l'hyposulfite de sodium et de cuivre, que l'on fait suivre d'une lixiviation par l'hyposulfite de sodium. Avec les minerais grillés qui ne contiennent pas de chaux, on emploie d'abord l'hyposulfite de sodium, puis l'hyposulfite de sodium et de cuivre et finalement de nouveau l'hyposulfite de sodium, pour procéder ensuite à un nouveau lavage à l'eau. Si les minerais renferment de la chaux caustique, on emploie d'abord l'hyposulfite de cuivre et de sodium, qui détruit l'influence nuisible de la chaux sur l'extraction de l'argent. Dans ce cas, il est convenable d'ajouter d'abord au minerai une solution concentrée de sulfate de cuivre, afin de maintenir la solution d'hyposulfite de cuivre et de sodium à sa teneur en cuivre.

De la première eau de lavage, on précipite les métaux non précieux et l'argent, soit sous forme de sulfures, soit à l'état métallique. On emploie pour la précipitation les sulfures de sodium et de calcium, lorsque l'eau est alcaline, par suite de

la présence de soude ou de chaux. Dans ce cas, elle est exempte de chlorures et de sulfates des métaux non précieux, de sorte qu'on obtient un précipité de sulfure d'argent relativement pur. Lorsque l'eau de lavage est neutre ou acide, l'emploi de sulfures pour la précipitation ne peut guère être recommandé, parce qu'alors l'eau contient de grandes quantités de métaux non précieux, qui sont également précipités avec l'argent. Le fer peut être recommandé, surtout en présence de cuivre dans l'eau de lavage. Le cuivre de ciment très divisé favorise dans ce cas la précipitation de l'argent.

Les solutions obtenues avec les hyposulfites peuvent contenir, indépendamment de l'argent et de l'or, du cuivre, du plomb, de l'antimoine, de l'arsenic et du calcium. Le fer, le zinc et le manganèse ont déjà été éliminés des minerais par la lixiviation à l'eau, et c'est pour cela qu'il n'existent pas dans les solutions obtenues avec les hyposulfites. Le cuivre de ces dernières provient partie de l'hyposulfite de cuivre et de sodium, partie du protochlorure de cuivre contenu dans le minerai grillé; le plomb, du sulfate de plomb des minerais grillés; l'antimoine et l'arsenic, des antimoniates et arséniates des minerais grillés; le calcium, du sulfate de calcium et de la chaux des minerais grillés. Si les solutions ne contiennent pas de sels de chaux, le plomb qu'elles renferment peut être précipité à l'état de carbonate par le carbonate de sodium. La précipitation a lieu dans des tonneaux en bois, le liquide étant agité avec un bâton. Le carbonate de plomb précipité est séparé du liquide à l'aide d'un filtre-presse. Un excès de carbonate de sodium doit être évité, parce qu'il doit être neutralisé après la précipitation des métaux précieux, par le sulfure de sodium.

La précipitation des métaux précieux par le sulfure de sodium ou de calcium, a lieu également en agitant le liquide à l'aide d'une tige de bois. On laisse le précipité se déposer pendant 1 à 4 heures et ensuite on élimine le liquide au moyen d'un tube mobile. Les précipitants ne doivent pas être employés en excès, parce qu'autrement, lors du réemploi des liquides pour la dissolution des métaux précieux, ces derniers sont précipités dans les vases à lixiviation et restent dans les minerais. C'est pour cela que, lorsqu'il y a dans les liquides un excès de précipitant, on ajoute à ceux-ci de nouvelles quantités de solutions argentifères. Si des sulfures sont restés dans la masse du minerai, soit par suite d'un excès du précipitant dans les liquides, soit par suite d'une séparation défectueuse des sulfures précipités d'avec le liquide, on les fait entrer en dissolution en ajoutant une solution d'hyposulfite de sodium et de cuivre. Lorsqu'on se sert de sulfure de sodium comme précipitant, s'il y a des sels de chaux dans la solution, du sulfure de calcium est précipité, mais seulement après la précipitation de l'or, de l'argent et du cuivre. Le précipité des sulfures est d'abord débarrassé dans un filtre-presse de la majeure partie du liquide adhérent et ensuite desséché dans des étuves. Les sulfures sont soumis à un grillage oxydant dans des fours à moufles ou à réverbère, afin d'éliminer le soufre. Le produit du grillage est fondu dans des creusets en graphite avec du borax et du fer ou bien imbibé dans du plomb, qui absorbe l'argent et est ensuite coupellé. Par la fusion en creusets, on obtient immédiatement de l'argent, tandis que par l'imbibition dans le plomb on a d'abord du plomb d'œuvre, duquel l'argent est extrait par coupellation.

Raffinage de l'argent. — L'argent, tel qu'il est préparé par amalgamation, par emplombage ou par précipitation de sa dissolution, contient encore d'autres métaux. S'il ne contient que du plomb, le raffinage n'est rien autre chose qu'une coupel-

lation prolongée. Si, au contraire, le plomb n'est pas l'élément prédominant des impuretés, on commence d'abord par ajouter du plomb à l'argent en le fondant avec celui-ci et ensuite on procède à l'oxydation. En général, on peut distinguer trois sortes de raffinages : 1° le raffinage dans des capsules, des têts, etc., garnis intérieurement de cendre d'os et placés devant la tuyère de la soufflerie; 2° le raffinage sous moufle; 3° le raffinage au four à réverbère. Ce dernier procédé est le plus avantageux et le plus simple. — On fond aussi l'argent d'éclair avec du sulfate d'argent dans des creusets de graphite.

Propriétés de l'argent. — L'argent à l'état de pureté (*argent fin*) est d'un blanc pur, il a un vif éclat, que le polissage augmente considérablement. Il est plus mou que le cuivre, mais plus dur que l'or. Il est extrêmement ductile et malléable, et sous ce rapport il surpasse tous les autres métaux, à l'exception de l'or. Des quantités extrêmement petites d'autres métaux mélangées à l'argent diminuent la ductilité et la malléabilité de ce dernier; mais la présence du cuivre n'est pas nuisible, celle de l'or est même avantageuse; le plomb, l'antimoine et le sélénium exercent au contraire une influence très fâcheuse. Le poids spécifique de l'argent est d'environ 10,5 et il peut être élevé jusqu'à 10,62 par le martelage; il fond à 962-971°, se volatilise à une température très élevée. A l'état fondu et en présence de l'air, l'argent absorbe de l'oxygène, qui se dégage lors du refroidissement du métal, souvent avec bruit et projection d'argent liquide (*rochage*). Si l'argent renferme une petite quantité de plomb ou environ 1 pour 100 de cuivre, il se solidifie tranquillement avec une surface concave, parce qu'après le refroidissement il occupe un volume plus petit qu'à l'état fondu. L'argent n'est pas attaqué par les acides faibles, mais il est dissous par l'acide azotique même à froid, et à chaud par l'acide sulfurique concentré.

Statistique. — Suivant SOETBEER, la *production totale en or et en argent des différents pays*, entre les années 1493 et 1875, s'est élevée pour le premier métal à 9 433 345 kg. et pour le second à 180 511 485 kg., ainsi répartis :

	Argent.	Or.
Allemagne.....	7 904 910 kg.	— kg.
Autriche.....	7 770 135 »	460 650 »
Différents pays européens.....	7 382 000 »	— »
Empire russe.....	2 428 940 »	1 033 655 »
Afrique.....	—	731 600 »
Mexique.....	76 205 400 »	265 040 »
Nouvelle-Grenade.....	—	1 214 500 »
Pérou.....	31 222 000 »	163 550 »
Potosi (Bolivie).....	37 717 600 »	294 000 »
Chili.....	2 609 000 »	263 000 »
Brésil.....	—	1 037 050 »
États-Unis.....	5 271 500 »	2 026 100 »
Australie.....	—	1 812 000 »
Autres pays.....	2 000 000 »	151 000 »
	<hr/> 180 511 485 kg.	<hr/> 9 433 345 kg.

La production en *argent* des usines (I) et des mines (II) s'est élevée dans ces dernières années, en tonnes (de 1000 kg.), aux chiffres suivants :

PAYS PRODUCTEURS	1890		1892		1894		1896		1897	
	I	II								
Allemagne.....	402,9	182,1	489,3	212,1	444,2	193,0	428,4	183,3	448,0	111,0
Grande-Bretagne.....	*400,0	9,1	*540,0	5,3	*600,0	7,9	*310,0	8,2	*375,0	7,2
France.....	71,1	71,1	108,2	92,7	97,0	26,1	70,5	16,4	80,4	16,4
Autriche-Hongrie.....	53,0	50,6	55,0	55,1	58,3	83,5	59,7	58,0	66,8	61,3
Belgique.....	*54,0	—	*57,0	—	67,0	—	59,4	—	75,7	—
Espagne.....	46,0	*51,5	55,7	46,3	85,0	63,6	64,6	179,8	131,0	179,8
Italie.....	34,4	10,1	43,0	39,8	58,6	28,9	35,9	27,2	42,8	22,9
Russie.....	14,5	15,0	9,5	14,5	8,0	8,6	10,5	10,5	8,9	8,9
Suède.....	4,5	4,2	5,2	—	2,9	2,9	2,1	0,6	2,2	0,6
Norvège.....	5,0	5,5	4,8	4,5	4,9	4,7	4,7	5,0	5,0	5,0
Turquie.....	*1,3	*1,3	*1,3	0,3	1,5	1,5	*1,5	7,0	*1,5	7,0
Grèce.....	—	—	—	2,0	—	35,4	—	32,0	—	32,0
Europe.....	1086,7	400,5	1364,0	478,6	1428,0	456,1	1067,3	528,0	1237,3	512,1
États-Unis de l'Amérique du Nord.....	1910,4	1695,5	2344,3	1975,5	2136,0	1539,9	2932,0	1830,3	3112,0	1675,6
Mexique.....	82,2	1211,6	840,5	1228,9	1061,7	1463,4	1189,0	1420,0	1355,0	1677,0
Amérique centrale et Amérique méridionale.....	*450,0	523,3	*500,0	590,9	500,0	1012,0	*500,0	804,4	*500,0	1084,2
Canada.....	—	12,5	—	10,7	—	26,4	—	99,7	—	172,9
Amérique.....	3192,6	3442,9	3684,8	4806,0	3698,1	4041,7	4621,0	4154,4	4967,0	4609,7
Australie.....	54,5	258,2	75,0	418,1	210,0	562,3	253,0	471,6	213,5	496,3
Japon.....	52,9	42,5	*55,7	55,0	60,9	60,9	78,0	78,0	78,0	78,0
Production totale.....	4386,7	4144,1	5559,5	4757,7	5397,0	5121,0	5999,3	5231,0	6465,8	5696,1

* Évalué.

La *production de l'argent en Allemagne* s'est élevée, de 1493 à 1886 à 10 231 080 kg., représentent une valeur de 2 211 704 439 francs. Le Harz avec le Mansfeld et l'Erzgebirge sont, aussi bien autrefois qu'actuellement, les principaux pays producteurs de l'Allemagne.

Alliages de l'argent. — L'argent forme des alliages avec le plomb, le zinc, l'aluminium, le bismuth, l'étain, le cuivre, l'or et d'autres métaux. Le plus important de ces alliages est l'alliage avec le cuivre, parce que, l'argent pur étant trop mou, il ne peut être travaillé que lorsqu'il est allié avec le cuivre. Ces alliages sont plus durs et plus sonores que l'argent pur.

[*Alliages monétaires.* — En France, depuis la convention monétaire du 23 décembre 1865, qui a été adoptée par l'Italie, la Belgique, la Suisse, la Grèce, l'Espagne et la Roumanie, le titre des monnaies d'argent est de 900/1000 pour les pièces de 5 francs et de 835/1000 pour les pièces de 1 et 2 francs et pour celles de 50 centimes. D'après cette convention, les conditions de poids, de titre et de tolérance des différentes pièces sont fixées ainsi qu'il suit :

	POIDS		TITRE	
	POIDS DROIT	TOLÉRANCE	TITRE DROIT	TOLÉRANCE
Pièces de 5 francs.....	25 grammes.	3 millièmes.	900 millièmes.	2 millièmes.
— de 2 francs.....	10 —	} 5 —	} 835 —	} 3 —
— de 1 franc.....	5 —			
— de 50 centimes....	2 ^{gr} ,23.			

En *Allemagne*, toutes les monnaies d'argent sont au titre de 900/1000. Conformément aux lois des 4 décembre 1871 et 9 juillet 1873, le *mark* constitue maintenant l'unité monétaire allemande, et l'on frappe des pièces de 1/3 et 1/2 mark et de 1, 2 et 5 marks (1 mark = 1 fr. 25). — En *Autriche-Hongrie*, le titre monétaire n'est pas le même pour les différentes pièces d'argent; il est de 900/1000 pour les pièces de 1 florin (poids = 12,345 gr.; valeur-pair = 2 fr. 47) et de 835/1000 pour celles de 1 couronne (= 100 hellers; poids = 5 grammes; valeur-pair = 0 fr. 93: monnaie de compte actuelle : couronne de 100 hellers = 1 fr. 05). — En *Angleterre*, toutes les monnaies d'argent sont au titre de 925/1000. En *Russie*, les pièces de 1 rouble (= 100 kopeks), de 50 et 25 kopeks sont au titre de 900/1000, tandis que le titre des pièces de 20 kopeks n'est que de 500/1000. — Aux *États Unis*, au *Pérou* et au *Chili*, toutes les monnaies d'argent sont au titre de 900/1000.

Alliages des orfèvres, des bijoutiers, etc. — Les alliages d'argent employés pour les objets d'orfèvrerie et de bijouterie, pour les médailles, sont également soumis à un titre réglé par la loi et garanti par un poinçonnage. Ces alliages présentent les titres suivants :

En France.	{	Vaisselle, argenterie et médailles.....	950	millièmes.
		Bijouterie.....	800	—
		Soudure pour les pièces d'argenterie..	670 à 880	—
En Bavière et en Autriche.....		412	—	
En Prusse.....		750	—	
En Angleterre.....		725	—	

En France, la tolérance est, pour les médailles, de 3/1000 au-dessus et au-dessous, et de 5/1000 au-dessous pour la vaisselle, l'argenterie et la bijouterie.]

Argenture. — L'argenture peut se faire : 1° par *placage*; 2° par le *feu* (argenture au feu) 3° à *froid*; 4° par *voie humide*; 5° par l'*électricité*.

Pour recouvrir une lame de cuivre avec une couche d'argent fin (*placage*), on répand à la surface du cuivre soigneusement décapée une dissolution d'azotate d'argent qui donne naissance à une mince couche d'argent. Sur cette couche on applique une plaque d'argent, on chauffe le tout au rouge et on passe au laminoir; on peut argenter le fil de cuivre en le recouvrant simplement d'une lame d'argent et en le laminant à chaud entre des cylindres cannelés.

L'argenture au feu se fait au moyen d'un amalgame d'argent ou d'un mélange de 1 partie d'argent précipité, 4 p. de sel ammoniac, 4 p. de sel marin et 1/4 de p. de bichlorure de mercure, avec lequel on recouvre la surface du métal décapée avec soin; pour expulser le mercure de l'enduit d'amalgame d'argent, on chauffe la pièce au rouge. Pour l'argenture des boutons, on recommande une pâte composée de 48 parties de sel marin, 48 p. de sulfate de zinc, 1 p. de bichlorure de mercure et 2 p. de chlorure d'argent.

Dans l'argenture à froid, on frotte à l'aide d'un bouchon la surface décapée du métal à argenter avec un mélange de parties égales de chlorure d'argent et de sel marin, 2/3 de p. de craie et 2 p. de carbonate de potassium, le tout humecté avec de l'eau; la friction est continuée jusqu'à l'apparition de la couleur de l'argent. D'après W. STEIN, on broie ensemble 1 p. d'azotate d'argent et 3 p. de cyanure de potassium et l'on ajoute assez d'eau pour obtenir une bouillie épaisse, que l'on étend rapidement et uniformément sur l'objet à argenter avec un morceau d'étoffe de laine.

L'argenture par voie humide consiste à plonger le métal à argenter dans une solution bouillante de parties égales de tartre et de sel marin et de 1/4 de chlorure d'argent; la pièce est maintenue dans le liquide jusqu'à ce qu'elle soit suffisamment argentée.

Pour obtenir une solution d'argent, convenable pour l'argenture galvanique, on ajoute dans une solution de cyanure de potassium (100 grammes de cyanure par litre d'eau) du chlorure d'argent bien lavé et fraîchement précipité, jusqu'à ce que le liquide ne puisse plus en dissoudre, et l'on étend la liqueur avec son volume de solution de cyanure de potassium. On recommande aussi une solution de 1 partie de cyanure d'argent dans 100 parties d'eau. — L'argenture galvanique peut être pratiquée directement sur le cuivre, le métal des cloches, le laiton, le tombac, la fonte et le fer; l'étain, le zinc et l'acier poli doivent, au contraire, être préalablement cuivrés galvaniquement, si l'on veut que l'argenture soit durable. On recherche beaucoup maintenant les objets en argentan et en métal anglais argentés par l'électricité; cette sorte de métal se rencontre dans le commerce sous le nom d'*alfénide* (métal de Christoffe, argent de Chine). Sur une surface de 1 m², on a précipité de

1 à 22 gr. d'argent et même 240 gr; l'épaisseur de la couche d'argent s'élevait par conséquent à 1/9400, 1/450, 1/42 de millimètre. On recouvre quelquefois les objets argentés par l'électricité d'une couche de palladium, pour les empêcher de noircir sous l'influence des émanations sulfhydriques.

Coloration en noir de l'argent. — La *coloration en noir* que maintenant on fait subir aux objets d'argent, opération que l'on désigne sous le nom d'*oxydation* ou de *galvanisation* de l'argent, est produite soit avec le soufre, soit avec le chlore; le premier donne une teinte noir-bleu, le dernier une teinte brune. La coloration par le soufre s'effectue en plongeant les objets dans une solution de sulfure de potassium, et dans celle par le chlore on remplace cette dernière solution par une solution de sulfate de cuivre et de sel ammoniac.

OR

Minerais d'or. — L'or se trouve presque exclusivement à l'état natif; on le rencontre sous forme d'*or de montagne*, dans ses gisements primitifs, le plus souvent en filons, rarement en dépôts, et en compagnie du quartz, de la pyrite de fer et du fer oxydé brun; dans ses gisements secondaires sous forme d'*or de lavage* (sable d'or), qui se trouve en grains, en lamelles et en fragments arrondis dans le sable des fleuves¹, ainsi que dans les atterrissements produits par ces cours d'eau, dont la masse principale se compose d'argile et de sable quartzeux, entre lesquels on rencontre des lamelles de mica, des débris de syénite, de la chlorite argileuse, des grains de fer chromé et de fer magnétique, du spinelle, du grenat, etc. A l'état natif, l'or contient toujours plus ou moins d'argent, comme le montrent les analyses suivantes :

	Transylvanie.	Amérique du Nord.	Sibérie.	Californie.	Australie.	
					I	II
Or	64,37	88,04	86,50	90,60	99,20	95,7
Argent	35,23	11,96	13,20	10,06	0,43	3,9
Fer et autres métaux.	—	—	0,30	0,34	0,28	0,2

L'or se trouve en outre associé au tellure dans les espèces minérales suivantes : tellure natif, tellure auro-argentifère (sylvane, or graphique), tellure auro-plombifère (tellure gris), tellure plombo-aurifère (nagyagite). On rencontre aussi quelquefois de l'or dans l'argent rouge, ainsi que dans la pyrite de fer, la pyrite cuivreuse, l'antimoine sulfuré, la blende, la pyrite arsenicale (par exemple, dans celle de Reichenstein dans la Silésie supérieure) et dans la galène. La Hongrie, les monts Ourals et Altaï, en Sibérie, l'Australie (Nouvelle-Galles du Sud, Queensland, Australie occidentale, Australie méridionale, Victoria), la Nouvelle Zélande et la Tasmanie, l'Amérique (Mexique, Brésil, Pérou, Californie, Névada, Arizona, Montana, Utah, Colorado, Colombie anglaise, Nouvelle-Écosse) et l'Afrique (Natal et Transvaal, etc.) fournissent la plus grande partie de l'or. Suivant LIVERSIDGE et d'autres, 1 m³ d'eau de la mer qui baigne les côtes de la Nouvelle-Galles du Sud

1. On trouve même de l'or dans le sable du Rhin (de Bâle à Spire). Les ducats frappés à Munich, il y a quelques années (sous le roi Louis I^{er}), avec cet or, portaient l'inscription : *Sic fulgurant littora Rheni!*

contiendrait jusqu'à 65 mg. d'or; d'après cela, l'Océan tout entier renferme environ 100 000 000 de tonnes d'or.

Extraction de l'or ¹. — La majeure partie de l'or était autrefois extraite par *lavage* des sables aurifères ou des roches aurifères désagrégées ou alluvions. On remplissait des écuelles en bois (*pans, batées*) avec le sable aurifère et on agitait celui-ci avec de l'eau jusqu'à ce que la majeure partie du sable eût été éliminée. En Californie, les alluvions aurifères sont désagrégées au moyen de jets d'eau lancés sous une forte pression et le sable, le limon et les fragments de roches entraînés par l'eau, sont dirigés dans de longues rigoles (*sluices*), au fond desquelles se déposent les particules d'or.

L'extraction de l'or du sable aurifère au moyen du *mercure* a lieu dans les appareils dits moulins d'amalgamation, dans lesquels le sable en suspension dans l'eau est mis en contacts multiples avec le mercure. On a essayé de favoriser l'amalgamation au moyen de l'*électricité*, mais les résultats de ces essais ne sont que très peu satisfaisants. L'amalgame d'or obtenu est dépouillé du mercure en excès par compression et l'amalgame restant est chauffé dans des cornues en fer ou des fourneaux à cloches. L'extraction de l'or est rendue plus simple et moins coûteuse par l'emploi de *plaques de cuivre amalgamées*, placées derrière l'appareil broyeur (qui est ordinairement un bocard, dans lequel on met en même temps du mercure).

On se sert aussi quelquefois du *procédé par imbibition*, qui consiste à griller les sulfures aurifères et ensuite à les fondre. On grille de nouveau la matte brute obtenue, on la fond après le grillage avec de la litharge, qui absorbe l'or qu'elle renferme, et l'on sépare ce dernier par coupellation.

En Hongrie, par exemple, les minerais pyriteux, à l'exception des pyrites les plus riches en or, sont grillés en tas (formés de schlichs et de minerais en morceaux) et le produit du grillage est fondu pour matte brute avec des minerais d'argent quartzeux ou du quartz pur et de la pierre calcaire; les fours employés pour la fusion sont des fours ronds, hauts de 8 m. et munis de 2 à 4 tuyères; la matte brute est grillée et ensuite fondue pour plomb d'œuvre avec des minerais de plomb grillés dans des fours à pelletage continu, des produits plombeux, des schlichs de pyrite (schlichs aurifères), grillés dans des fours à tablettes et des minerais quartzeux riches; le plomb d'œuvre obtenu contient par 100 kg. 300 à 700 gr. d'argent aurifère, et la matte d'emplombage qui se forme en même temps renferme 80 gr. d'argent par 100 kg., 10 à 12 p. 100 de plomb et 1 p. 100 de cuivre. Le plomb d'œuvre liquaté passe à la désargentation par le zinc ou à la coupellation, à cette dernière lorsqu'il tient plus de 330 gr. d'argent; l'alliage zinc-argent est ressué et ensuite coupellé et l'abstrich zincifère est ajouté à la fonte pour matte. Ce dézincage du plomb désargenté a lieu à l'aide d'un mélange de sulfate de plomb et de sel marin, l'antimoine est ensuite éliminé par perchage. La matte d'emplombage est grillée et fondue au four à cuve, avec des matières plombifères et cuprifères, pour plomb d'œuvre et deuxième matte d'emplombage; cette dernière, après grillage, est ensuite traitée avec des fondants plombeux et des minerais de cuivre pour première matte de désargentation, qui, après grillage, est elle-même traitée avec des matières plombées pour plomb d'œuvre et matte cuivreuse contenant 30 à 40 p. 100 de cuivre et

1. Voy. SCHNABEL, *Traité de métallurgie*, t. I, p. 710 et suiv.

2 à 3 p. 100 de plomb. Cette matle, préalablement soumise à 12-13 grillages, est fondue pour cuivre noir avec 8 à 10 gr. d'argent aurifère par 100 kg. (0,008 à 0,010 p. 100). L'argent brut obtenu par coupellation est fondu dans des creusets de graphite et soumis à l'affinage par l'acide sulfurique.

Les méthodes d'extraction de l'or basées sur sa dissolution au moyen du chlore,

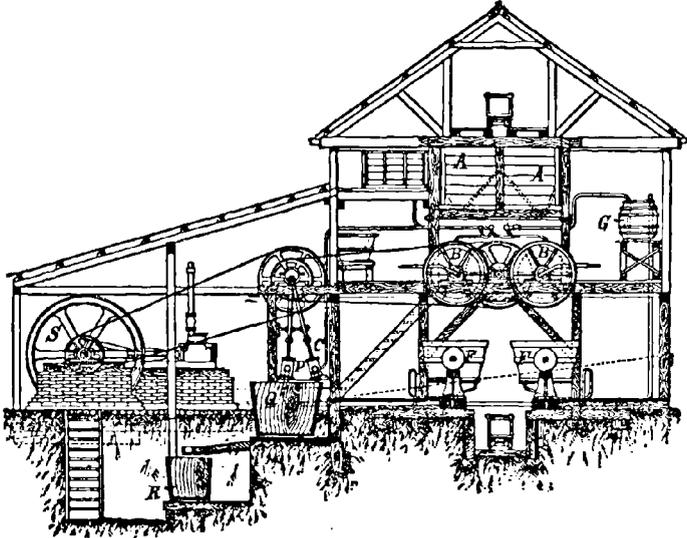


Fig. 275. — Coupe transversale d'une usine pour l'extraction de l'or par chloruration.

du brome et du cyanure de potassium et sa précipitation par le charbon, le zinc, etc. ou par *électrolyse* sont beaucoup plus importantes que celles dont il vient d'être question.

Extraction de l'or par dissolution au moyen du chlore. — D'après NEWBERY et VAUTIN (1888), l'or est dissous *sous pression* au moyen d'*eau de chlore*. Le minerai aurifère, réduit en petits grains, est chargé à l'aide de l'appareil agitateur A (fig. 275) dans les tambours ou cylindres B (fig. 275 et 276), qui sont animés d'un mouvement lent de rotation. Les parois en fer de ces cylindres sont revêtues intérieurement de plomb, afin de les préserver de l'action du chlore. Le trou d'homme D sert pour le chargement du minerai à traiter et la soupape E pour l'introduction du gaz chlore et de l'air comprimé envoyé par la pompe C.

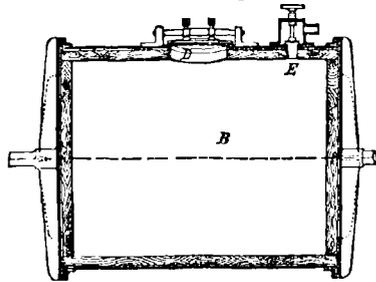


Fig. 276. — Extraction de l'or par chloruration; tambour pour le traitement des minerais par le chlore.

Lorsque le traitement est terminé, on dirige le mélange de gaz et d'air dans la cuve C remplie d'eau de chaux. On ouvre ensuite les trous d'homme des tambours B et on vide ceux-ci dans les cuves-filtrantes F. Dans ces cuves a lieu la séparation de la solution d'or liquide d'avec les matières terreuses, la filtration se faisant soit de haut en bas (fig. 277), soit de bas en haut (fig. 278). Dans les deux cas, la couche

filtrante se compose d'un faux-fond en bois analogue à une grille et qui est recouvert d'un canevas ou d'un tissu d'amiante. La cuve filtrante peut, comme dans la figure 277, rester ouverte, ou bien être munie, comme dans la figure 278 (filtration de bas en haut), d'un couvercle fermant hermétiquement; dans la première cuve, la couche filtrante M se trouve dans sa partie inférieure, tandis que dans la dernière elle est établie à sa partie supérieure, en K. Pour hâter la filtration, le liquide est aspiré à travers le filtre à l'aide d'une pompe. Le tube d'aspiration H, dans la figure 277, débouche dans l'espace compris entre la couche filtrante et le fond de la cuve, et dans la figure 278 dans l'espace qui se trouve entre la couche filtrante et

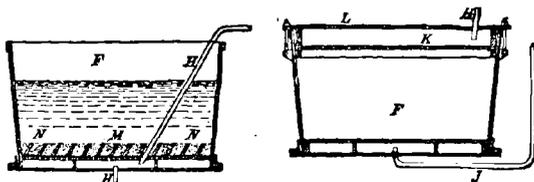


Fig. 277 et 278. — Extraction de l'or par chloruration; filtres pour la séparation des solutions aurifères.

le couvercle de la cuve; dans la figure 277, on a indiqué deux tubes d'aspiration H, qui peuvent servir alternativement. La solution aurifère filtrée est dirigée dans la cuve Q (fig. 275), dans laquelle on injecte un courant de vapeur ou d'air, afin d'expulser le chlore libre que pourrait encore contenir le liquide. Ce dernier arrive finalement dans les filtres à charbon R, où ont lieu la séparation de l'or métallique et sa précipitation par le charbon :



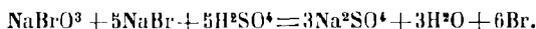
Aux usines *Phoenix*, les minerais, qui consistent en un mélange de quartz, de pyrite, de baryte sulfatée et de petites quantités de pyrite de cuivre, sont d'abord concassés dans des broyeurs, puis pulvérisés dans des bocards californiens (dans lesquels l'or libre est amalgamé par du mercure) et ensuite lavés. Les minerais enrichis sont ensuite soumis à un grillage oxydant, dans des fours à sole tournante; par ce grillage, le soufre est éliminé jusqu'à 0,25 p. 100.

Les appareils de chloruration (tonnes, tambours), cylindres en fer garnis de plomb, sont pourvus des ouvertures nécessaires pour le chargement et le déchargement. La charge est composée comme il suit :

Minéral grillé.....	1 tonne.
Eau.....	450 à 570 kg.
Chlorure de chaux.....	18 à 23 "
Acide sulfurique à 66° B.....	23 à 28 "

Chaque cylindre fait 20 tours par minute. Au bout de 4 à 8 heures, la chloruration est achevée. Le contenu du cylindre est alors vidé dans une caisse filtrante en bois revêtue de plomb. Cette caisse possède un faux fond formé de briques perforées, qui porte comme filtre une couche de sable ou de quartz de 15 à 17 cm. de hauteur et dont la grosseur des grains va en diminuant de haut en bas. Lorsque la solution d'or a filtré et que les résidus ont été débarrassés par lavage du chlorure d'or adhérent, l'or est précipité du liquide au moyen d'une solution de sulfate de protoxyde de fer. Le précipité d'or brun rougeâtre clair se dépose au bout de 2 ou 3 jours; il est lavé sur un filtre en papier et ensuite fondu dans un creuset.

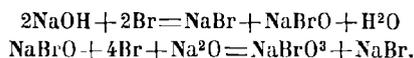
Extraction de l'or par le brome. — D'après CASSEL-HINMAN (1897), les minerais grillés sont traités par une solution de bromate et de bromure de sodium, en présence d'acide sulfurique :



Le brome ainsi mis en liberté attaquerait l'or avec beaucoup plus d'énergie que le produit commercial. La solution est laissée sur le minerai pendant 3 à 5 heures, elle est ensuite filtrée et le résidu est lavé plusieurs fois avec de l'eau. Dans une tour haute de 6 m. environ, on fait tomber le filtratum contenant le bromure d'or à l'encontre d'un courant de chlore et de vapeur d'eau; cette tour est formée de tuyaux en argile vernissée ordinaires et est munie d'un certain nombre de cloisons horizontales mobiles perforées. Le chlore met en liberté la quantité équivalente de brome :



Ce dernier est entraîné par la vapeur d'eau et refoulé dans une deuxième tour, où il est absorbé par de l'hydrate de sodium, avec formation de bromure de sodium et d'oxybromures, d'après les équations :



En chauffant le liquide, on régénère la solution primitive de bromure et de bromate de sodium.

Le procédé aurait donné de bons résultats.

DUPRÉ (1898) recommande pour dissoudre l'or des minerais une solution d'hypo-sulfite de sodium mélangée d'acétate de fer; l'or dissous est précipité par le zinc ou par électrolyse; le même chimiste a aussi proposé une solution d'hypo-sulfite et d'un chromate (1896).

Extraction de l'or par le cyanure de potassium (procédé de Mac Arthur et Forrest). — Le cyanure de potassium¹ est un très bon dissolvant de l'or, en présence d'oxygène :

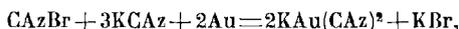


L'or ainsi transformé en cyanure de potassium et d'or est ensuite précipité au moyen du zinc ou par électrolyse.

Lorsqu'on emploie le zinc comme précipitant, on se sert pour la lixiviation des minerais de solutions contenant 0,35 p. 100 de cyanure de potassium, puis de solutions à 0,08 p. 100; lorsque la précipitation a lieu au moyen de l'électricité, des solutions à 0,08-0,01 p. 100 sont suffisantes.

4. Le cyanure de potassium, introduit dans des coupures, donne lieu à des ulcérations très douloureuses. Les ouvriers qui enlèvent les schlamms et les fondent sont exposés à son action, sur les bras notamment, et ils éprouvent des douleurs de tête, des vertiges et une faiblesse générale. On a recommandé contre ces accidents le ferrocyanure de potassium pris à l'intérieur et en applications externes. Dans les cas d'empoisonnement, on indique l'emploi du carbonate de fer précipité, obtenu en mélangeant une solution de soude avec une solution de sulfate de protoxyde de fer: il se forme alors du bleu de Berlin. L'acide cyanhydrique paralyse immédiatement le système nerveux; en pareils cas, on verse de l'eau froide sur la colonne vertébrale, on fait respirer de l'ammoniaque et on cherche à expulser les vapeurs acides des voies respiratoires.

Pour favoriser la dissolution, on a recommandé l'addition de cyanate de potassium, de persulfate d'ammonium, de brome, etc. KENDALL emploie le peroxyde de sodium. KERTH épuise les minerais avec une solution à 0,1-0,5 p. 100 de cyanure de potassium et 0,6 kg. d'un sel de mercure. SULMANN et TEED se servent de cyanure de brome et de cyanure de potassium,



et ils précipitent la dissolution au moyen de *poussière de zinc*.

Dans les usines à or de l'*Amérique du Nord*, on lessive les minerais avec du cyanure de brome ou du cyanure de potassium, en ajoutant quelquefois du peroxyde de sodium, et l'on précipite au moyen de rognures ou de *poussière de zinc*.

Le procédé de SIEMENS et HALSKE est surtout employé au Transvaal¹. Des solutions d'or préparées avec des lessives de cyanure de potassium très étendues, l'or est précipité au moyen de l'*électricité*. On emploie comme cathodes de minces lames de plomb, dont trois sont suspendues sur chaque cadre, et comme chaque lame a pour dimensions 0,61 et 0,92 m., la surface d'un cadre s'élève à 1,674 m². Dans un bain sont suspendus 87 cadres, ce qui correspond à une surface de cathode de 145,64 m² par bain. Chaque lame pèse 0,453 kg., de sorte qu'il faut par cadre 1,359 kg. de plomb, soit 118 kg. par bain. Sous l'influence du courant, les corps non métalliques sont séparés à l'*anode*, et si celle-ci est un métal, celui-ci commence à s'oxyder. Le charbon conviendrait bien comme anode, mais l'action du courant le fait tomber peu à peu en *poussière*, et celle-ci décompose le cyanure de potassium. Si on emploie le zinc comme anode, il se forme dans la dissolution un précipité blanc de ferrocyanure de zinc. Pendant la lixiviation, il se produit toujours dans la solution une petite quantité de ferrocyanure qui, avec l'oxyde de zinc produit à l'anode zinc lors de la précipitation de l'or, donne naissance au précipité dont il vient d'être question. Dans le procédé SIEMENS-HALSKE, les anodes sont en tôle de fer. Celles-ci s'oxydent aussi pendant que le courant agit, et le sesquioxyle de fer produit forme du bleu de Prusse avec le ferrocyanure contenu dans la dissolution. Le précipité de bleu de Prusse est dissous dans la soude caustique, après quoi la solution est évaporée. Le résidu est ensuite fondu avec du carbonate de potassium, et l'on obtient ainsi du cyanure de potassium.

On n'emploie pour la précipitation de l'or qu'un très faible courant (0,6 ampère par m² de surface de cathode). Les cathodes sont distantes l'une de l'autre de 5 cm. et la tension s'élève à 7 volts. Avec un faible courant, le précipité d'or est dur et adhère aux lames de plomb; les anodes se conservent plus longtemps, parce que leur durée est en rapport avec l'intensité du courant. Dans une usine traitant par mois 3000 tonnes de solution aurifère, on consomme en moyenne pour ce temps 489 kg. de fer. En outre, la production du courant n'exige pas une force bien grande. On indique 2400 watts, et comme 1 cheval est égal à 740 watts, la force motrice correspond à 3,5 chevaux, mais en réalité on en consomme 5.

La figure 279 représente en coupe verticale une vue d'ensemble d'une usine tra-

1. L'Afrique tout entière n'a produit, en 1885, que 2 000 kg. d'or; en 1889, le Wittwatersrand seul en a déjà donné 11 892 kg., en 1892 = 37 813 kg.; le Transvaal a produit, en 1897, 85 342 kg. d'or, et en 1898 plus 100 000 kg.; c'est à cette production toujours croissante du précieux métal qu'est due l'*invasion du Transvaal*,

vallant d'après le procédé SIEMENS-HALSKE. Les cinq cuves à lixiviation *a* sont faites avec des douelles épaisses de 7,5 à 10 cm. Les filtres établis dans les cuves se composent de pièces de bois de 4×10 cm. placées à 30 cm. de distance l'une de l'autre; elles sont fixées sur le fond de la cuve au moyen de chevilles en bois et elles sont munies sur leur face inférieure d'un certain nombre d'entailles de 2 cm. de hauteur et 7,6 cm. de largeur, qui permettent l'écoulement de la solution filtrée. Sur la face supérieure des pièces de bois dont il vient d'être question sont placées des bandes également en bois mesurant au carré 2,54 cm. et qui sont éloignées l'une de l'autre de 2,54 cm. Après que l'on a disposé sur la première une seconde couche de ces bandes, posées transversalement, on a entre les bandes de bois des ouvertures de 2,54 cm. au carré. Les deux couches de ces bandes ne vont pas jusqu'aux parois de la cuve, mais elles laissent libre entre leurs extrémités et les douelles de la cuve un espace annulaire de 3,8 cm. de largeur, qui est rempli en partie de morceaux de bois recourbés. Sur ce faux-fond à claire-voie formé par les bandes de bois est placé le filtre proprement dit, lequel se compose d'une natte en fibres de noix de coco et de menus branchages. Sur le filtre on place, comme sur la couche inférieure (reposant sur le fond de la cuve), des bandes de bois de 2,64×7,62 cm. qui ont pour but de préserver le filtre contre toute atteinte lors de l'enlèvement des résidus de la lixiviation. Devant chaque cuve se trouve un système de tubes *r*, au moyen duquel la solution filtrée est conduite aux cuves de clarification *b*, qui servent en même temps de réservoirs pour les solutions d'or. La cuve *b* reçoit les solutions concentrées (la lessive riche), tandis que dans l'autre cuve on envoie les solutions faibles (la lessive pauvre). Les tubes *r*, mesurant 3,2 cm. de diamètre, servent tantôt pour la lessive riche, tantôt pour la lessive pauvre. Les cuves collectrices *b* sont construites comme les cuves de lixiviation; seulement, elles sont plus petites et elles n'ont ni filtre ni ouverture de déchargement. Leur diamètre est égal à 4,88 m., tandis que celui des cuves de lixiviation s'élève à 6,10 m. Pour remplir les cuves de lixiviation avec le minerai à lessiver, on se sert d'une gouttière établie

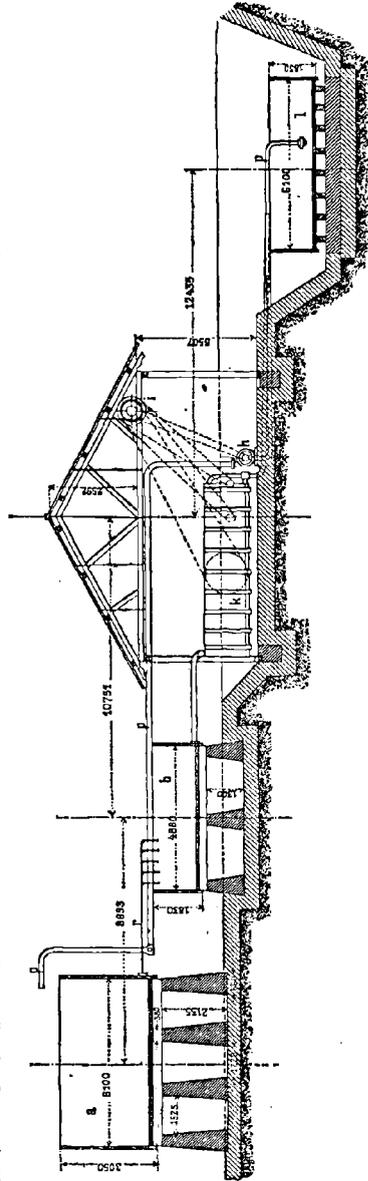


Fig. 279. — Coupe verticale d'une usine pour l'extraction de l'or d'après le procédé Siemens-Halske.

au-dessus d'elles. D'un des côtés de la batterie, les wagons pleins sont montés sur une voie en pente, et après qu'ils ont été vidés ils descendent de l'autre côté. Chaque cuve à lixiviation contient 135 tonnes de minerai. L'extraction des résidus de la lixiviation a lieu en général par une ouverture ménagée dans le fond de la cuve, qui est fermée extérieurement comme le trou d'homme des chaudières à vapeur. Si les résidus doivent être entraînés au moyen d'eau, l'ouverture de vidange se trouve dans la paroi verticale de la cuve. Des cuves collectrices, la lessive aurifère se rend, par des tuyaux de 7,6 cm. de diamètre, aux baigns d'électrolyse *k*.

La lessive riche est exposée à l'action du courant électrique dans les deux cellules de précipitation supérieures, la lessive pauvre dans les deux inférieures. Chaque cellule a 6,379 m. de long. et 2,605 m. de large. De la dynamo, le courant est amené aux électrodes à l'aide d'un fil de cuivre. Les anodes sont des plaques de fer de 2,135 m. de longueur, 0,915 m. de largeur et 2,3 mm. d'épaisseur. Elles reposent sur des bandes de bois, qui sont fixées sur le fond des cuves, et en outre elles sont maintenues verticalement au moyen de liteaux en bois adaptés latéralement sur les parois. Afin que la lessive circule régulièrement à travers les cellules de précipitation, quelques anodes sont posées directement sur le fond, tandis que d'autres sont soulevées à 2,6 cm. au-dessus du niveau de la lessive; il est ainsi formé un certain nombre de compartiments, que la lessive est obligée de traverser en serpentant. Afin d'empêcher les courts-circuits, les anodes sont recouvertes de toile à voile. Les cathodes, formées de lames de plomb, sont tendues entre deux fils de fer et fixées dans un cadre en bois léger, que l'on suspend ensuite entre les anodes. La lessive désaurifiée se rend des cellules de précipitation aux cuves collectrices par des tubes de 7,6 cm. de diamètre. Ces cuves sont aussi grandes que la cuve de lixiviation et sont construites de la même manière, mais naturellement elles n'ont ni filtre, ni ouverture de vidange. De ces deux cuves les solutions de cyanure sont envoyées par des tubes de 7,6 cm. de diamètre, à l'aide de la pompe centrifuge *h*, aux différentes cuves de la batterie. Le mouvement est communiqué à la pompe centrifuge et à la dynamo par l'arbre de transmission *i*.

Comme les *résidus de l'amalgamation (tailings)* contiennent des substances organiques et des sels acides et décomposent le cyanure de potassium, il est nécessaires de traiter ces *tailings*, avant la lixiviation, par des alcalis caustiques. La quantité de ces derniers doit être déterminée par un essai préliminaire. Si l'on emploie la chaux dans ce but, il faut éviter d'en ajouter un excès, parce que cela pourrait également occasionner une plus grande consommation de cyanure de potassium. Le liquide alcalin employé pour la lixiviation consiste généralement en une solution très faible de cyanure de potassium, additionnée de la quantité nécessaire de soude caustique. La quantité de la solution alcaline de cyanure s'élève à 10 tonnes par cuve. On commence la lixiviation avec la solution forte de cyanure de potassium, qui contient 0,05 à 0,80 p. 100 de ce sel. La quantité de solution forte que l'on emploie pour la cyanuration est toujours égale à un tiers au moins du poids des *tailings*. On prend dans ce cas, pour une cuve contenant 135 tonnes, 70 tonnes de solution forte. Toutes les 1 à 5 heures, on envoie sur les *tailings*, à l'aide de la pompe, 5 tonnes de solution; la lixiviation a donc lieu d'après la méthode dite par déplacement. Après la solution forte, on envoie sur les *tailings* la solution faible, dont la quantité employée s'élève en totalité à 21 tonnes. Cette solution ne con-

tient que 0,01 p. 100 de cyanure et elle ne sert pour ainsi dire qu'à déplacer la solution forte, qui contient la majeure partie de l'or. Les tailings sont finalement lavés avec de l'eau, dont la quantité employée doit être au moins égale à 70 p. 100 de celle du minerai.

Après l'électrolyse de la solution de cyanure d'or et de potassium résultant de la lixiviation, on enlève les cadres avec les cathodes en plomb et on remplace les cathodes par de nouvelles lames de plomb. Le nettoyage des cellules n'est nécessaire qu'au bout d'un long temps. Les lames de plomb employées comme cathodes contiennent 2 à 12 p. 100 d'or; elles sont fondues et moulées en barres, après quoi l'or est extrait du plomb par coupellation. Le dépôt de l'or sur la plaque de plomb pendant l'électrolyse a lieu sous la forme d'un enduit jaune brillant. La consommation de plomb s'élève par mois à 340 kg., ce qui, avec le prix du plomb dans l'Afrique du Sud, exige une dépense de 1,5 denier par tonne de tailings. En soumettant à une fusion réductrice les produits de la coupellation, on peut récupérer la majeure partie du plomb. ANDRÉOLI (1898) recommande des anodes en peroxyde de plomb et des cathodes en fer.

COWPER-COLES (1898) propose de chauffer la solution à 40° et l'emploi de *cathodes en aluminium*. Lors de l'introduction des cathodes dans les bains, il est convenable, afin de précipiter rapidement une couche d'or, d'élever un peu la tension et la densité du courant. Ainsi d'une solution qui contenait 3,2 gr. d'or et 22,71 gr. de cyanure de potassium dans 4,54 l., on a pu précipiter, en 3 heures 1/2, 2,7 gr. ou 84,7 p. 100 d'or avec une intensité de courant moyenne de 2,51 ampères, une densité de courant de 5,02 ampères pour 9,3 dm² et une tension moyenne de 4,63 volts. CROASDALE (1897) propose d'employer comme électrodes positives des plaques de zinc amalgamées.

[Les différentes méthodes d'extraction de l'or dont il vient d'être question ne sont que rarement employées isolément; elles sont le plus souvent appliquées successivement sur le même minerai, de façon à l'épuiser aussi complètement que possible. C'est ainsi que l'on procède au Transvaal, par exemple :

Les minerais concassés sont d'abord broyés dans des brocards, amalgamés dans ces appareils et, en sortant de ceux-ci, sur des plaques de cuivre frottées de mercure; l'amalgame d'or ainsi obtenu est d'abord purifié avec addition de mercure dans de petites chaudières appelées *clean-up-pans*; il est ensuite filtré dans des sacs en toile, afin d'éliminer le mercure en excès, et enfin soumis à la distillation dans des cornues. Les résidus de l'amalgamation passent ensuite dans des appareils de classement (*frue vanners, tables à secousses, spitzkasten*, etc.), qui les divisent en *concentrés* (pyrites aurifères), *tailings* (sables à gros grains) et *slimes* (matières en poudre fine, schlamms, boues). L'or des concentrés est extrait généralement par chloruration, et celui des tailings et des slimes par cyanuration (procédés MAC ARTHUR-FORREST et SIEMENS HALSKE). La figure 280 représente, sous une forme schématique, la succession de ces différents traitements.]

Séparation de l'or des alliages ou affinage. — L'or obtenu par les méthodes précédentes contient de petites quantités d'autres métaux et toujours de l'argent. Il peut être séparé de ces métaux étrangers par les méthodes suivantes :

Affinage par le sulfure d'antimoine. — Dans un creuset de graphite, on chauffe jusqu'à la fusion l'alliage d'or, qui contient au moins 60 p. 100 du métal

précieux, puis on ajoute du sulfure d'antimoine en poudre (dans la proportion de 2 parties pour 1 d'alliage). On coule la masse fondue dans une lingotière en fonte, et après le refroidissement on trouve la masse séparée en deux couches : l'inférieure est l'or antimoné (le *régule*), et la supérieure, le *plagma*, qui se compose de sulfure d'argent, de sulfure de cuivre et de sulfure d'antimoine. Pour séparer de l'antimoine l'or contenu dans le régule, on chauffe celui-ci dans un moufle ou sous le vent de la tuyère; l'antimoine est éliminé sous forme de fumées, et l'on fond l'or qui reste avec du borax, du salpêtre et de la poudre de verre.

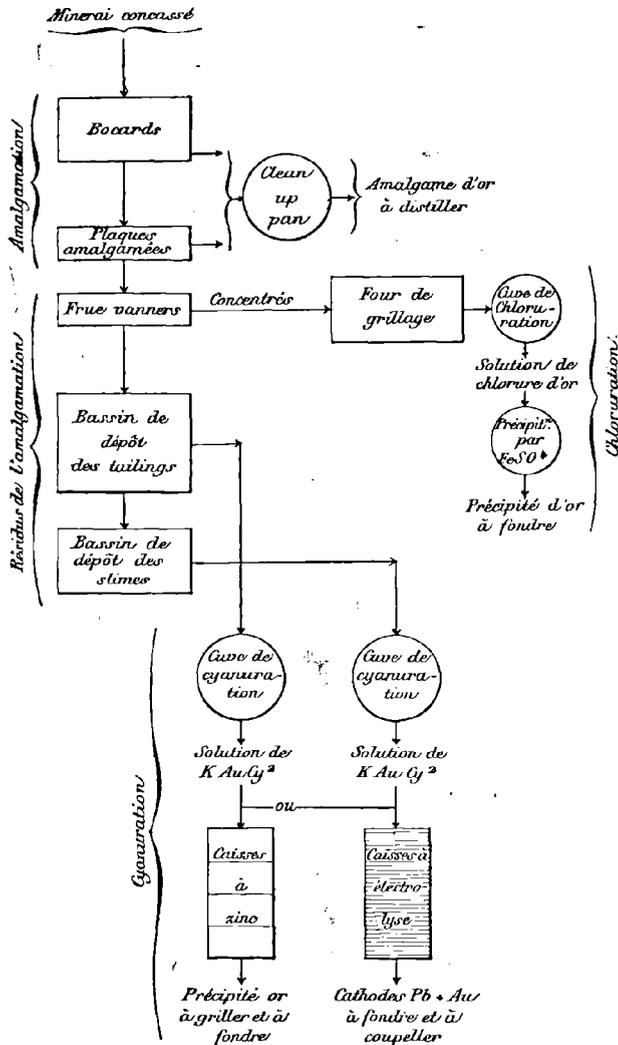


Fig. 280. — Extraction de l'or par amalgamation, chloruration et cyanuration (représentation schématique).

tenait de grandes quantités d'or, il se sépare maintenant un argent aurifère riche, tandis qu'il ne reste qu'une très petite quantité d'or dans le plagma.

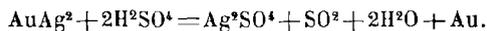
Affinage par le chlore ou par cémentation. — On dispose dans un creuset par couches alternatives avec de la poudre cémentatoire (qui se compose de 4 parties de poudre de briques, 1 partie de sel marin et 1 partie de sulfate de fer calciné)

l'alliage aurifère réduit en grains fins ou en feuilles minces et on expose le tout pendant plusieurs heures à une température que l'on élève graduellement. Par l'action du sulfate de fer sur le sel marin, il se dégage du chlore qui transforme l'argent en chlorure, mais n'attaque pas l'or. Le chlorure d'argent est absorbé par la poudre de briques. Après le refroidissement, on fait bouillir la masse avec de l'eau, afin d'isoler les grains et les lames d'or.

MULLER (de Sydney) a imaginé en 1869 une excellente méthode de séparation de l'or, basée sur la propriété que possède le gaz chlore de ne pas agir sur l'or à une haute température, mais de transformer en chlorures l'argent, le cuivre et d'autres métaux; cette méthode est employée aux monnaies de Sydney, de Philadelphie et de Londres. A l'aide d'un tube de verre étroit, on dirige un courant de gaz chlore dans le métal fondu : le chlore se combine avec l'argent contenu dans l'alliage en donnant naissance à du chlorure d'argent, qui se rend à la surface de l'or fondu, tandis que ce dernier, complètement désargenté, reste au-dessous de la couche de chlorure d'argent.

Affinage par voie humide ou par inquantation. — Cette méthode est désignée par cette dernière dénomination parce que autrefois on admettait que, lorsqu'on voulait effectuer la séparation de l'or d'avec l'argent par voie humide, la richesse en argent devait être trois fois plus grande que la richesse en or. On fond l'alliage avec la quantité d'argent nécessaire, on granule le mélange métallique, et dans un vase de platine, on l'arrose avec de l'acide azotique d'une densité de 1,320, complètement exempt de chlore. L'argent se dissout, tandis que l'or reste. L'or est fondu dans un creuset avec du borax et du salpêtre. On précipite l'argent de la dissolution par le sel marin et on réduit le chlorure d'argent.

Affinage par l'acide sulfurique. — Cette méthode se recommande de préférence à l'inquantation par l'acide azotique, parce qu'elle est plus simple et moins coûteuse. Elle donne les résultats les plus avantageux avec un alliage qui sur 16 parties contient au maximum 4 parties d'or et au minimum 3 parties, le reste étant formé par de l'argent et du cuivre. L'acide sulfurique employé pour la séparation doit avoir un poids spécifique de 1,848. Dans le vase où l'on doit effectuer l'opération, on arrose l'alliage avec l'acide sulfurique et l'on chauffe jusqu'à ce que la dissolution soit complète, c'est-à-dire environ douze heures :



Lorsque tout l'argent et tout le cuivre ont été transformés en sulfates, on verse la solution dans une chaudière en plomb; le sulfate d'argent, qui dans ce vase s'est solidifié sous forme d'une bouillie cristalline, est enlevé avec une bêche de fer et introduit dans une autre chaudière en plomb remplie d'eau bouillante. Dans ce vase, l'argent est précipité avec des lames de cuivre. L'argent se dépose sous forme d'une masse blanchâtre grenue, comme spongieuse — appelée *chaux d'argent* par les ouvriers — qu'on lave complètement à l'eau chaude et qui, après avoir été comprimée à la presse hydraulique, est fondue dans des creusets et coulée en lingots. La solution de sulfate de cuivre qui reste après la précipitation de l'argent est traitée pour vitriol bleu, après la neutralisation de l'acide sulfurique libre par l'oxyde de cuivre. L'or non dissous est débarrassé par ébullition avec du carbonate de sodium et à l'aide d'un traitement par l'acide azotique, de l'oxyde de fer, du sulfure de

cuivre et du sulfate de plomb qui s'y trouvent mélangés; il est ensuite desséché, puis fondu avec un peu de salpêtre et coulé en lingots. — L'emploi de cette méthode de séparation a rendu possible l'affinage de l'argent cuprifère renfermant $1/10-1/12$ pour 100 d'or, qui compose toutes les anciennes monnaies d'argent ¹.

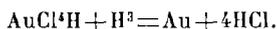
D'après le procédé proposé par Gutzkow (1882), on traite à la monnaie de San-Francisco : 1° l'or en barres de Californie, qui est préparé de façon à renfermer 2 parties d'or et 3 parties d'argent et ensuite granulé; 2° l'argent en barres de Comstock, avec 2 à 10 pour 100 d'or, qui est dissous directement sans granulation; et 3° l'argent sous forme de briquettes avec une grande teneur en cuivre, provenant de l'amalgamation des déchets et des mines de l'État de Nevada, lequel est fondu avec une quantité d'argent fin suffisante pour abaisser la teneur en cuivre à 12-8 pour 100. Pour dissoudre les alliages, on emploie des chaudières en fonte de 66 cm. de diamètre et 45 cm. de profondeur, dont la fonte contient 2 à 4 pour 100 de phosphore, de façon à offrir une plus grande résistance à l'acide; elles peuvent contenir une charge de 100 à 150 kg., qui est introduite par une ouverture ménagée dans le chapiteau et que l'on peut fermer à l'aide d'un couvercle. L'acide sulfurique à 66° versé dans la chaudière est chauffé à l'ébullition et l'alliage y est ensuite introduit. La solution bouillante surnageant l'or non dissous est ensuite décantée à l'aide d'un tube en fer dans un réservoir en fonte profond, contenant de l'acide sulfurique à 58° Baumé chauffé à 110°, dont 1 m³ est nécessaire par 200 kg. d'alliage traité et que l'on obtient comme eau-mère de la cristallisation du sulfate d'argent. Sur les cristaux de sulfate d'argent, on fait arriver une solution bouillante saturée et neutre de sulfate de protoxyde de fer; cette liqueur dissout d'abord du sulfate de cuivre, puis réduit le sulfate d'argent, absorbe l'acide libre et s'écoule sous forme d'un liquide d'abord bleu, ensuite brun, jusqu'à ce qu'une coloration verte indique la fin de la réduction. Le liquide cuprifère bleu est recueilli séparément du liquide brun; ce dernier contient encore en dissolution environ 2,5 pour 100 d'argent. La réduction est terminée en trois ou quatre heures. La solution de peroxyde de fer est transformée en sel de protoxyde au moyen de déchets de fer.

[SUIVANT H. DEBRAY et H. ROESSLER (1876), l'argent obtenu au moyen du procédé d'affinage par l'acide sulfurique contient souvent une certaine proportion de sélénium, qui communique aux alliages dans lesquels on fait entrer cet argent des propriétés fâcheuses (ils sont aigres et bulleux, difficiles à travailler, et leur surface est recouverte de points grisâtres, que le polissage fait disparaître difficilement et qui reparaissent toujours sous la dorure). Le sélénium provient surtout de l'acide sulfurique employé pour l'affinage. Il est donc important de ne faire usage que d'acide sulfurique exempt de sélénium et, dans tous les cas, comme ce dernier corps est facilement oxydable, on peut l'éliminer en fondant l'argent dans une atmosphère oxydante ou en présence de nitrate de potassium ou de sodium.]

Procédé électrolytique de l'affinerie de l'Allemagne du Nord. — D'après WOHLWILL (1898), les solutions de chlorure d'or, qui contiennent en outre de l'acide chlorhydrique ou un chlorure alcalin, conviennent tout particulièrement pour ce procédé. S'il n'en est pas ainsi, de l'or est bien séparé, mais l'anode or n'entre pas en dissolution, et dégage du chlore. Ce phénomène tient à ce que l'or ne se dissout

1. [C'est ainsi que l'on a séparé l'or contenu dans les vieux écus de 3 et de 6 livres, et dans les plus anciennes pièces de 5 francs.]

que dans le cas où existent les conditions de la formation de combinaisons complexes AuCl^4H , AuCl^4K , etc., dans lesquelles l'or se trouve sous forme d'anion complexe AuCl^4 . Avec une intensité ou une densité de courant plus grandes, il faut plus d'acide chlorhydrique pour empêcher le dégagement de chlore non utilisé; à une plus haute température, par exemple à 60-70°, il n'est pas besoin d'ajouter autant d'acide chlorhydrique qu'à une température plus basse. La séparation de l'or a lieu à la cathode d'après l'équation :



On peut, d'après ce procédé, traiter en 15 heures une plaque d'or du poids de 4 kg. et de 4 mm. d'épaisseur au moyen d'un courant de 308 ampères (densité de courant environ 1000 ampères par m²). Parmi les métaux étrangers, le platine et le palladium se concentrent dans la dissolution, parce qu'ils ne sont pas précipités à la faible tension de 1 volt, et ils peuvent être ainsi récupérés. Les autres métaux du platine, ainsi que l'argent, ce dernier sous forme de chlorure, passent dans le schlamm des anodes. Dans ce dernier passent en outre de grandes quantités d'or, 10 p. 100 et plus de la quantité de l'or précipité. Pour expliquer ce fait, on admet qu'à l'anode une partie de l'or entre aussi en dissolution sous forme de protochlorure, qui est immédiatement décomposé en perchlorure d'or et or neutre électriquement. Du protochlorure d'or non décomposé entre aussi en dissolution, et d'après le même processus il se sépare en même temps que l'autre or à la cathode; c'est pour cela que la quantité du précipité d'or est plus grande que ce qui correspond à la loi de FARADAY.

D'après les brevets de l'Affinerie (1897), la dissolution de la matière brute et la précipitation de l'or pur ont lieu en une seule opération, absolument comme cela se passe dans le raffinage électrolytique du cuivre et de l'argent. Pour cela, il est nécessaire que, lors de la décomposition de la solution d'or servant d'électrolyte, par le courant électrique, qu'à mesure que de l'or pur est précipité à la cathode, de l'or soit introduit dans la dissolution dans la même proportion par l'ion séparé à l'anode, et conséquemment, la précipitation d'or pur étant continue, que la teneur en or de la solution reste à peu près la même. Il faut donc, pendant la durée de l'action du courant électrique, si l'on se sert comme électrolyte d'une solution de *perchlorure d'or*, que du chlore ne soit pas mis en liberté à l'état gazeux, parce qu'une quantité d'or correspondant à la quantité de chlore séparée resterait indissoute. Mais maintenant un procédé d'électrolyse de l'or, qui puisse convenir pour remplacer le procédé chimique usuel, exige l'emploi de densités de courant très élevées, parce que ce n'est qu'avec de pareilles densités qu'on peut arriver à récupérer l'or avec une rapidité suffisante. Si maintenant, d'après cela, on essaie dans une solution de perchlorure d'or, avec une densité de courant élevée, de produire la dissolution électrochimique d'anodes en or pur ou impur, on trouve qu'il existe une très grande différence avec la manière dont se comportent le cuivre et l'argent dans les procédés analogues qui sont en usage pour le raffinage électrolytique de ces métaux. Tandis qu'ici il est à peu près indifférent, pour le transport continu des éléments des anodes dans la dissolution, que celle-ci soit neutre, légèrement ou fortement acide, concentrée ou modérément étendue, qu'elle soit froide ou chaude, ces différences lors de la dissolution électrochimique de l'or ont une influence

décisive, surtout avec les hautes densités de courant dont il est question. Si l'on décompose une solution neutre de perchlorure d'or pur entre des électrodes en or, le chlore séparé à l'anode, même avec de très faibles densités de courant (densités au-dessous de 10 ampères par m²), se dégage sans agir sur le métal, et en élevant la température on ne changera rien à cette façon dont se comporte le chlore.

Le même phénomène s'observe avec des densités de courant un peu plus hautes, mais toujours bien inférieures à 100 ampères par m², si l'on emploie comme électrolyte une solution faiblement acide, comme celle que l'on obtient en évaporant une solution d'or dans l'eau régale. D'autres recherches ont montré que la séparation de chlore gazeiforme peut être réduite et même complètement supprimée par l'addition à l'électrolyte d'acide chlorhydrique en excès. On a observé qu'à une température déterminée, un maximum de densité de courant correspond à une certaine teneur en acide, densité à laquelle la totalité du chlore séparé se combine avec le métal des anodes, et que ce maximum de densité de courant et de la quantité de chlore devant entrer en combinaison augmente avec la teneur de la solution en acide chlorhydrique. On peut précisément produire un nouvel accroissement très considérable de ce maximum, avec une teneur en acide donnée, en élevant la température. Si, d'après cela, avec une température et une teneur en acide déterminées, on élève la densité du courant au-dessus du maximum correspondant, l'accroissement de la séparation de chlore gazeiforme avec la densité de courant qui en résulte peut être complètement empêchée aussi bien par augmentation de la teneur en acide que par élévation de la température dans certaines limites. Ces expériences ont montré qu'on peut encore de cette manière, en réunissant l'action de l'excès d'acidité et d'une haute température, même dans des solutions de perchlorure d'or relativement faibles, obtenir la dissolution ininterrompue de l'or des anodes avec des densités de courant de 100 ampères par m² et au-dessus. On peut donc recommander l'affinage de l'or par voie électrolytique en employant comme électrolyte une solution chaude de perchlorure d'or, mélangée avec de l'acide chlorhydrique en excès.

On se trouve dans de bonnes conditions en maintenant la température à 60-70°, en donnant à la solution une teneur en or de 25 à 30 gr. par litre et ajoutant par litre de solution une quantité d'acide chlorhydrique libre (acide fumant à 1,19 de densité) égale à 20-30 cm³ environ, suivant la densité de courant employée. Comme dans le cours du travail, la teneur en acide chlorhydrique peut varier par suite de l'évaporation ou d'autres causes, on ne doit pas oublier que, la température étant maintenue au degré convenable, une quantité trop faible d'acide chlorhydrique libre se fait remarquer par le dégagement de chlore sous forme gazeuse, que par conséquent, si une odeur se fait sentir, il faut ajouter à la solution de l'acide chlorhydrique jusqu'à disparition de cette odeur, mais après s'être assuré que la température ne s'est pas beaucoup abaissée. Si l'on admet, pour expliquer cette observation, que le processus secondaire, sous l'influence duquel ont lieu l'élimination de chlore libre et par suite le transport continu des éléments des anodes dans la dissolution, consiste dans la formation d'une combinaison $AuCl^3 + nHCl$, il en résulte que le liquide, dans le voisinage immédiat des anodes, doit contenir d'autant plus d'acide chlorhydrique libre que la densité de courant est plus grande et que conséquemment la quantité de chlore qui entre en combinaison pour l'unité de surface des anodes est elle-même plus grande, que par suite, avec un courant constant, plus

les anodes diminuent dans le cours du travail ou, avec une surface constante, plus l'intensité du courant augmente.

Si la température est à un degré convenable et la teneur en acide suffisante, il passe dans la dissolution, sous l'influence du courant électrique, avec l'or, la plupart de ses impuretés, y compris la totalité du *platine* et du *palladium*; la majeure partie de l'*iridium* et des autres *métaux du platine* reste indissoute à l'état métallique; avec ces corps, l'*argent* est séparé à l'état solide sous forme de chlorure: une partie du plomb est également séparée à l'état de chlorure, dès que la solution est entièrement ou à peu près saturée de ce dernier; il en est de même pour le bismuth qui se sépare à l'état d'oxychlorure, si la teneur en acide chlorhydrique du liquide est insuffisante pour le maintenir en dissolution. Au schlamm ainsi formé se trouve toujours mélangée, abstraction faite de particules d'anodes inaltérées, une assez grande quantité (environ 10 p. 100 du poids des anodes) d'or extrêmement divisé. La présence d'or dans le schlamm est due à ce qu'une partie de l'or des anodes n'est pas tout d'abord transformée en perchlore, mais en protochlorure (AuCl), et ce dernier aussitôt après sa formation est partiellement décomposé en perchlore d'or et or finement divisé.

Pendant que de cette manière une partie des éléments des anodes passe dans la dissolution et qu'une autre partie passe dans le schlamm se rassemblant au fond du liquide, il ne se précipite que de l'or pur à la cathode, même à mesure que la solution devient de plus en plus impure et avec des densités de courant allant jusqu'au delà de 500 ampères par m². L'or précipité est donc toujours en majeure partie remplacé dans la dissolution par de l'or dissous à l'anode, l'autre partie l'étant par des quantités équivalentes d'autres métaux, et de même une séparation d'or à la cathode correspond au passage de l'argent, du plomb et du bismuth à l'état de chlorures solides; sous l'influence du travail du courant il se produit donc un appauvrissement continu de la solution en or, auquel il faut remédier en ajoutant régulièrement du perchlore d'or. L'accroissement de la teneur de la solution en éléments étrangers, qui se produit en même temps, est, si l'on a soin de maintenir comme il vient d'être dit la teneur en or nécessaire, sans influence sur la pureté de l'or, même avec un grand excès de ces éléments.

Propriétés de l'or. — La couleur de l'or est jaune, mais des quantités extrêmement petites d'autres métaux peuvent la modifier. Par le polissage, l'or acquiert un vif éclat. Sa dureté n'est pas beaucoup plus grande que celle du plomb, mais c'est le plus malléable de tous les métaux; en outre, il possède une grande ténacité absolue, qui égale presque celle de l'argent. Son élasticité est peu considérable, aussi est-il peu sonore. Le poids spécifique de l'or varie de 19,25 à 19,55 lorsque le métal a été fondu, mais non étiré, et il peut même s'élever à 19,6 si l'or a été condensé par le travail. L'or fond à 1061-1072° et, lorsqu'il a été coulé dans le moule, il se rétracte fortement. L'or en fusion produit une lueur vert de mer. La propriété de l'or d'être inaltérable à l'air, au contact des gaz contenant de l'hydrogène sulfuré, de l'eau et de tous les acides, excepté l'eau régale, augmente considérablement la valeur de ce métal. L'or réduit en feuilles minces laisse passer la lumière avec une couleur tantôt bleue, tantôt verte, suivant qu'il est plus ou moins aminci.

Statistique. — La production de l'or dans le monde entier s'est élevée aux chiffres suivants dans les années 1895 et 1897 :

<i>Europe :</i>	1895	1897
Empire d'Allemagne.....	3 547 kg.	2 781 kg.
Autriche-Hongrie.....	2 753	3 278
France.....	362	327
Italie.....	280	275
Norvège.....	16	15
Russie.....	47 825	32 408
Suède.....	940	114
Turquie.....	12	12
Grande-Bretagne.....	205	42
<i>Amérique du Nord :</i>		
États-Unis.....	70 468	89 092
Canada.....	2 876	9 314
Terre-Neuve.....	—	93
Mexique.....	8 427	10 715
<i>Amérique Centrale :</i>	722	790
<i>Amérique du Sud :</i>		
Argentine.....	140	474
Bolivie.....	98	98
Bésil.....	3 359	2 200
Chili.....	2 118	2 118
Colombie.....	4 890	5 869
Équateur.....	118	200
Guyane anglaise.....	3 824	3 157
— hollandaise.....	878	1 026
— française.....	2 807	1 862
Pérou.....	176	180
Uruguay.....	213	214
Vénézuéla.....	1 281	1 225
<i>Asie :</i>		
Chine.....	6 998	9 993
Indes anglaises.....	6 786	10 983
Japon.....	653	1 073
Corée.....	310	1 086
Péninsule malaise.....	622	778
Bornéo.....	78	150
<i>Afrique :</i>		
Witwatersrand.....	52 340	78 112
Autres contrées du Transvaal.....	6 415	7 230
Côte ouest.....	996	755
Madagascar.....	603	602
<i>Australie :</i>		
Sept colonies.....	64 356	80 399
	307 958 kg.	359 040 kg.

Alliages de l'or. — L'or fin ne peut pas, à cause de sa mollesse, être travaillé; il n'est employé que pour fabriquer les feuilles d'or et pour peindre et décorer le verre ou la porcelaine. L'or destiné à être travaillé est toujours allié avec du cuivre ou avec de l'argent; un tel mélange est beaucoup plus dur que l'or fin. On distingue l'alliage de l'or avec l'argent, l'alliage de l'or avec le cuivre et l'alliage de l'or avec le cuivre et l'argent. Ces différents alliages sont employés à la fabrication des monnaies, d'ustensiles, de bijoux, etc.; leur titre est fixé par la loi. En France, où l'or

fin est, comme l'argent fin, désigné par la fraction 1000/1000, le denier fin des alliages est indiqué en millièmes.

[*Alliages monétaires (or et cuivre)*. — En France et dans les pays qui ont adhéré à la convention monétaire du 23 décembre 1865 (voy. p. 397), la monnaie d'or est au titre 900/1000. D'après cette convention, les conditions de poids, de titre et de tolérance sont fixées ainsi qu'il suit :

	Poids droit.	Tolérance.	Titre droit.	Tolérance.
Pièces de 100 fr.	32 gr. 25806	} 1 millième	} 900 millièmes	} 2 millièmes.
— 50 fr.	16 gr. 12903			
— 20 fr.	6 gr. 45161			
— 10 fr.	3 gr. 22500	} 2 millièmes		

En Allemagne, le titre de la monnaie d'or est également de 900/1000, et l'on frappe, depuis l'adoption du *mark* comme unité monétaire (lois des 4 décembre 1871 et 9 juillet 1873), des pièces de 20, 10 et 5 marks (1 mark = 1 fr. 25). — En Autriche-Hongrie, le titre des quadruples ducats (= 47 fr. 21) et des ducats (= 11 fr. 80) est de 986/1000; celui des pièces de 20 et de 10 couronnes (= 21 et 10 fr. 50) est de 900/1000. — En Angleterre et au Brésil, le titre légal de la monnaie d'or est de 916,66/1000. — Aux États-Unis, au Pérou, au Chili et en Russie, toutes les monnaies d'or sont au titre légal de 900/1000.

Alliages pour ustensiles, bijoux, etc. — Les alliages d'or employés pour la confection des objets d'orfèvrerie et de bijouterie, des médailles, etc., sont, comme les alliages d'argent qui servent aux mêmes usages, soumis à un titre légal et garanti par un poinçonnage. Ils présentent les titres suivants :

France et Belgique.	} Vaisselle et ustensiles	1..	920 millièmes	} 3/1000 de tolérance au-dessous.	
		2..	848 —		
		3..	750 —		
Belgique.	} Bijoux	750 —	} 2/1000 de tolérance au-dessous et au-dessus.	
		169 —		
Autriche.	} 1.....	767 millièmes	} —	
		2.....	546 —		
		3.....	226 —		
		Or pour petits ouvrages.....	275 —		
Angleterre.....			917 —		
Prusse.	} 1.....	750 —	} —	
		2.....	583 —		
		3.....	333 —		
Soudures	} Pour objets à 750/1000.....		Or.	Argent	Cuivre.
			400	100	100
			500	—	100
Or dit de Nuremberg.....		55	55	100	

Les alliages d'or et d'argent sont plus fusibles que l'or. Ils sont plus durs et plus élastiques que l'or et l'argent. Ils sont connus sous les noms d'*or jaune* ou *or pâle*, d'*or vert*, d'*électrum*. L'or vert, qui est le plus employé, se compose de 700 d'or

et de 300 d'argent; l'électrum contient 800 d'or et 200 d'argent; l'or jaune, 788 d'or et 292 d'argent.

On emploie avec avantage pour la *fusion* des alliages de l'or et de l'argent le four de Booth (fig. 281 et 282), à l'aide duquel toute perte d'or et d'argent est évitée.

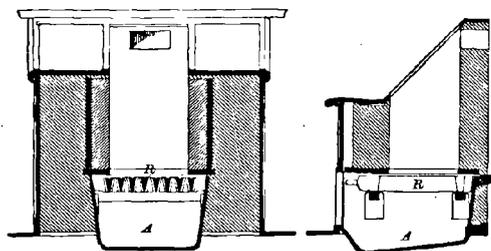


Fig. 281 et 282. — Four pour la fusion des alliages d'or et d'argent.

A cet effet, le four est fermé avec des plaques de fonte et muni d'un cendrier A, également en fonte. Pour retirer les métaux précieux qui adhèrent aux barreaux de la grille R, ceux-ci sont fondus de temps en temps et maintenus liquides pendant longtemps, de façon que l'argent et l'or se déposent au fond.

Mise en couleur de l'or. —

Tous les alliages d'or offrent, après qu'ils ont été polis, une couleur qui est différente de celle de l'or pur; ils paraissent blanc rougeâtre ou jaune pâle. Afin de communiquer à ces alliages la couleur jaune d'or éclatante du métal pur, on a l'habitude de les *mettre en couleur*, en les faisant bouillir dans un liquide (*couleur à bijoux*) composé de sel marin, de salpêtre et d'acide chlorhydrique. L'action de la couleur à bijoux repose sur la propriété qu'elle possède de dissoudre, à la faveur du chlore qui s'en dégage, une petite quantité de l'or de l'objet et de le déposer aussitôt à la surface de celui-ci sous forme d'une mince pellicule d'or pur. Au moyen d'une légère dorure galvanique, on peut obtenir le même effet qu'avec la mise en couleur.

Essai de l'or. — Pour déterminer le titre d'un alliage d'or, les orfèvres se servent de la pierre de touche et des touchaux; ils traitent les traits obtenus par l'eau régale étendue, et d'après l'action exercée par ce liquide sur les traces métalliques, ils jugent de la richesse de l'alliage en or. Cette méthode ne peut donner que des résultats approximatifs; en outre, il ne faut pas oublier que fréquemment la surface de l'alliage à essayer a été rendue plus riche en or par la mise en couleur, et que par conséquent, pour les bijoux notamment, la première trace laissée sur la pierre de touche n'est pas décisive. — Le mieux est de procéder à l'essai de l'or par la *coupellation*. Dans ce but, on fond un échantillon de l'alliage aurifère avec un poids triple, double ou égal d'argent, suivant sa couleur, et à peu près dix fois son poids de plomb, puis on soumet le tout à la coupellation, on aplatit le bouton argentifère, on fait digérer la lamelle obtenue dans l'acide azotique, on lave l'or qui reste, on le dessèche, on le calcine et on le pèse ¹.

Dorure. — La *dorure* peut être faite avec l'or en feuilles, à froid, par voie humide, au feu ou par l'électricité (dorure galvanique).

Avec l'or en feuilles (or battu), on dore le bois, la pierre, etc. Pour préparer l'or en feuilles employé dans ce but, on moule d'abord l'or fin sous forme de lingots, on réduit ceux-ci en plaques par le battage, puis en feuilles à l'aide du laminoir. Un lingot d'or d'une valeur de 237 francs donne une lame d'or de 16 m. de long et de 3 cm. de large, que l'on coupe en petits morceaux (*quartiers*) de 3 cm. de

1. Voy. G. BALLING, *Manuel de l'art de l'essayeur*, édit. française par L. GAUTIER, p. 418, Masson et C^{ie}, Paris.

long. Ces lamelles sont battues d'abord entre des feuilles de parchemin (*caucher*) et ensuite entre des feuilles de baudruche [couche extérieure du cæcum du bœuf] (*chaudret*). Lorsque les feuilles d'or sont achevées, on les place dans de petits cahiers de papier très lisse, qui est enduit avec un peu de terre bolaire ou de craie rouge, afin d'empêcher l'or d'y adhérer. Le déchet sert pour la préparation de l'*or en coquille* (or moulu, bronze d'or vrai, or des peintres). Les objets destinés à être dorés avec de l'or en feuilles sont d'abord enduits avec un mélange de blanc de plomb et de vernis, ou de colle et de craie et ensuite recouverts avec les feuilles d'or. Les objets de fer et d'acier, comme les lames de sabres, les canons de fusils, sont d'abord traités par l'acide azotique, puis chauffés jusqu'à ce qu'ils aient pris une teinte bleue, et enfin recouverts avec des feuilles d'or.

Pour *plaquer* le laiton (ou d'autres alliages) avec de l'or, on passe au laminoir la lame de laiton recouverte avec une feuille d'or. Les lames métalliques ainsi plaquées d'or servent principalement pour la confection des bijoux en doublé (voy. p. 418).

Pour *dorer à froid*, on dissout de l'or fin dans l'eau régale, on trempe dans cette dissolution d'or un chiffon de linge, on dessèche celui-ci et on le brûle. La cendre (*or en chiffons*) contient de l'or finement divisé et du charbon; à l'aide d'un bouchon trempé dans l'eau salée, on étend cette cendre sur la surface préalablement polie et décapée du cuivre, du laiton ou de l'argent à dorer. La *dorure par voie humide* (*dorure au trempé*) se pratique en plongeant les objets dans une solution étendue de chlorure d'or ou dans un mélange bouillant d'une solution de chlorure d'or étendue avec une solution de carbonate de sodium ou de potassium. Le fer et l'acier qui doivent être dorés de cette manière sont d'abord recouverts d'une couche de cuivre avec une solution de vitriol bleu. Le fer et l'acier peuvent aussi, par voie humide, être dorés de la manière suivante : on attaque d'abord les objets avec de l'acide azotique, puis on les enduit avec une solution de chlorure d'or dans l'éther, et on chauffe. Dans ces derniers temps, on a aussi recommandé comme bain pour la dorure par voie humide une solution de chlorure d'or dans le pyrophosphate de sodium. Les objets y seraient dorés presque instantanément.

La *dorure au feu* s'emploie spécialement pour les objets de bronze, de laiton et d'argent. Elle s'exécute de la même manière que l'argenture au feu : on dépose sur la surface à dorer, à l'aide d'une solution de mercure dans l'acide azotique, un amalgame d'or, puis on chauffe afin de vaporiser le mercure, et l'or reste sur l'objet sous forme d'une couche mince. L'amalgame d'or employé pour cette dorure se compose de 1 partie d'or et de 2 parties de mercure. On communique à la dorure l'*aspect brillant* par le polissage ou bien on lui *donne le mat*. Pour donner le mat, on chauffe l'objet avec un mélange de salpêtre, d'alun et de sel marin en fusion, et immédiatement après on le plonge dans l'eau froide. On peut aussi donner le mat par places; pour cela, on recouvre (on *réserve*) les parties, qui plus tard devront être polies, avec un mélange de craie, de sucre et de gomme, et l'on donne le mat sur les parties non couvertes. L'opération de la mise au mat est basée sur ce fait qu'il se dégage du mélange salin en fusion du gaz chlore, lequel attaque l'or en lui donnant l'aspect mat. Si la dorure doit avoir la coloration rougeâtre de l'alliage de l'or avec le cuivre, on plonge le bronze, après la volatilisation du mercure, dans de la *cire à dorer* en fusion (mélange de cire, de terre bolaire, de vert-de-gris et d'alun), et l'on enlève la cire en chauffant au-dessus d'un feu de charbon; l'oxyde de cuivre du vert-de-

gris est réduit à l'état de cuivre qui se combine avec l'or pour former l'alliage rouge. L'acier et le fer sont d'abord recouverts de cuivre. Pour la *dorure galvanique*, on se sert généralement d'une solution de perchlorure d'or dans le cyanure de potassium (voy. p. 344).

Le *doublé* (introduit pour la première fois dans le commerce par le fabricant parisien *Tallois*) s'obtient en transformant en feuilles par le laminage des lames de cuivre, de laiton ou de tombac plaquées d'or, ou en les étirant en fils. On fabrique avec le doublé des anneaux de chaînes, des broches, des pendants d'oreilles, etc.

PLATINE (ET IRIDIUM)

État naturel ¹. — Le platine ne se rencontre qu'à l'état natif, surtout dans l'Oural; on le trouve aussi dans l'Amérique du Sud (Colombie, Pérou), mais en quantité beaucoup moindre. Dans ces derniers temps, on a aussi trouvé du platine natif parmi l'or d'alluvion, en Californie, dans les montagnes de l'Oregon, au Brésil, à Haïti, en Australie et dans l'île de Bornéo, ainsi que dans le territoire norvégien de Roeraas et dans le sable du fleuve Ivalo, dans la Laponie septentrionale. Dans l'Oural, les *gisements primitifs du platine* sont dans les amas de serpentine, tandis que l'or se trouverait dans les chlorites schisteuses; comme ces deux roches se rencontrent ensemble, on trouve en même temps dans une même alluvion de métaux précieux aussi bien de l'or que du platine. C'est sur la croupe de l'Oural, qui renferme d'abondants amas de serpentine, que se trouvent les gisements de platine proprement dits. Ce métal est surtout abondant sur le versant est de l'Oural, dans quelques affluents de la Toura. Sur le versant ouest, on ne trouve relativement que peu de platine.

Les minerais qui se rencontrent dans le commerce sous les noms de *mine de platine*, platine natif, platine brut, sont des mélanges de platine avec du palladium, du rhodium, de l'iridium, de l'osmium, du ruthénium, du fer, du cuivre et du plomb, et ils renferment en outre ordinairement des grains d'osmiure d'iridium, d'or, de fer chromé, de fer oxydulé titané, de zircon et de quartz.

Différents chimistes analysant la mine de platine de l'Oural (*a*), de la Colombie (*b*), de Choco (*c*), de Bornéo (*d*) et de Californie (*e*) ont obtenu les résultats suivants :

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Platine.....	86,40	84,30	86,16	71,87	57,75
Rhodium.....	3,15	3,46	2,16	—	2,45
Iridium.....	—	1,46	1,09	7,92	3,10
Palladium.....	1,10	1,06	0,35	1,28	0,25
Osmium.....	—	1,03	0,97	0,48	0,01
Osmiure d'iridium....	1,14	—	1,91	8,43	27,65
Cuivre.....	0,45	0,74	0,40	0,43	0,20
Fer.....	8,32	8,31	8,03	8,40	7,70
Chaux.....	—	—	—		
Quartz.....	—	0,50	—		

1. Le platine a été découvert dans l'Amérique méridionale en 1735, dans le sable aurifère du fleuve Pinto, à Choco (Nouvelle-Grenade), par le mathématicien espagnol ANTONIO DE ULLOA; il fut considéré comme de l'argent jusqu'en 1752, époque à laquelle le directeur de la monnaie de Suède, SCHÆFFER, reconnut le platine comme un métal particulier. La présence du platine dans l'Oural est connue depuis 1819.

La production du platine s'élève annuellement aux chiffres suivants :

Amérique du Sud (Colombie, Brésil, Pérou).....	400	kg.
Bornéo.....	100	—
Oural.....	2 700 à 4 300	—

Extraction du platine. — Dans l'Oural, le lavage du sable platinifère, qui contient par tonne environ 4,3 gr. de platine, a lieu dans des gouttières ou sur des tables inclinées, par travail manuel ou à l'aide de machines; pour les minerais argileux, on se sert aussi de vases cylindriques munis d'agitateurs mus mécaniquement. On obtient des schlichs enrichis, qui sont finalement concentrés par travail manuel sur une table inclinée. Les schlichs concentrés sont d'abord traités par le mercure, afin d'en extraire l'or, et ils sont ensuite livrés au commerce sous le nom de platine brut. Ils contiennent 75 à 85 p. 100 de platine pur, ainsi que de la chromite, une petite quantité de fer allié au platine, de l'osmium et de l'iridium, dont la proportion peut aller jusqu'à 5 p. 100, et d'autres métaux de la série du platine, comme le palladium et le ruthénium. En Russie, le platine brut est traité par l'eau régale dans des capsules de porcelaine. La solution ainsi obtenue est évaporée à siccité, le résidu est repris par l'acide chlorhydrique; la nouvelle solution est également évaporée, le résidu est encore repris par l'acide chlorhydrique, la solution de nouveau évaporée, et ce traitement est continué jusqu'à ce qu'on obtienne une solution complètement exempte d'acide azotique. Cette dernière est alors filtrée, afin de la séparer du résidu formé de sable, de chromite, de différents métaux de la série du platine, etc. De la solution versée dans des vases en verre, on précipite le platine par le chlorure d'ammonium; le précipité de chlorure d'ammonium et de platine ainsi produit est lavé, desséché, calciné dans un moufle et l'éponge de platine obtenue est fondue dans un four de DEVILLE et DEBRAY (voy. plus loin).

D'après DESCORNIL et HESS, il faut, pour séparer le platine, fondre les minerais avec 2-4 fois leur poids de zinc, pulvériser et tamiser la masse homogène et cassante qui s'est produite, enlever avec l'acide sulfurique étendu le zinc et la plus grande partie du fer, traiter la masse qui reste d'abord avec de l'acide azotique pour éliminer le fer, le cuivre et le plomb, et ensuite avec de l'eau régale, qui dissout beaucoup mieux le résidu à cause de sa grande division, et, cela fait, on procède ensuite comme à l'ordinaire.

D'après le procédé de DEVILLE et DEBRAY, on fond la mine de platine avec son poids de galène et un peu de verre, et l'on obtient ainsi un régule, au-dessous duquel se trouve l'osmiure d'iridium, tandis qu'une scorie de plomb flotte à sa surface. Le régule platinifère est ensuite soumis à la coupellation; dans cette opération, tous les métaux se volatilisent ou pénètrent dans la sole du four, tandis que le platine qui reste est affiné par fusion dans un four en chaux; la chaux agit sur toutes les impuretés du platine comme le silicium, le fer, le cuivre, etc., et les transforme en combinaisons insolubles, qui pénètrent dans la masse poreuse des creusets. Le combustible est du gaz d'éclairage, que l'on brûle avec de l'oxygène; pour fondre 1 kg. de platine on a besoin de 100 litres d'oxygène et de 300 litres de gaz.

Le four en chaux de DEVILLE et DEBRAY se compose de deux parties : 1° une voûte A (fig. 283), formée d'un morceau de chaux cylindrique légèrement cintré inférieurement et percé de deux trous C et D; par C pénètre un chalumeau à gaz

séparés, où arrivent l'oxygène et le gaz d'éclairage destinés à chauffer la cavité intérieure du four, et par D, qui est muni d'un bouchon en chaux, on introduit le platine à fondre; la voûte porte, en outre, latéralement une rainure peu profonde; 2° une sole B, obtenue en pratiquant dans un autre morceau de chaux également

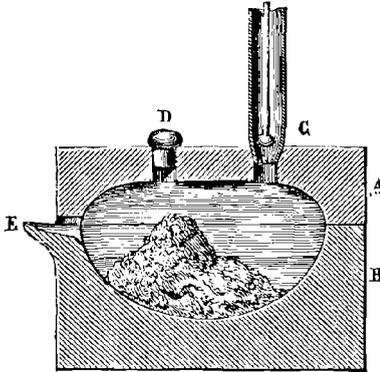


Fig. 283. — Four de Deville et Debray pour la fusion du platine.

cylindrique une cavité hémisphérique, et sur le bord de celle-ci on creuse une rainure comme celle de la voûte, de façon à avoir en E une ouverture pénétrant dans le four lorsque les deux pièces sont adaptées l'une sur l'autre; c'est par cette ouverture que s'échappent les produits de la combustion et que l'on coule le métal après sa fusion. Le four étant porté au rouge, on y projette peu à peu, par l'ouverture D, les fragments de platine qui entrent presque immédiatement en fusion. Le métal est coulé dans une lingotière en fer recouvert de plombagine, ou dans un moule en chaux.

MYLIUS et FOERSTER (1892) fondent le platine brut avec 10 parties de plomb; le régule est traité à chaud avec de l'acide azotique très dilué, jusqu'à ce qu'on ne remarque plus de dégagement gazeux. Il se forme une solution qui, avec 98,4 p. 100 du plomb employé, contient de petites quantités de platine, de rhodium et de fer, ainsi que tout le palladium et tout le cuivre. Il reste une poudre métallique lourde, que l'on filtre, lave et traite à chaud par l'eau régale étendue (2 vol. d'acide azotique, 8 vol. d'acide chlorhydrique concentré et 90 vol. d'eau). Après 5 à 7 heures d'attaque, l'eau régale a dissous complètement le reste du plomb, ainsi que le platine et le rhodium, tandis qu'il reste, sous forme de lamelles grises, un alliage qui renferme tout l'iridium et le ruthénium, ainsi qu'une partie du fer, si ce métal est en quantité notable. De la solution, le plomb est précipité par l'acide sulfurique et le platine est ensuite séparé à l'état de chlorure d'ammonium et de platine.

Propriétés et usages du platine. — Le *platine* est un métal très éclatant, presque blanc d'argent, mais tirant un peu sur le gris d'acier; il est malléable, ductile et si mou qu'il peut être coupé avec des ciseaux. Il peut être étiré en fils presque microscopiques; dans ce but, on recouvre un fil de platine avec de l'argent et on le passe à la filière; lorsque le fil a été étiré aussi fin que possible, on le traite par l'acide azotique, qui dissout l'argent, mais n'attaque pas le platine. Le poids spécifique du platine est égal à 21,5.

L'*éponge de platine* et le *noir de platine* ont la propriété d'accumuler dans leurs pores des quantités extrêmement considérables de gaz; c'est pour cela que l'hydrogène mis en contact avec ces corps se combine en formant de l'eau avec l'oxygène sous l'influence du platine. Mais cette combinaison s'effectue avec un développement de chaleur tellement grand, que le platine devient rouge et enflamme l'hydrogène qui continue à se dégager (briquet à hydrogène de DÖBEREINER). Le *noir de platine* est à un état de division extrême; il se présente sous forme d'une poudre noire, que l'en prépare en faisant bouillir du sulfate de platine avec du carbonate de sodium et

du sucre, ou en fondant du zinc avec du platine et traitant l'alliage avec de l'acide sulfurique étendu. Le noir de platine possède la propriété d'absorber l'oxygène à un degré encore plus élevé que la mousse de platine; il sert pour la préparation du vinaigre avec l'alcool, mais surtout pour celle de l'anhydride sulfurique (voy. Acide sulfurique).

Le *platine forgé* peut être travaillé par emboutissage ou par fusion et moulage. Il sert pour la confection d'un grand nombre d'appareils, qui ne sont pas attaqués par les hautes températures et la plupart des agents, mais qui néanmoins doivent être maniés avec les plus grandes précautions et notamment préservés du contact des alcalis caustiques, du salpêtre fondu, du chlore libre (eau régale), du soufre (sulfures alcalins), du phosphore, des métaux fondus et des oxydes métalliques facilement réductibles. Le platine pur étant trop mou pour la confection des creusets et autres ustensiles, on emploie à sa place du platine contenant de l'iridium. Le platine pour creusets d'HERÆUS, par exemple, contient :

Platine	96,90	Palladium	traces
Iridium.....	2,56	Ruthénium.....	0,02
Rhodium.....	0,20	Fer.....	0,20

On fait avec le platine des feuilles, des fils, des creusets, des cuillers, des pointes de chalumeau et de paratonnerre, des cornues, des pinces, des chaudières pour les affineries et les fabriques d'acide sulfurique; on se sert en outre du platine pour confectionner des éléments galvaniques, des bijoux, des lampes-forges, pour donner le lustre métallique à la porcelaine, à la faïence, au grès et au verre, pour garnir et doubler des vases en cuivre. Le platine, allié avec l'iridium (platine 90 et iridium 10) est maintenant employé pour la confection des étalons des poids et mesures. A partir de 1828, on a frappé en Russie des monnaies de platine de 3, 6 et 12 roubles; mais, en 1843, la fabrication de ces monnaies a été suspendue.

[**Iridium.** — Ce métal, dont on rencontre toujours des quantités plus ou moins grandes dans la mine de platine¹, est employé depuis quelque temps dans l'industrie à différents usages, à cause de sa grande dureté et de sa grande résistance aux agents chimiques.

L'*iridium* est un métal blanc, comparable à l'acier; il est presque aussi dur que le rubis; à froid il est cassant sous le marteau, tandis qu'il est un peu malléable au rouge blanc; son poids spécifique est 22,4. Chauffé au rouge au contact de l'air, il ne s'oxyde que lentement, mais lorsqu'on élève la température à 100°, il abandonne son oxygène et cesse d'être attaqué. C'est le plus difficilement fusible de tous les métaux; il ne commence à se ramollir qu'à 2200° et fond entre 2300 et 2400°. Il est insoluble dans les acides; l'eau régale ne l'attaque que faiblement, lorsqu'on le

1. [L'iridium, isolé par TENNANT, en 1803, de la mine de platine, se rencontre aussi dans la nature, à l'état d'*osmium d'iridium* ou *iridosmine* et d'*alliage de platine et d'iridium*, en Californie, au Canada, dans l'Amérique du Sud, aux Indes orientales, à Bornéo, en Australie et en Russie (Oural). Actuellement, les sources les plus productives sont Stataust, Kyschnisk, Jekatherinbourg dans l'Oural (cette dernière ville fournit environ 200 onces par an); en Californie, l'osmium d'iridium se trouve dans la plupart des régions aurifères et notamment aux environs de Port-Oxford. — Le minéral d'osmium d'iridium se compose en moyenne de 44 à 47 pour 100 d'iridium et de 17 à 18 pour 100 d'osmium, avec des quantités variables de platine, de ruthénium et de rubidium, et des traces de fer et de cuivre.]

chauffe en poudre fine pendant plusieurs heures, mais lorsque le métal est en masse compacte, l'eau régale est sans action sur lui. L'iridium peut se souder facilement à un grand nombre de métaux (or, argent, cuivre, fer, acier, etc.).

L'iridium peut être fondu comme le platine au moyen de la flamme du gaz oxyhydrogène, mais on n'obtient ainsi que des grains métalliques difficilement utilisables; le procédé imaginé par J. HOLLAND, de Cincinnati, permet au contraire d'obtenir un métal parfaitement fondu, que l'on peut verser dans des moules. Ce procédé consiste à chauffer l'iridium au rouge blanc dans un creuset de Hesse, puis à y ajouter du phosphore (environ 25 p. 100); il se forme une combinaison d'iridium et de phosphore renfermant 75 p. 100 de ce dernier, que l'on élimine en chauffant le métal au rouge intense avec de la chaux ou de la craie. — Pour polir l'iridium on se sert de poussière de corindon ou de diamant mélangée avec de l'huile; pour le percer, on emploie d'abord un foret à pointe de diamant et on achève avec une pointe de cuivre incrustée de poussière de diamant; enfin, pour le couper, on se sert d'un disque formé d'une lame mince de cuivre, dont les bords sont recouverts de poudre de diamant tenue en suspension dans de l'huile de graine de coton.

Les usages de l'iridium sont déjà très nombreux; c'est ainsi que l'*American Iridium Company* prépare avec ce métal: les pointes de contact des appareils télégraphiques, les coussinets des balances de précision, des montres et des pendules, les pointes des chalumeaux, les filières à étirer l'or et l'argent, les pointes des aiguilles en or employées par les chirurgiens, les pointes des plumes d'or, etc. — Le *sesquioxyde d'iridium* est une belle couleur verte employée dans la peinture sur porcelaine.]

ÉTAIN

Minerais d'étain. — L'étain appartient aux métaux rares¹. Il ne se trouve jamais dans la nature à l'état natif, mais on le rencontre à l'état d'oxyde sous forme de *cassitérite*, SnO_2 , et dans l'*étain pyriteux*, sous forme de sulfure, combiné avec d'autres sulfures métalliques, $\text{Fe}^2\text{SnS}^4 \cdot (\text{Cu}^2)^2\text{SnS}^4$.

Les principaux gisements d'étain se trouvent dans les Cornouailles et la presqu'île de Malacca (Straits), les îles de Banca et de Billiton et les colonies australiennes (Nouvelle-Galles du Sud, Queensland, Tasmanie). L'Erzgebirge, surtout la partie qui se trouve du côté de la Saxe, vient en seconde ligne; en Russie, au Pérou, en Bolivie et au Japon, on extrait de petites quantités de minerais d'étain, et le Mexique (Durango), ainsi que les États-Unis ne font que commencer à exploiter des mines d'étain.

L'étain oxydé ou cassitérite se trouve à l'état de minerai de montagne en amas, en filons et en veinules très disséminées (*stockwerks*) dans le granite, la syénite, le schiste micacé, le porphyre, etc., ou sous forme de *minerai d'alluvion* (étain de

1. Le mot *étain* est dérivé du latin *stannum*. Les Chinois employaient ce métal 2000 ans avant J.-C. et les Phéniciens le retiraient 1000 ans avant J.-C. des îles Cassitérides (PLINE, 34, 4). Les mines d'étain de la Saxe furent découvertes en 1420. En 1670, l'Angleterre envoya en Allemagne des ouvriers ayant pour mission d'apprendre l'*étamage*. A leur retour, ils emmenèrent des ouvriers allemands, et immédiatement après les Anglais construisirent leur premier établissement d'*étamage* à Dean Forest. Dans ce temps, les opérations de fusion étaient toutes effectuées avec du charbon de bois et ce n'est qu'en 1680 que PRYCE et BESCHER introduisirent le chauffage à la houille.

bois, étain concrétionné) dans des gisements secondaires désignés, sous le nom de *mines d'alluvion* (dépôts de fragments de roches d'espèces très différentes); outre l'oxyde d'étain, ce minerai renferme du soufre, de l'arsenic, du zinc, du fer, du cuivre et d'autres métaux. Cependant, l'étain oxydé se rencontre quelquefois dans le sable des fleuves sous forme d'acide stannique presque chimiquement pur.

Extraction de l'étain. — Le minerai de montagne, préalablement séparé de sa gangue par bocardage et lévigation, est d'abord grillé et lavé pour le débarrasser du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine, etc.; le minerai grillé est ensuite fondu et l'étain impur obtenu soumis au raffinage. Lorsqu'on a affaire à des minerais d'alluvion très riches et très purs, comme ceux de Malacca et de Banca, on les fond immédiatement sans les griller. La fusion s'exécute dans des fours à cuve (fours à manche) ou dans des fours à réverbère.

Fonte au four à cuve. — Les fours à cuve ont une section ronde, carrée ou oblongue, avec une hauteur modérée; ce sont rarement des fours à tirage naturel, ils sont généralement munis de tuyères (une à trois); lorsqu'on emploie du charbon de bois riche en alcalis, au lieu de coke, le cyanure de potassium qui se forme alors semble dans les zones moins chaudes du four être un agent de réduction énergique; dans les zones plus chaudes, ce sont au contraire le carbone et l'oxyde de carbone qui sont les réducteurs. La scorie se compose principalement de silicates de fer et des autres bases présentes, quelquefois avec des titanates et des tungstates, ainsi qu'avec de l'étain disséminé et scorifié. Tant que les scories renferment de grandes quantités d'étain scorifié, la réduction de fer métallique est évitée, parce que le silicate d'étain donne avec le fer métallique du silicate de fer et de l'étain métallique.

D'après le procédé en usage à *Altenberg* (Erzgebirge de la Saxe), le minerai d'étain grillé est fondu dans un four à cuve (fig. 284 et 285) d'environ 3 m. de haut, dont les parois sont construites en granite et reposent sur une maçonnerie de gneiss. La pierre du fond D est d'un seul morceau et sa face supérieure offre une concavité inclinée vers l'avant-creuset B. Ce dernier est mis en communication au moyen d'un trou de coulée avec une chaudière en fer C; en *o* pénètre la buse de la soufflerie. Le minerai est disposé par couches avec du charbon dans la cuve A; l'étain réduit se rassemble dans l'avant-creuset B, d'où il coule dans la chaudière C.

L'étain pur fond d'abord, il coule à travers les charbons et se rassemble dans le bassin de réception, tandis qu'il reste un alliage d'étain et de fer difficilement fusible. On fond des minerais tenant 60 à 65 p. 100 d'étain avec 25 à 50, en

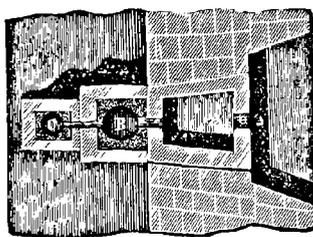
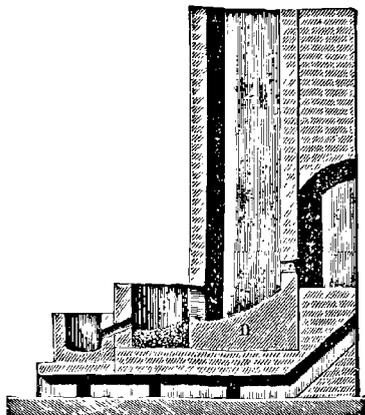


Fig. 284 et 285. — Four à manche pour l'extraction de l'étain.

moyenne 30 p. 100, de scorie de l'opération précédente et 6 à 7 p. 100 d'épines de ressuage et autres produits intermédiaires; on passe en 24 heures 1600 kg. de minerai et jusqu'à 800 kg. de scories; actuellement, on obtient 450 à 600 kg. d'étain en 24 heures avec 900 kg. de charbon de bois par tonne d'étain. Les alliages de fer et d'étain (appelés en Allemagne *Härtlinge*), obtenus par fusion des scories, sont expédiés à Tostedt, près Hambourg, où ils sont fondus avec d'autres minerais.

L'étain non raffiné contient pour 100 : 94,5 à 95,3 d'étain, 2,5 à 3,6 de cuivre, 0,7 à 1,9 de fer; celui qui a été raffiné par liquation renferme 99,93 d'étain, 0,06 de fer, avec des traces d'arsenic. Les *épines de liquation* contiennent 59,09 d'étain, 9,24 de fer, 3,35 de tungstène, 11,80 de cuivre, 8,47 d'acide silicique et de scories, 8,05 de charbon mélangé et d'oxygène en combinaison avec des métaux. Les *scories de minerais*, avec 10 à 12 p. 100 de bioxyde d'étain, donnent après refonte des scories contenant 5 à 7 p. 100 de bioxyde d'étain, et ces scories refondues elles-mêmes une ou deux fois fournissent une nouvelle scorie ne contenant plus que 3 p. 100 de bioxyde d'étain.

L'ancien *procédé chinois*, qui était en usage dans l'archipel de Malacca, principalement à Banka, a, depuis 1870, été beaucoup perfectionné par WLAANDEREN. Les fours, analogues aux fours saxons, sont munis de souffleries¹. L'étain obtenu est purifié par liquation.

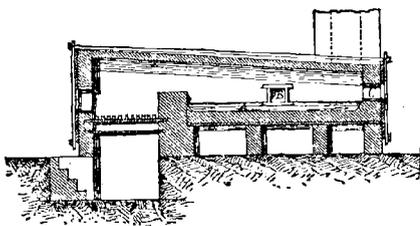


Fig. 286. — Four à réverbère pour l'extraction de l'étain.

Fonte au four à réverbère. — Les fours à réverbère des Cornouailles ont une sole A (fig. 286) d'environ 4 m. de longueur et 3 m. de largeur, sur laquelle est chargé, par la porte de travail B, le minerai d'étain mélangé avec du menu d'anthracite, qui est ensuite étendu par

l'ouverture C. Les minerais cornwalliens contiennent, après avoir subi une préparation mécanique soignée, 62 à 65 p. 100 de métal (= 79 à 82 SnO²) avec des matières siliceuses, 5 à 6 p. 100 de sesquioxyde de fer et de petites quantités de tungstène et autres impuretés. Les minerais de Bolivie renferment jusqu'à 72 p. 100 de métal (= 92 p. 100 SnO²), 5 à 6 p. 100 de matière siliceuse, 1 à 3 p. 100 de sesquioxyde de fer, etc. Le minerai est mélangé avec 15 à 20 p. 100 de charbon maigre, un peu de chaux éteinte, de la scorie ou des produits intermédiaires d'opérations précédentes et quelquefois avec un peu de spath-fluor, et il est ensuite humecté avec de l'eau. Les portes de travail étant bien closes, on chauffe fortement la masse pendant trois heures, on râble, on chauffe de nouveau fortement, on renouvelle le râblage de temps en temps, jusqu'à ce que la fusion soit achevée en 5 à 7 heures à la température de fusion de la fonte. Après plusieurs râblages, on abandonne la masse à elle-même et on enlève la scorie par la porte de travail; si elle est trop fluide, on l'épaissit avec quelques pelletées de charbon (*pulled slag*). La couche supérieure de la scorie, les deux tiers environ de la totalité, est ordinairement regardée comme pure et rejetée; la couche suivante, qui contient des

1. Voy. C. SCHNABEL, *Traité de métallurgie*, édition française, par L. GAUTIER, t. II, p. 391.

grains d'étain, est broyée et lavée, et refondue avec d'autres produits secondaires. Pendant la fusion, le trou de coulée est fermé à l'aide d'une tige de fer, et lorsqu'on a retiré du bain autant de scories qu'il est possible, on ouvre le trou de coulée et on écoule l'étain dans le bassin de réception en fer, garni d'argile, qui se trouve devant le four; on enlève les scories, on laisse reposer le métal pendant quelques heures et ensuite on le puise, pour le verser dans des lingotières. On consomme par tonne de minerai une tonne de charbon.

Raffinage de l'étain. — Pour raffiner l'étain, on le refond à basse température dans le four à minerais ou dans un four à réverbère plus petit, d'où alors il s'écoule d'une manière continue par le trou de coulée, en abandonnant les impuretés difficilement fusibles, dans la chaudière de raffinage, qui contient 6 à 7 tonnes. Le trou de coulée est ensuite fermé, le feu est augmenté et l'étain impur qui ressure est écoulé dans une autre chaudière et raffiné à part. Le résidu du ressuage passe à la fonte des scories ou est rejeté. Après l'écumage de l'étain dans la chaudière de raffinage, on plonge dans le bain métallique un châssis fixé à l'extrémité d'une tige de fer chargé d'un poids et qui est entouré d'un faisceau de bois vert; la tige de fer est suspendue à une chaîne roulant sur une poulie. La fusion de l'étain dure 1 à 2 heures; le raffinage (perchage), par lequel les impuretés sont oxydées, avec production d'un vif bouillonnement de la masse, a une durée de 3 heures environ. Après l'enlèvement des crasses, l'étain est puisé et coulé dans des lingotières; la couche supérieure est la plus pure (*refined tin*), la suivante peut encore être utilisée pour différents usages, par exemple pour la préparation des feuilles d'étain, et le résidu non vendable est de nouveau raffiné.

La plus grande usine à étain du monde a été construite et mise en activité il y a quelques années dans la petite île de Poulou Brani, à l'entrée de la baie de Singapour. Les minerais proviennent de Selangor et de Pérak; ils sont traités par charges de 4 tonnes dans des *fours à réverbère*, qui sont au nombre de 14. La production annuelle en étain raffiné s'élève à 1200 tonnes; le procédé de traitement employé est le suivant: Les minerais, préalablement grillés, sont fondus pour étain (*ore metal*) et scorie riche dans les fours à réverbère; cette dernière est ensuite fondue pour étain brut (*rough metal*) et scorie pauvre également en fours à réverbère, après quoi l'étain est extrait des scories pauvres dans les mêmes fours et tout l'étain extrait des minerais et des scories est soumis au raffinage. Un grillage avec lavage subséquent n'est pratiqué qu'avec des minerais contenant du mispickel, de la pyrite et du cuivre sulfuré, afin d'éliminer autant que possible, avant la fusion, les éléments qui exercent une influence fâcheuse sur les propriétés de l'étain. Ce sont surtout l'arsenic, le soufre et le cuivre, dont les moindres quantités suffisent pour rendre l'étain impropre pour la plupart de ses emplois. L'arsenic et le soufre peuvent être éliminés au moyen de plusieurs grillages, suivis d'un lavage des minerais grillés. On cherche à transformer autant que possible le cuivre en sulfate en exposant les minerais au contact de l'air et dissolvant ensuite au moyen d'eau le sulfate formé. Le grillage est pratiqué dans des fours à mouffles.

La fonte des minerais pour étain et scorie riche est effectuée dans de grands fours à réverbère, au-dessous desquels se trouve un espace voûté, partiellement rempli d'eau et destiné à recevoir l'étain qui suinte à travers la sole du four. Celle-ci est en briques réfractaires, sur lesquelles est appliquée une couche d'argile. Elle a

4,88 m. de longueur, 2,97 m. de largeur dans le milieu et 1,83 m. au pont de chauffe. Suivant la qualité du charbon employé, la grille a 1,83 m. à 2,03 m. de longueur et 1,22 m. à 1,87 m. de largeur. La distance de la surface de la grille à la voûte s'élève à 0,76 m. Le minerai est mélangé avec 13 à 15 p. 100 de houille maigre ou d'anhracite et 3 p. 100 de crasses du raffinage de l'étain. La charge s'élève à 4 tonnes; son traitement exige 7 heures 1/2. L'étain obtenu, qui contient 99,5 p. 100 de métal pur, est raffiné. Dans la scorie il y a encore 20 à 40 p. 100 d'étain. Une analyse a donné 35 p. 100 d'étain, 15 p. 100 de silicium, 18 p. 100 d'aluminium, 9 p. 100 de fer, ainsi que des quantités indéterminées de magnésium de titane, de calcium et de manganèse. La scorie riche est fondue pour étain brut et scorie pauvre, avec du fer, du charbon et de la pierre calcaire (ou des coraux). Dans cette opération, l'étain, que la scorie contient sous forme de silicate, est séparé par le fer, par la réaction de ce dernier sur le silicate d'étain à la température de fusion et il se forme du silicate de fer et de l'étain métallique. La scorie est fondue avec du fer, de la pierre calcaire, des crasses de raffinage et de l'anhracite; le lit de fusion se compose de 10 parties de scories, 12 parties de crasses de raffinage (consistant en bioxyde d'étain et sesquioxyde de fer), 2 p. 75 de fer, 6 p. d'anhracite, 2 p. 4 de pierre calcaire. Les fours présentent la même disposition que ceux dont on se sert pour la fusion des minerais. L'opération dure 7 heures; on obtient de l'étain brut (*rough metal*) et une scorie pauvre. Le premier contient 95,5 p. 100 d'étain, le reste se composant surtout de fer. La seconde contient environ 60 p. 100 d'acide silicique, 2,5 p. 100 d'étain sous forme de silicate et jusqu'à 10 p. 100 d'étain à l'état de grenailles. Pour extraire l'étain de la scorie pauvre, on fond celle-ci au four à réverbère avec une petite quantité de charbon et de pierre calcaire. Les grenailles d'étain (*prills*) se rassemblent sur la sole du four, pendant que l'étain scorifié est en partie réduit et se réunit aux grenailles. Le lit de fusion se compose en moyenne de 40 parties de scorie pauvre, 2 p. 5 de charbon et 2 p. 5 de pierre calcaire. La fusion d'une charge dure 5 à 6 heures. On obtient de l'étain impur et une scorie, qui est rejetée. L'étain impur renferme 80,5 p. 100 d'étain et 19,5 p. 100 de fer; les scories renferment encore en moyenne 5 p. 100 d'étain.

L'étain résultant de la *fonte des scories* est raffiné deux fois, tandis que le métal fourni par la fonte du minerai ne l'est qu'une seule fois. Le premier raffinage de l'étain de scories est pratiqué dans le four qui sert pour la fonte des minerais. Il fournit un étain avec 95 p. 100 de métal pur, ainsi que des crasses contenant 65 p. 100 d'étain et 25,5 p. 100 de fer. Les crasses sont ajoutées lors du traitement des scories.

Pour le deuxième raffinage de l'étain de scories, ainsi que pour le *raffinage de l'étain* de minerais, on se sert de fours de liquation à réverbère. Il se forme dans cette opération des épines de liquation avec 65 p. 100 d'étain et 11,5 p. 100 de fer (une grande quantité des métaux se trouve à l'état d'oxydes) et de l'étain raffiné. De 100 parties d'étain impur, on retire 95,5 p. d'étain raffiné et 4,5 à 5 p. d'épines de liquation. L'étain liquaté est reçu dans des chaudières en fonte, dans lesquelles on le puise à l'aide de cuillers, pour le laisser ensuite tomber en un mince filet dans une deuxième chaudière établie à 1,25 m. plus bas que la première (*tossing, agitation*). Si maintenant il n'est pas suffisamment pur, on lui fait subir un perchage dans cette deuxième chaudière. L'étain raffiné contient 99,70 p. 100

d'étain, 0,07 p. 100 d'antimoine, 0,02 p. 100 de plomb, 0,04 p. 100 de fer ; il ne renferme ni cuivre, ni soufre, ni arsenic. L'étain extrait de 100 parties de minerais se répartit de la manière suivante entre les différents produits : Métal de la fonte des minerais (*ore metal*), 58 parties avec 57,7 p. d'étain ; métal de la fonte des scories riches (*rough metal*), 9 p. avec 8,6 p. d'étain ; métal de la fonte des scories pauvres (*rough metal from prills*), 2 p. avec 1,6 p. d'étain, soit en totalité 67,9 parties. Il reste dans les scories, comme perte, 1,4 p. d'étain.

A Tostedt, près Hambourg, ROBERTSON et BENSE fondent dans deux fours à réverbère des minerais de Bolivie avec des déchets stannifères de toutes sortes ¹.

Extraction de l'étain des déchets de fer blanc. — Les déchets ou rognures de fer blanc renferment 4 à 8 p. 100 d'étain, qu'on peut leur enlever en les traitant par l'acide azotique et l'acide chlorhydrique et précipitant ensuite l'étain de la dissolution au moyen du zinc. En faisant bouillir les rognures d'étain avec du soufre et du carbonate de sodium, on obtient du sulfostannate de sodium.

Il est préférable de suspendre comme anodes les déchets de fer blanc dans de l'acide sulfurique dilué ou une lessive de soude ; l'étain est ensuite précipité au moyen du courant électrique sur des plaques de cuivre communiquant avec le pôle négatif et peut ainsi être obtenu sous formes de plaques ². La tôle désétamée est utilisée comme déchets de fer ou transformée en sulfate de protoxyde de fer.

Statistique. — La production de l'étain s'élève annuellement à environ 82 000 tonnes ainsi réparties :

Allemagne.....	900	tonnes
Cornouailles.....	5 000 à 9 000	—
Australie (environ).....	9 000	—
Banca.....	9 000	—
Billiton.....	5 000 à 6 000	—
Straits.....	45 000	—
Bolivie.....	4 000	—
Chine (environ).....	10 000 à 20 000	—

Propriétés de l'étain. — L'étain a une couleur blanc d'argent avec un léger reflet bleuâtre et un éclat métallique. Après le plomb, l'étain est le plus mou des métaux ; il possède cependant une dureté assez grande pour qu'une baguette d'étain suspendue librement laisse entendre un son lorsqu'on vient à la frapper. Lorsqu'on le courbe, l'étain crie d'autant plus fort qu'il est plus pur. Il est extrêmement malléable et peut être laminé en lames minces. Il communique aux doigts qui le frottent une odeur particulière et qui persiste longtemps. Le poids spécifique de l'étain pur est 7,28, et à l'aide du marteau et du laminoir il peut être élevé jusqu'à 7,29. Chauffé presque jusqu'à son point de fusion, l'étain devient cassant et il peut être brisé par de forts coups de marteau. L'éclat et la solidité de l'étain employé pour la fabrication des objets coulés dépendent de la température du métal fondu au moment du moulage ; s'il a été assez fortement chauffé pour qu'il présente à sa surface les couleurs de l'arc-en-ciel, il paraît, après la solidification, strié à la surface, et il

1. Voy. C. SCHNABEL, *Traité de métallurgie*, t. II, p. 387.

2. Voy. W. BORCHERS, *Traité d'électrometallurgie*, édition française, par le Dr L. GAUTIER, p. 348, et AD. MINET, *Électrometallurgie*, p. 92, MASSON et C^{ie}, Paris.

est cassant à chaud ; si, au contraire, il a été trop peu chauffé, ce que l'on reconnaît à l'aspect mat de sa surface, il est aussi mat après la solidification et cassant à froid. L'étain offre son plus grand éclat et sa plus grande solidité lorsque la surface nettoyée du métal liquide paraît pure et claire. Au rouge blanc intense, il commence à bouillir et à se volatiliser lentement. Au contact de l'air, l'étain fondu se recouvre d'une pellicule grise, composée de protoxyde d'étain et d'étain métallique, nommée *crasse d'étain*. En maintenant le métal en fusion au contact de l'air, il se transforme complètement en oxyde d'étain blanc jaunâtre (*potée d'étain*). A l'air, l'étain perd peu à peu son éclat.

Usages de l'étain. — On emploie l'étain pour préparer des alliages (métal des canons, bronze, bronze phosphoreux, métal des cloches, coussinets), pour fabriquer des ustensiles destinés aux usages domestiques, des chapiteaux d'alambic, des réfrigérants, des tubes, des chaudières pour les teinturiers et les pharmaciens, etc. En combinaison avec le plomb, l'étain s'emploie pour la confection de la vaisselle d'étain.

La *soudure des ferblantiers* et des *plombiers*, le métal employé pour la confection des mesures de capacité sont aussi des alliages d'étain et de plomb. Ces différents alliages offrent la composition suivante :

	Étain	Plomb.
Alliage pour vaisselle et robinets.....	92 parties.	8 parties.
— pour mesures de capacité.....	82 —	18 —
— pour flambeaux, cuillers, etc.....	80 —	20 —
Soudure des plombiers.....	33 —	66 —
— des ferblantiers.....	50 —	50 —
Autre soudure pour le fer-blanc.....	1 —	7 —

A l'aide du laminoir ou du marteau à battre l'étain, on prépare les *feuilles d'étain* (*paillons*), dont les plus épaisses servent pour recouvrir les plaques de miroirs et les plus minces pour garnir des boîtes, des coffrets, pour envelopper le chocolat, le savon, le fromage, etc. L'*argent battu* ou *argent en feuilles faux* est de l'étain allié avec un peu de zinc et réduit en feuilles minces par le battage. De l'étain allié avec de petites quantités de cuivre, d'antimoine et de bismuth constitue le *métal de composition*, fréquemment employé pour fabriquer des cuillers, etc. Un alliage analogue est le *britanniametal* ou *métal anglais*, également très usité pour confectionner des cuillers, des flambeaux, des sucriers, des cafetières et des théières, parce qu'il offre avec l'argent plus de ressemblance que l'étain, et à cause de sa dureté plus grande il acquiert un plus beau poli, et on peut lui donner des formes plus légères. Il peut aussi être réduit en feuilles. Il se compose de 90 parties d'étain et 10 parties d'antimoine. Le métal anglais contient ordinairement de petites quantités de cuivre (0,09 à 0,8 p. 100), fréquemment aussi 1 à 3 p. 100 de zinc, et dans un cas on a trouvé dans un alliage anglais une certaine quantité d'arsenic (0,83 p. 100). Les objets en métal anglais sont fréquemment argentés par voie galvanique.

Étamage. — Souvent on recouvre avec de l'étain des vases faits avec d'autres métaux (*étamage*). Les objets à étamer sont préalablement nettoyés, soit en les frottant fortement, soit en les grattant ou bien en les soumettant à l'action d'un mordant acide. On s'oppose à l'oxydation de l'étain avec de la colophane et du sel ammoniac, qui tous deux réduisent immédiatement l'oxyde formé.

L'étamage du cuivre et du fer s'effectue facilement de la manière suivante : On chauffe le vase à étamer presque jusqu'au point de fusion de l'étain, on verse dessus l'étain fondu (pur ou le plus souvent allié avec 1/10 de plomb) et l'on étend le métal à la surface du cuivre en le frottant avec un bouchon d'étoffe, sur lequel on a saupoudré un peu de sel ammoniac.

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

Pour étamer la *tôle de fer* ou *d'acier*, on décape d'abord les feuilles de métal avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, puis on les plonge dans du suif en fusion, et ensuite dans de l'étain fondu. Lorsque les feuilles métalliques sont recouvertes d'une couche suffisante d'étain, on les retire du bain; à l'aide d'une brosse de chanvre ou en les battant avec une verge, on enlève l'étain en excès et on les frotte avec du son. [La tôle ainsi étamée porte le nom de *fer-blanc*, que l'on distingue dans le commerce en *brillant doux* et *terne doux*, suivant que l'on a employé pour sa fabrication de l'étain pur ou un alliage de 1 partie d'étain et de 2 parties de plomb. Les ustensiles de ménage en fer battu, ainsi que les fourchettes de fer, sont étamés de la même manière que la tôle.]

Moiré métallique. — Lorsqu'on attaque de la tôle étamée avec des acides, on voit souvent apparaître à la surface de l'étain des dessins variés, brillants, dus à la cristallisation de ce dernier pendant son refroidissement rapide. Si l'on traite le fer-blanc avec un mélange de 2 parties d'acide chlorhydrique, 1 partie d'acide azotique et 3 parties d'eau, on met à nu les parties cristallisées, et alors, par suite de la réflexion inégale de la lumière, on observe des parties mates et d'autres brillantes, et on a ainsi une surface offrant l'apparence d'un beau moiré (*moiré métallique*). En faisant agir pendant longtemps de l'acide stéarique (acide palmitique) fondu, on peut aussi produire un moiré métallique.

BISMUTH

Minerais de bismuth. — Le bismuth se rencontre surtout à Schneeberg, dans l'Erzgebirge, au Pérou, au Chili et en Australie, où il existe le plus souvent à l'état natif dans les filons de cobalt et d'argent, dans le granite, le gneiss, le schiste micacé, et dans les terrains de transition et le schiste cuivreux. On le trouve en outre combiné avec l'oxygène sous forme de *bismuth oxydé*, Bi_2O_3 , et avec le soufre sous forme de *bismuth sulfuré*, Bi_2S_3 ; on le rencontre aussi à l'état de *bismuth sulfuré cuprifère* (avec 49,24 pour 100 de bismuth). [En France, on ne connaît que le gisement de bismuth Meymac, dans la Corrèze. Le minerai se compose principalement de *bismuth hydro-carbonaté*, associé à de petites quantités de *bismuth natif* et de *bismuth sulfuré*.]

Extraction du bismuth. — Les fabriques de couleurs bleues d'Oberschlema et de Pfannenstiel, qui possèdent les gisements de bismuth les plus importants de Schneeberg, fournissent la presque totalité de ce métal. Autrefois, on séparait le

bismuth de ses minerais par *liqutation*, en chauffant ceux-ci dans des tuyaux en fonte inclinés; le bismuth se liquéfiait et s'écoulait dans des bassins de réception. De cette façon, on n'obtenait naturellement que la portion du bismuth qui était contenue dans le minerai à l'état natif et même très incomplètement. Le reste devenait produit secondaire lors de la fusion pour verre de smalt des résidus de liqutation riches en cobalt; dans cette opération, le bismuth se rassemblait au-dessous du speiss de cobalt et était de nouveau séparé de ce dernier par liqutation. Ce procédé imparfait de liqutation du minerai est abandonné depuis longtemps.

Suivant CL. WINKLER, dans les fabriques de couleurs bleues de la Saxe on traite maintenant directement, après les avoir soumis à un grillage, tous les minerais de bismuth et de cobalt, et ceux-ci sont fondus simplement, avec addition de charbon, de fer et de scories, dans les creusets des fours à verre de smalt. Le métal réduit se rassemble sous la scorie et il se forme deux couches nettement séparées, la supérieure étant formée de speiss de cobalt (arséniure de cobalt avec arséniure de nickel et arséniure de fer), l'inférieure de bismuth. Comme le point de fusion du bismuth est très bas, on le fait écouler à l'état liquide, dès que la couche de speiss surnageante s'est solidifiée.

Ce *bismuth brut* est assez pur; il ne contient que de faibles quantités de fer, de cobalt, de nickel, de plomb, d'argent, de soufre et d'arsenic. Le procédé employé pour son *raffinage* consiste à allumer un feu de bois sur une plaque de fer un peu inclinée et à faire fondre lentement dans ce feu les pains de bismuth brut. Il s'écoule alors un bismuth presque chimiquement pur, tandis que les substances étrangères, excepté l'arsenic qui se volatilise, restent sous forme de crasses sur la plaque de fer. Le *bismuth raffiné* recueilli dans des vases en tôle chauffés est ensuite versé à l'aide de cuillers dans des moules en fer hémisphériques, dont le fond porte la marque de l'usine saxonne, qui s'imprime dans le pain de bismuth. Ce sont ces pains de bismuth, dont le poids est 10 à 12 kg., qui sont livrés au commerce.

Pour éliminer l'arsenic, d'après MATTHEY (1893), on chauffe le bismuth au-dessus de son point de fusion (à 500° environ) et on le soumet à un brassage continu : l'arsenic est ainsi transformé en trioxyde, qui se dégage. Si on brasse avec une baguette de bois sec, de temps en temps, le bismuth chauffé pendant 6 à 8 heures à 350-450°, l'antimoine se sépare à la surface du bain métallique sous forme d'oxyde. L'arsenic et l'antimoine pourraient être complètement éliminés par ce procédé simple.

À Freiberg, on extrait aussi du bismuth par voie humide de la litharge et des cendres de coupelle provenant de l'affinage de l'argent; dans ce but, on épuise les cendres avec de l'acide chlorhydrique étendu et du liquide ainsi obtenu on précipite par l'eau du chlorure de bismuth basique, qui, après la dessiccation, est réduit par fusion dans des creusets de fer avec du carbonate de sodium, du charbon et du verre.

[A Meymac les minerais de bismuth sont traités de la manière suivante : On les attaque, à une douce chaleur, par l'acide chlorhydrique, après les avoir grossièrement pulvérisés; on filtre et on soumet le résidu à un second traitement semblable, puis à un troisième. Dans la liqueur filtrée contenant les chlorures, on introduit des barreaux de fer, qui précipitent tout le bismuth sous forme d'une poudre noire et pesante. On sépare celle-ci du liquide, on la lave à l'eau pure et on

la comprime dans un linge sous forme de boudins, qu'on sèche rapidement dans une étuve, afin d'éviter l'oxydation du métal. Quand la poudre est sèche, on la tasse dans un creuset de plombagine, qu'on achève de remplir avec du charbon pilé, puis on chauffe dans un four à calcination pendant trois quarts d'heure sans dépasser le rouge. Le bismuth fondu est alors coulé en lingots, qui sont livrés au commerce; il renferme une petite quantité d'arsenic, d'antimoine et de plomb.]

Propriétés du bismuth. — Le bismuth est un métal blanc rougeâtre, doué d'un vif éclat, d'une structure lamelleuse et d'une dureté et d'une fragilité telles qu'il peut être pulvérisé. Lorsqu'on le martelle avec précaution, il est cependant un peu malléable. Son poids spécifique est égal à 9,8.

La composition du bismuth de Saxe (I), de celui du Pérou (II) et de celui de l'Australie (III) est la suivante :

	I	II	III
Bismuth.....	99,770	93,372	94,103
Antimoine.....	—	4,570	2,621
Arsenic.....	—	—	0,290
Cuivre.....	0,080	2,058	1,944
Soufre.....	0,010	—	0,430
Argent.....	0,050	—	—
	<hr/> 99,900	<hr/> 100,000	<hr/> 99,388

Usages du bismuth. — On emploie le bismuth pour préparer des alliages; sous forme d'oxyde, on le fond avec de l'acide borique et de l'acide silicique pour fabriquer des verres d'optique; depuis quelque temps, on se sert de grandes quantités de bismuth pour lustrer la porcelaine, et à l'état d'azotate basique il est employé comme blanc de fard et comme médicament.

Parmi les alliages du bismuth ceux avec le plomb, l'étain et le cadmium (voy. ces métaux) sont les plus importants. L'alliage facilement fusible de NEWTON se compose de 8 parties de bismuth, 3 parties d'étain et 5 parties de plomb; il fond à 94°,5. Le métal de DARCEY renferme 2 parties de bismuth, 1 partie de plomb et 1 partie d'étain; il fond à 93°,75. L'addition d'une petite quantité de cadmium rend ces alliages encore plus facilement fusibles. Un alliage de 3 parties de plomb, 2 parties d'étain et 5 parties de bismuth, dont le point de fusion est à 91°,6, convient pour cliquer des gravures sur bois, des blocs, des stéréotypes, etc.

Statistique. — La production totale du bismuth s'élève annuellement à environ 25 000 kg., ainsi répartis :

Usines à cobalt de la Saxe.....	18 000 kg.
Freiberg.....	2 500 —
Angleterre.....	2 500 —
Johanngeorgenstadt.....	1 500 —
Altenberg.....	500 —

ANTIMOINE

Minerais d'antimoine. — [L'antimoine (*stibium*) se trouve quelquefois à l'état natif, quelquefois aussi combiné avec d'autres métaux, par exemple avec l'argent

dans la discrase ou argent antimonial.] Mais on le rencontre le plus souvent en combinaison avec le soufre, sous forme d'*antimoine sulfuré* (*stibine, stibinite*)¹, Sb^2S^3 , qui se trouve en dépôts et en filons dans les granits et dans les schistes micacés et les terrains de transition; [ce minerai est exploité, en France, dans le Puy-de-Dôme, l'Ariège, le Gard et la Vendée, en Angleterre, en Écosse, en Suède, dans le Hartz, au Mexique, en Sibérie, à Bornéo, etc.] L'antimoine se rencontre aussi sous forme d'oxyde, Sb^2O^3 , dans deux minéraux : la *valentinite* (en cristaux prismatiques) et la *sénarmontite* (antimoine oxydé octaédrique); cette dernière se rencontre en grande quantité à Sensa, près de Constantine (Algérie) et à Bornéo.

Extraction de l'antimoine. — On extrait l'antimoine presque exclusivement de l'antimoine sulfuré, qu'il faut d'abord séparer par fusion (par liquation) de la gangue à laquelle il est associé. Cette séparation se fait dans quelques contrées dans des creusets *b* (fig. 287), dont le fond est percé de trous, et qui reposent sur des creusets plus petits *c*, entourés de sable chaud ou de cendre. Des deux côtés des creusets s'élèvent des murs munis d'évents.

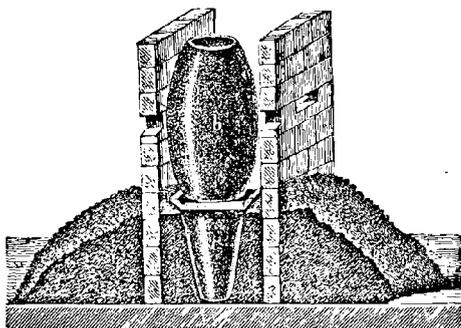


Fig. 287. — Liqueur du sulfure d'antimoine à Wolfsberg.

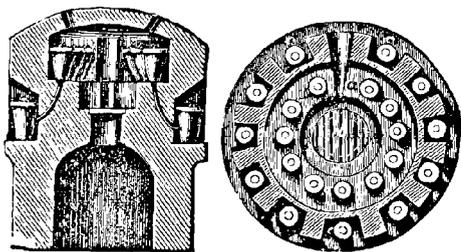


Fig. 288 et 289. — Liqueur du sulfure d'antimoine en Hongrie.

Afin de mieux utiliser le combustible, on emploie dans d'autres localités, en Hongrie, par exemple, deux pots ou creusets disposés d'une manière analogue, mais les creusets supérieurs *a* (fig. 288), qui renferment la charge, sont posés sur la sole d'un fourneau à réverbère, autour de la grille *d*, de manière à être léchés par la flamme. Les creusets inférieurs *e* sont placés dans de petites niches en dehors du fourneau, vis-à-vis des grands creusets, et ils sont en communication avec ces derniers au moyen de tubes d'argile. La figure 288 représente la coupe verticale et la figure 289 le plan de ce dispositif.

[Dans l'usine de Malbosc (Ardèche), la liquation du sulfure d'antimoine s'effectue dans des fourneaux à trois foyers séparés par deux murs, dans lesquels sont pratiquées des galeries rectangulaires. Sur la plaque qui ferme les galeries supérieurement sont disposés des cylindres en terre réfractaire munis d'une ouverture à la partie supérieure et dans lesquels on charge le minerai; ces cylindres traversent la voûte dans des ouvertures ménagées à cet effet et se ferment à l'aide d'un couvercle de terre. Le sulfure d'antimoine fondu s'écoule par l'orifice inférieur des cylindres, passe à travers un trou pratiqué dans la plaque qui supporte ceux-ci

1. L'antimoine sulfuré naturel était connu dans les temps les plus anciens. Le métal a été préparé au xv^e siècle par BASILE VALENTIN.

et tombe dans des pots en fonte enduits d'argile qui se trouvent dans les galeries au-dessous de chaque cylindre de liquation. Un fourneau est ordinairement muni de quatre cylindres en terre et de quatre pots en fonte; on charge à la fois dans chaque cylindre 220 à 230 kg. de minerai.]

La méthode la plus rapide pour effectuer la liquation du sulfure d'antimoine est la suivante, usitée à Ramée, dans le département de la Vendée : On dispose le minerai en *c* sur la sole inclinée *d* d'un four à réverbère (fig. 290), et l'on fait en sorte que le sulfure d'antimoine liquéfié, après s'être rendu dans le point le plus bas de la sole, s'écoule, par un conduit *e*, dans un récipient *f*, qui se trouve en dehors du four; *a* est la grille. C'est seulement lorsque le minerai est ramolli et qu'il s'est formé une couche de scorie que l'on ferme le trou de coulée et que l'on augmente le feu. Le sulfure métallique qui reste encore dans le minerai se rassemble sous la scorie et on le fait écouler lorsque l'opération est terminée.

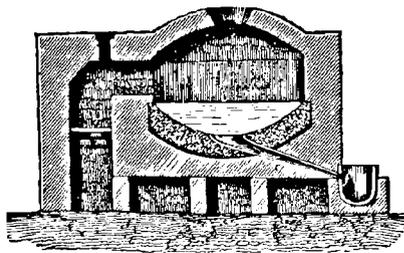


Fig. 290. — Liquation du sulfure d'antimoine au four à réverbère.

[Le sulfure d'antimoine obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés de liquation est désigné sous le nom d'*antimoine cru*, et dans cet état il est employé à la préparation de l'antimoine métallique ou *régule*.]

Pour extraire l'antimoine de l'antimoine cru, on grille ce dernier sur la sole d'un four à réverbère en le brassant continuellement, jusqu'à ce que la plus grande partie se soit transformée en antimoniate d'oxyde d'antimoine. [Pendant le grillage il se dégage de l'acide sulfureux, de l'oxyde d'antimoine et un peu d'acide arsénieux.] Le produit grillé, *condres* ou *scories d'antimoine*, est réduit dans des creusets couverts, que l'on chauffe dans des fourneaux de galère. Pour opérer la réduction, il suffirait de chauffer seules les condres d'antimoine, parce que celles-ci renferment toujours du sulfure d'antimoine non décomposé : $3\text{Sb}^2\text{O}^3 + 2\text{Sb}^2\text{S}^3 = 10\text{Sb} + 6\text{SO}^2$; mais comme l'oxyde d'antimoine se volatiliserait, si l'on n'employait pas de couverture, on mélange les condres d'antimoine avec du tartre brut ou du charbon et du carbonate de sodium. Une forte chaleur rouge est suffisante pour la réduction. On laisse le régule se solidifier lentement sous la couche de scories, afin que sa surface se recouvre de cette cristallisation radice exigée par le commerce. [Les scories consistent en un sulfure double d'antimoine et de sodium, qui, sous le nom de *crocus*, est employé dans la médecine vétérinaire. 100 parties de sulfure d'antimoine fournissent environ 45 parties de métal.]

Le fer peut être employé avec avantage pour éliminer le soufre du sulfure d'antimoine. On a reconnu comme convenables les proportions suivantes : 100 parties de sulfure d'antimoine, 42 parties de fer, 10 parties de sulfate de sodium calciné et 3,5 parties de charbon. L'opération s'exécute dans un four à réverbère dont la sole concave est formée de sable et d'argile fortement tassés. Pour obtenir un régule exempt d'arsenic, on fond 16 parties de l'antimoine ainsi obtenu (et que l'on peut mélanger avec 2 parties de sulfure de fer, s'il ne contient pas une quantité suffisante de fer) avec 1 partie de sulfure d'antimoine et 2 parties de carbonate de sodium sec, et l'on maintient la masse en fusion pendant une heure. On fond encore le régule

une deuxième fois avec 1 partie 1/2 de carbonate de sodium et une troisième fois avec 1 partie de la même substance, jusqu'à ce que la scorie soit jaune clair. La présence du sulfure de fer semble être nécessaire pour la séparation de l'arsenic, parce que probablement il se produit une combinaison ayant une composition analogue à celle de la pyrite arsenicale ($\text{FeS}^2 + \text{FeAs}^2$).

En Angleterre, on emploie pour le traitement de la stibnite un four de 16,5 m. de longueur et 2,25 m. de largeur. La sole du four se trouve un peu plus bas que le sol de l'usine, de sorte que la voûte plate qui couvre les foyers et le laboratoire ne s'élève que peu au-dessus du pavé de l'atelier. A chacune des extrémités de ce long four se trouve un foyer, dont les gaz, après avoir contourné les creusets, pénètrent dans des ouvertures ménagées dans la ligne moyenne la plus courte de la sole et se dégagent par les rampants souterrains. Les parois latérales et la voûte du four sont recouvertes de plaques de fonte épaisses de 25 mm. et convenablement ancrées. Le sol de l'usine lui-même est recouvert sur ses deux longs côtés, sur une longueur de 1 m., de plaques de fonte, le reste de sa surface étant muni d'un pavage en pierres.

Dans la voûte du four et naturellement aussi dans la couverture en fonte sont ménagées 42 ouvertures (de 360 mm. de côté), qui servent pour l'introduction des creusets. Ces ouvertures sont ordinairement fermées avec des briques réfractaires entourées d'un cadre en fer. Les creusets ont 30 cm. de hauteur et 28 cm. de diamètre à leur partie supérieure (extérieurement); ils se composent d'un mélange d'argile de Stourbridge ou de Hexham et de graphite. Des 42 places pour les creusets, les paires, qui sont placées immédiatement auprès du foyer, servent pour le raffinage du métal brut, tandis que les autres places sont employées pour les première et deuxième fusions. La première charge se compose pour chaque creuset de 19 kg. de minerai, 7,2 k. de déchets de fer, 1,8 kg. de sel et 0,5 kg. d'écume de la deuxième fusion. Ces nombres conviennent pour un minerai avec une teneur en métal de 52 p. 100; avec des teneurs différentes, ils doivent être chargés proportionnellement. Le fer employé doit être du fer doux; la fonte est moins convenable. On préfère même les déchets de fer blanc, qui permettraient d'obtenir un antimoine plus blanc. A l'aide d'un marteau, on transforme en balles les déchets de fer blanc, auxquelles naturellement on donne la grosseur convenable pour qu'on puisse les introduire commodément dans les creusets; chacune de ces balles, qui sont placées sur la charge, ne doit pas peser plus de 6 kg.; le fer qui manque est alors mélangé à la masse sous forme de copeaux de tour ou de forêt. La charge mélangée est introduite dans le creuset au moyen d'une trémie. Si l'on se sert de fer blanc, la balle est jetée sur le mélange, et pendant la fusion, si c'est nécessaire, on l'enfonce dans la masse à l'aide d'une tige de fer.

En 12 heures, on peut en moyenne opérer 4 fusions dans un creuset. Après chaque fusion, le creuset est enlevé et son contenu est versé dans une lingotière préparée à l'avance. Le creuset vidé, s'il peut encore servir, est remis immédiatement dans le four, et il reçoit aussitôt une nouvelle charge.

Le métal, refroidi dans la lingotière et débarrassé de la scorie après solidification, contient :

Antimoine.....	91,63 p. 100
Fer.....	7,24 —
Soufre.....	0,82 —

Ce métal brut est maintenant fondu avec du sulfure d'antimoine liquaté; la charge offre la composition suivante :

Métal brut grossièrement concassé.....	38 kg.
Sulfure d'antimoine.....	3 à 4 —
Sel (qui peut être du sel de kelp).....	1,8 —

Le puisage de la scorie après que la fusion est achevée doit être effectué rapidement; on se sert pour cela d'une cuiller en fonte. Les écumes de cette opération sont ajoutées à la première fusion. Le résultat de cette seconde fusion est un métal composé comme il suit :

Antimoine.....	99,53 p. 100
Fer.....	0,18 —
Soufre.....	0,16 —

Maintenant, pour éliminer les dernières impuretés et surtout pour obtenir que le métal, en se refroidissant, *étoile*, c'est-à-dire offre la surface cristalline caractéristique, il est encore nécessaire de procéder à une troisième fusion avec le fondant, dit *flux d'antimoine*. On fond d'abord 3 gr. de potasse américaine avec 2 gr. de sulfure d'antimoine liquaté (antimoine cru) moulu. Lorsque la masse est en fusion tranquille, on procède en petit avec ce flux à une fusion d'épreuve. Si le métal traité par le fondant ne donne pas une bonne étoile, on ajoute encore au flux, suivant l'aspect du métal obtenu, une certaine quantité de l'une ou de l'autre des substances nommées, jusqu'à ce que le fondant fasse étoiler l'échantillon de métal dans la forme requise.

Le métal de la deuxième fusion doit être complètement dépouillé des particules de scorie adhérentes et des fragments de métal qui paraissent impurs, en se servant, si c'est nécessaire, d'un marteau tranchant; sans cette précaution, la troisième fusion donnerait un résultat nul. Les copeaux et les fragments de métal résultant de ce nettoyage sont naturellement ajoutés lors de la deuxième fusion.

La charge d'un creuset comporte, comme précédemment, 38 kg. de métal. La quantité du flux d'antimoine à employer dépend de la forme des barres de métal chargées dans le creuset; dans tous les cas, celles-ci doivent être complètement enveloppées par le flux. On peut compter en moyenne 4 kg. de fondant. Le métal est d'abord placé dans le creuset, et on n'ajoute le fondant que lorsque la fusion a commencé. Lorsque tout est bien fondu, l'ouvrier brasse rapidement une seule fois avec une baguette de verre et il verse ensuite immédiatement le contenu du creuset dans les lingotières.

A Banya, en Hongrie, l'antimoine est extrait par fusion au haut-fourneau ¹.

Extraction de l'antimoine par électrolyse. — Suivant BORCHERS ², on peut extraire l'antimoine par électrolyse en décomposant une solution de 3,4 kg. de Sb^2S^3 et de 7,2 kg. de $Na^2S, 9H^2O$, correspondant à la formule $Sb^2S^3.3Na^2S$, additionnée de 2 à 3 p. 100 de chlorure de sodium. On obtient 2,435 kg. d'antimoine et

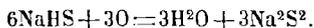
1. C. SCHNABEL, *Traité de métallurgie*, t. II, p. 435.

2. *Traité d'électrometallurgie*, p. 380.

dans la solution 1,29 kg. NaHS, 1,2 kg. Na²S³ et 1,563 kg. Na²S³O⁵.5H²O. La réaction à la *cathode* semble avoir lieu conformément à l'équation :



et à l'*anode* suivant l'autre équation :



Comme cellules à décomposition, on peut employer des vases en fer de forme quelconque, lesquels servent en même temps de cathodes. Si l'on prend un vase à section quadrangulaire, on peut augmenter la surface des cathodes, en y suspendant des plaques de fer.

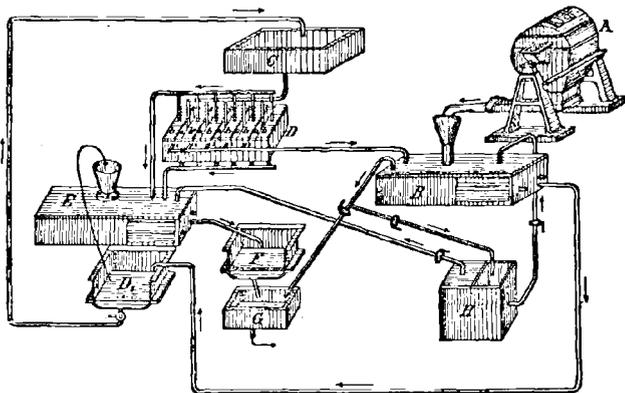
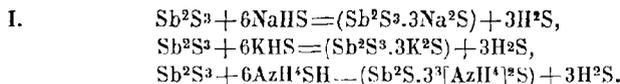


Fig. 291. — Appareils de Siemens et Halske pour l'extraction de l'antimoine par électrolyse.

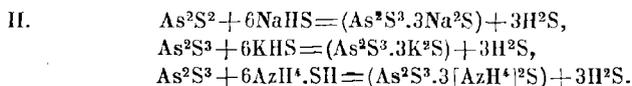
Entre les plaques de fer, on place comme anodes des plaques de plomb, isolées du fer.

Le procédé de SIEMENS et HALSKE consiste essentiellement à dissoudre, au moyen de sulfures, de sulfhydrates ou de polysulfures alcalins, les sulfures qui peuvent former des sels doubles avec les sulfures alcalins et à les soumettre

ensuite dans cet état à l'électrolyse. Le minerai contenant du sulfure d'arsenic ou du sulfure d'antimoine, préalablement réduit en poudre fine à l'aide du moulin A (fig. 291), tombe de ce dernier dans le vase à extraction B, muni d'un agitateur. Ce vase renferme la solution d'un sulfhydrate alcalin pouvant dissoudre, d'après les équations suivantes, les combinaisons sulfurées de l'antimoine et de l'arsenic qui se trouvent dans leurs minerais pulvérisés :

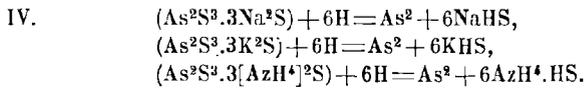
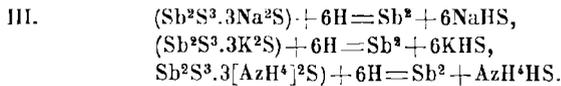


ou



La solution obtenue est séparée dans l'appareil à succion D₁ du résidu de l'extraction et, après s'être rassemblée dans le réservoir C, elle se rend dans les compartiments des cathodes d'un vase à électrolyse D, qui est divisé au moyen de diaphragmes en plusieurs compartiments négatifs *a* et plusieurs compartiments positifs *b*. Ces diaphragmes ne doivent opposer au passage du courant qu'une résistance aussi faible que possible, tout en empêchant autant que cela se peut la diffusion des

deux électrolytes contenus dans les compartiments des électrodes. Le meilleur moyen pour obtenir ce résultat consiste à faire circuler rapidement les liquides et à employer des cloisons colloïdales, comme, par exemple, du carton d'amiante bouilli dans la gélatine, diaphragmes qui, toutefois, ne sont pas mentionnés dans le brevet de SIEMENS-HALSKE. Les compartiments positifs de cet appareil à électrolyse sont fermés de façon qu'il n'y puisse pas pénétrer de gaz et ils contiennent des anodes insolubles (charbon, platine), tandis que les compartiments négatifs sont ouverts et munis comme cathodes de plaques métalliques (cuivre, antimoine). Le processus qui se passe à la cathode peut être représenté par les équations suivantes :



L'antimoine dissous est donc entièrement précipité et en même temps on obtient une dissolution qui peut encore extraire des minerais de l'antimoine et de l'arsenic. Elle retourne par 1, 2, 3, 4 et 5 dans l'agitateur B, où elle est mélangée avec de nouveau minéral. L'électrolyte circulant dans les compartiments des anodes est dirigé sur les résidus laissés par les minerais après extraction de l'antimoine ou de l'arsenic. Si ces résidus contiennent de l'or, de l'argent, du cuivre, du mercure, du bismuth, du zinc, du cobalt, du nickel, on peut employer comme liquide d'anode un chlorure alcalin (NaCl, KCl, AzH⁴Cl), qui lors de l'électrolyse dégage du chlore; ce dernier, qu'il soit à l'état gazeux ou qu'il soit dissous dans l'électrolyte, est amené dans un deuxième agitateur E, où il est mis en contact avec le résidu des minerais resté dans l'appareil à succion D₁; les métaux mentionnés plus haut sont ainsi dissous et séparés de la gangue dans l'appareil à succion F. La solution contenant le cuivre, l'or, l'argent, le bismuth, le zinc, le cobalt, le nickel, le mercure, est traitée par l'hydrogène sulfuré se dégageant des vases à extraction d'après l'équation I, afin d'en extraire l'un ou l'autre de ces métaux. S'il n'y a dans le résidu aucun des métaux mentionnés, le chlore dégagé peut être utilisé d'une autre manière.

Les procédés électriques n'offrent jusqu'à présent que peu d'importance pratique.

Propriétés de l'antimoine. — L'antimoine a une couleur presque blanc d'argent tirant sur le jaunâtre, il offre un vif éclat métallique et il a une structure cristalline lamelleuse. Il cristallise en rhomboédres, il a un poids spécifique égal à 6,712 et il fond à environ 430°. Le métal fondu n'augmente pas de volume lorsqu'il se solidifie. Il est extrêmement cassant, et peut être très facilement réduit en poudre. Il surpasse le cuivre par sa dureté. La poudre que l'on rencontre dans le commerce sous le nom de *noir de fer* et qui est employée pour bronzer les statuettes de plâtre et de papier mâché, ainsi que les objets de zinc coulés, auxquels elle communique l'aspect de l'acier poli, est de l'*antimoine finement divisé*, que l'on obtient en précipitant une solution d'antimoine avec du zinc.

Alliages de l'antimoine. — L'antimoine rend en général les métaux plus brillants, plus durs et plus cassants. Le *plomb aigre* est du plomb antimonieux, qui

contient jusqu'à 42 p. 100 d'antimoine. Si, d'après CALVERT et JOHNSON, on admet la dureté de plomb = 1, celle d'un alliage de 34,86 de plomb et 65,14 d'antimoine = 11,7 et celle d'un alliage de 86,50 de plomb et 13,50 d'antimoine = 4,0. L'alliage avec 17 à 20 p. 100 d'antimoine forme le *métal des caractères*. Parmi les alliages de l'antimoine avec l'étain, le *britannia-metal* ou *métal anglais* est le plus important. Il se compose de 10 parties d'antimoine et de 90 parties d'étain. Le *pewter* des Anglais (étain 89,3, antimoine 7,1, cuivre 1,81, bismuth 1,8), le *métal argentin* (étain 82,5, antimoine 14,5), qui est employé pour fabriquer des cuillers et des fourchettes, et le *métal d'Asberry* (étain 77,8, antimoine 19,40, zinc 2,8), dont on se sert en Angleterre pour coussinets de locomotives et de wagons et arbres de tours, sont des alliages analogues au britannia-metal. Un alliage de 5 d'antimoine, 5 de nickel, 2 de bismuth et 87,5 d'étain a été recommandé il y a quelque temps comme succédané de l'argentan.

Statistique. — La *production annuelle de l'antimoine* s'élève à peu près aux chiffres suivants :

Grande-Bretagne.....	2 000 tonnes
France.....	600 —
Autriche-Hongrie.....	1 100 —
Allemagne.....	1 600 —
Italie.....	500 —
États-Unis.....	680 —

ARSENIC

État naturel, préparation et propriétés de l'arsenic. — L'arsenic¹ se trouve dans la nature, soit à l'état natif (par exemple, à Sainte-Marie-aux-Mines, dans les Vosges), soit combiné avec du soufre, des métaux et des sulfures métalliques. Les différents degrés d'oxydation de l'arsenic ne se rencontrent jamais dans la nature en quantité suffisante pour qu'ils puissent être l'objet d'une application industrielle. De petites quantités d'arsenic se trouvent dans toutes les pyrites et passent dans l'acide sulfurique préparé avec celles-ci.

On prépare l'arsenic en sublimant l'arsenic natif qui se rencontre dans la nature ou en chauffant de la *pyrite arsénicale* (mispickel), FeSAs , et du *fer arsénical*, Fe^4As^6 ($\text{FeSAs} = \text{FeS} + \text{S}$ et $\text{Fe}^4\text{As}^6 = \text{Fe}^4\text{As}^2 + 2\text{As}^2$) ou bien encore en réduisant l'*arsenic blanc* (l'acide arsénieux, As^2O^3) : $\text{As}^2\text{O}^3 + 3\text{C} = 2\text{CO} + \text{As}^2$.

Il se présente dans le commerce sous forme de croûtes cristallines gris noir à éclat métallique, d'un poids spécifique de 5,72, qui se réduisent en vapeurs à 180° et fondent en vases clos à une plus haute température. Il porte le nom de *cobalt* ou *kobolt*, de *cobalt à mouches*, de *mort* ou de *poudre aux mouches*, d'*arsenic noir*; il renferme quelquefois 8 à 10 p. 100 de sulfure d'arsenic. L'arsenic pur n'est que rarement employé, il sert dans la fabrication du plomb de chasse et pour la produc-

1. D'après BERTHELOT, il résulte des écrits des alchimistes grecs, par exemple de ceux d'OLYMPIODORUS, qui vivait au v^e siècle, qu'ils avaient connaissance de l'extraction de l'acide arsénieux des combinaisons sulfurées de l'arsenic qui se rencontrent dans la nature. Ils désignaient l'acide sous le nom d'alun ou de blanc de plomb. L'arsenic métallique était également connu.

tion d'une lumière (par combustion de l'arsenic dans un courant d'oxygène) qui, sous le nom de *feu indien*, est employée pour les signaux trigonométriques et télégraphiques en temps de guerre.

Acide arsénieux. — L'*acide arsénieux*, ou *arsenic blanc* As_2O_3 (mort aux rats, farine ou fleurs d'arsenic, oxyde blanc d'arsenic), s'obtient comme produit accessoire du traitement des minerais arsénifères de cobalt, de nickel, d'argent et d'étain, dans les fabriques de couleurs bleues, dans les usines à étain et à argent, etc.; dans ce but, on grille les minerais arsénifères dans des fours à réverbère, et l'on dirige les vapeurs qui se dégagent dans des canaux et dans des chambres, afin de condenser l'acide arsénieux. En Silésie, on grille la pyrite arsénicale exclusivement pour l'extraction de l'acide arsénieux. On obtient de cette manière l'acide arsénieux à l'état pulvérulent (*farine* ou *fleurs d'arsenic*); afin de raffiner ce produit, on le sublime. La sublimation s'effectue dans des chaudières en fer *a* (fig. 292), sur lesquelles on place des hausses *bcd* également en fer et sur celles-ci un chapiteau *e*, qui, au moyen de tubes, est en communication avec la chambre *i*. A côté de cette chambre, s'en trouvent encore quelques autres. Lorsque tous les joints ont été lutés, la sublimation commence. La température doit être élevée de telle sorte que l'acide arsénieux qui se rassemble dans la chambre, *i* commence à devenir mou; après le refroidissement, l'acide arsénieux a tout à fait l'aspect du verre (*acide arsénieux vitreux*), avec sa cassure conchoïdale, son éclat et sa transparence, mais avec le temps il devient blanc, porcelané, et prend un éclat opalin et semblable à celui de la cire. Comme toutes les autres préparations arsenicales, il est extrêmement vénéneux. De petites quantités de sulfure et d'oxyde d'antimoine se rencontrent quelquefois dans l'acide arsénieux.

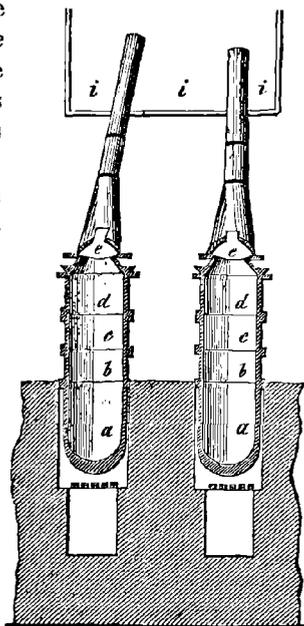


Fig. 292. — Appareil pour le raffinage de l'acide arsénieux.

On se sert de l'acide arsénieux dissous dans la glycérine comme mordant dans l'impression des indiennes, pour la purification du verre (du cristal notamment) pendant la fusion, pour la préparation des composés arsenicaux (arsénites alcalins, vert de Schweinfurt et autres couleurs de cuivre), comme antiseptique dans l'empaillage des animaux, en solution alcaline pour transformer la nitrobenzine en aniline, dissous dans l'acide chlorhydrique pour brunir en gris le laiton et quelquefois pour tremper le fer, etc. — 1 partie d'acide arsénieux cristallisé se dissout dans 355 parties d'eau à 15°, tandis que 1 partie de l'acide amorphe n'exige que 108 parties d'eau pour se dissoudre.

[On fabrique en moyenne chaque année, tant à Reichenstein, par grillage de la pyrite arsénicale, qu'à Altenberg (Saxe), par grillage des minerais d'étain, 150 000 kg. d'arsenic blanc vitreux et 2500 kg. d'acide arsénieux en farine.]

Acide arsénique. — L'*acide arsénique*, H_3AsO_4 , obtenu en traitant à l'ébullition 4 parties d'acide arsénieux par 3 parties d'acide azotique d'une densité de 1,35 et évaporant la solution à sec, est quelquefois employé à la place de l'acide tartrique

dans l'impression des tissus, ainsi que pour la préparation de certaines couleurs de goudron, notamment de la rosaniline ou fuchsine.

L'*arséniate acide de sodium* (bihydroarséniate de sodium, NaH^2AsO^4), maintenant employé dans la teinture et l'impression des tissus comme fixateur des mordants, s'obtient en chauffant avec précaution, mais pendant longtemps et d'une manière continue, 36 parties d'acide arsénieux avec 30 parties d'azotate de sodium, ou bien d'une manière plus avantageuse en chauffant un mélange d'arséniate de sodium sec et d'azotate de sodium (on l'obtient encore comme produit accessoire dans la préparation de l'aniline avec la nitrobenzine). En saturant la solution de ce sel, on obtient l'arséniate de sodium dit saturé (hydroarséniate disodique, $\text{Na}^2\text{HAsO}^4 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$), qui a été employé dans la teinture et l'impression des tissus.

Sulfures d'arsenic. — Le *bisulfure d'arsenic* ou *réalgar* (*arsenic rouge*, *rubis d'arsenic*), As^2S^2 , se rencontre fréquemment dans des filons de minerais (d'argent, de plomb, de cobalt) en cristaux bien formés ou en masses cristallines. On le prépare artificiellement en fondant du soufre avec un excès d'arsenic ou d'acide arsénieux, ou bien en grand en soumettant à la distillation un mélange de pyrite de fer et de fer arsénical, ou enfin en fondant sous pression le sulfure d'arsenic des fabriques d'acide sulfurique des usines métallurgiques, et purifiant le produit brut par sublimation.

Le réalgar (ou *verre rouge* des usines à arsenic) se présente sous forme d'une masse rouge rubis à cassure conchoïdale, qui, mélangée avec de l'azotate de potassium et enflammée brûle en répandant une lumière blanche éclatante. C'est sur cette propriété que repose l'emploi du réalgar pour la préparation des *feux blancs*; la formule pour cette préparation est la suivante : 24 parties de salpêtre, 7 de soufre et 2 de réalgar.

Le *trisulfure d'arsenic* ou *orpiment* (*arsenic jaune*), As^2S^3 , se rencontre aussi dans la nature. On le prépare artificiellement (sous forme d'un mélange de As^2S^3 et d'acide arsénieux) en fondant du soufre avec de l'acide arsénieux ou du réalgar, ou bien en distillant un mélange convenable de pyrite de fer et de fer arsénical.

Il se présente en masses compactes, jaune-orange clair, transparentes (*verre jaune* des usines à arsenic), qui renferment presque toujours beaucoup d'acide arsénieux, de telle sorte que le sulfure d'arsenic jaune préparé par voie sèche pourrait peut-être être considéré comme un oxysulfure d'arsenic. On l'obtient par voie humide en précipitant une solution chlorhydrique d'acide arsénieux par l'hydrogène sulfuré (il est alors un produit secondaire de la purification par l'hydrogène sulfuré de l'acide sulfurique préparé avec des pyrites) ou bien en décomposant par l'acide sulfurique étendu le sulfoarséniate de sodium, ou enfin en faisant bouillir de l'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique avec de l'hyposulfite de sodium; le sulfure obtenu par cette dernière méthode offre une très belle couleur jaune. Le sesquisulfure d'arsenic préparé par voie humide est employé comme couleur jaune, sous le nom de *jaune royal*, dans la peinture à l'huile; on s'en sert dans la teinture pour réduire l'indigo; il sert aussi pour préparer le *rusma*, qui se compose de 9 parties de chaux et de 1 partie d'orpiment, que l'on réduit en pâte avec un peu d'eau. Le rusma est employé par les Orientaux comme épilatoire, mais il peut être remplacé par le *sulfhydrate de calcium*, que l'on obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans un lait de chaux, jusqu'à ce que ce dernier ait pris une couleur bleu gris.

MERCURE

Minerais de mercure. — Le mercure ¹ se rencontre à l'état *natif* et surtout sous forme de *cinabre*, HgS, en dépôts et en filons dans les terrains de schiste micacé, dans les terrains de transition et de sédiment, et quelquefois aussi dans des dépôts secondaires sous forme de fragments arrondis isolés.

Le lieux de gisement les plus remarquables du cinabre sont Almaden et Almadenejas en Espagne (terrain silurien), où il était exploité dans l'antiquité, et Idria dans la Carniole (formation carbonifère). Le cinabre se trouve en outre dans le Palatinat de Bavière (à Wolfstein), au Stahlberg, au Potzberg près Kusel (Zechstein), à Olpe en Westphalie, dans quelques localités de la Carinthie, à Eisenerz en Styrie, à Horowitz en Bohême, au mont Avala en Serbie, dans plusieurs localités de la Hongrie et de la Transylvanie, à Wall'alta dans la Vénétie, dans l'Oural, ainsi que dans le Russie méridionale à Nikitowka, en Chine et au Japon, au Mexique, à Huancavelica, au Pérou, dans le district de Sarawak à Bornéo et en très grande quantité dans la Californie, à Guadelupe et New-Almaden (terrain de transition). — Le *mercure sulfuré bitumineux* mérite d'être mentionné ici : c'est un cinabre impur mélangé avec une grande quantité de particules argileuses et bitumineuses, ou bien encore un schiste bitumineux riche en cinabre et en paraffine.

Extraction du mercure. — Pour extraire le mercure du cinabre, on peut chauffer à une haute température au contact de l'air les minerais le renfermant, ou bien chauffer ces derniers avec de la chaux ou du fer à l'abri du contact de l'air. Dans le premier cas, l'oxygène de l'air se combine avec le soufre du cinabre en formant de l'acide sulfureux, tandis que le mercure devient libre :

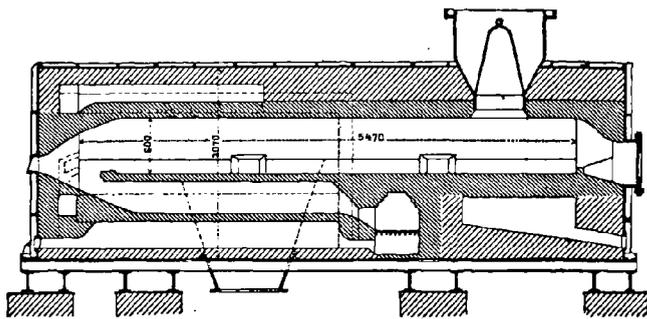


Fig. 293. — Four à pelletage continu d'Idria; coupe verticale et longitudinale.

$\text{HgS} + 2\text{O} = \text{SO}_2 + \text{Hg}$.

Dans l'autre méthode le soufre du sulfure de mercure se combine avec le calcium

1. HISTORIQUE. — ARISTOTE, DIOSCORIDE, THÉOPHRASTE, VITRUVÉ, PLINE parlent du mercure, et ils indiquent comme lieux d'extraction l'Arménie, la Cappadoce, la Karamanie, l'Éthiopie et surtout l'Espagne. Les anciennes exploitations d'Avala semblent remonter à une époque plus reculée. Dans les excavations facilement accessibles, on n'a trouvé jusqu'à présent que des vases d'argile grossiers, que les connaisseurs considèrent comme antérieurs à l'époque romaine et comme appartenant probablement à l'âge de pierre. — NEUMANN avance que dans ce que nous connaissons sur les Phéniciens il n'est pas du tout question du mercure. Dans le Livre de la Sagesse (Chap. XIII, verset 14), il est fait mention de l'emploi par les Égyptiens de couleurs de cinabre pour peindre les idoles; ce serait par conséquent 300 à 400 ans avant J.-C. — D. CHIMCHI considère comme du cinabre le *schaschar* des Hébreux (JÉRÉMIE, 22, 14, et EZÉCHIEL, 23, 14), avec lequel sont peints à Jérusalem les murs, les idoles, etc.; ce serait 600 ans avant J.-C. Les Assyriens connaissaient le cinabre probablement bien avant.

de la chaux ou avec le fer, en donnant naissance à du sulfure et à du sulfate de calcium ou à du sulfure de fer, tandis que le mercure est mis en liberté :

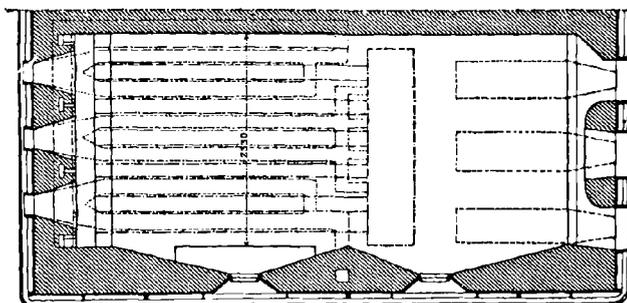
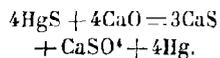
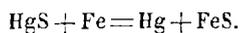


Fig. 294. — Four à pelletage continu d'Idria; coupe horizontale.

de la chaux ou avec le fer, en donnant naissance à du sulfure et à du sulfate de calcium ou à du sulfure de fer, tandis que le mercure est mis en liberté :



ou



A Idria (dont l'usine est en activité depuis l'année 1490), on emploie, depuis 1888, pour l'extraction du mercure par chauffage des minerais au

contact de l'air, les fours à pelletage continu de CZERMAK et SPIREX (fig. 293 et 294). Ces fours sont indispensables pour les minerais qui ne peuvent pas être traités

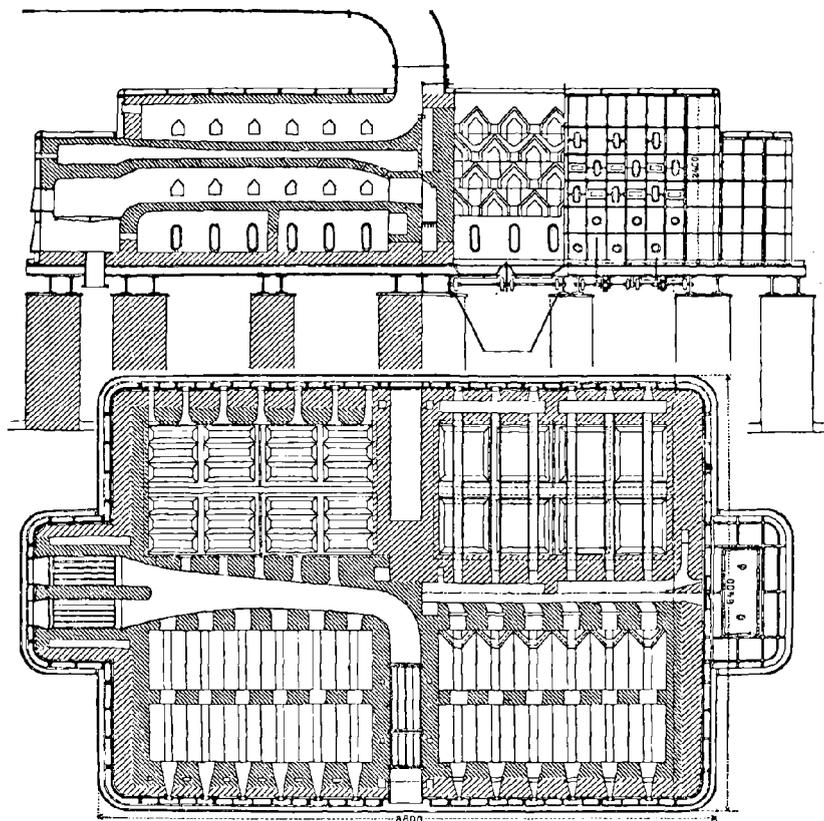


Fig. 295 et 296. — Four à cascades d'Idria.

contact de l'air, les fours à pelletage continu de CZERMAK et SPIREX (fig. 293 et 294). Ces fours sont indispensables pour les minerais qui ne peuvent pas être traités

dans les fours à cascades, surtout pour ceux qui produisent beaucoup de poussière, ou les gros minerais tombant en poussière dans le four à cuve.

Pour les minerais fins, on se sert des fours à cascades de CZERMAK et NOVAK (fig. 295 et 296), et dans le four n° 1 on traite avec beaucoup de succès les minerais riches, tandis que l'on se sert des fours à cascades n° 2 et 3 et des fours à pelletage continu pour le minerai menu pauvre. Comme le four de grillage à cascades, le four à pelletage continu moderne et le four de CZERMAK-NOVAK reposent sur un plateau en

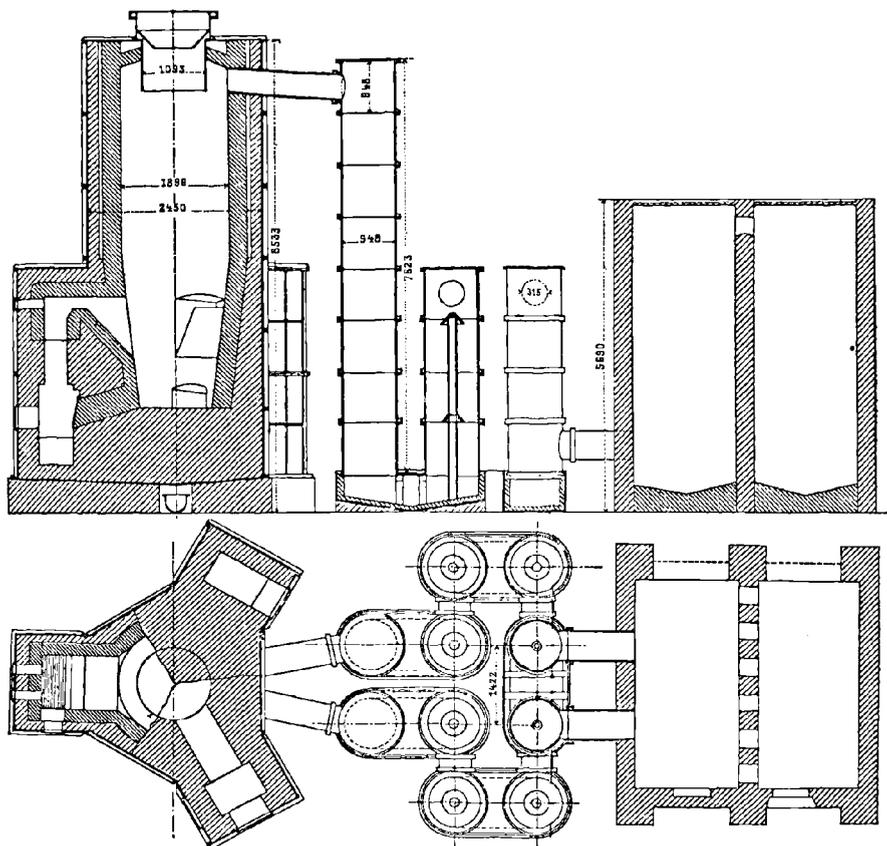


Fig. 297 et 298. — Four à cuve d'Exeli, avec condensateur en argile.

tôle rivée imperméable au mercure; ce plateau est supporté par des piliers en ciment garnis de plaques de fonte et qui reposent eux-mêmes sur un sol cimenté avec soin, dans lequel sont établis des vases collecteurs en fonte, afin que l'on puisse reconnaître immédiatement s'il se produit des infiltrations de mercure.

De 1872 à 1875, EXELI a construit ses trois *fours à cuve* isolés, dont l'un fut muni d'un condensateur formé de tuyaux d'argile (fig. 297 et 298); en 1878, LANGER érigea ses quatre fours à cuve réunis en un seul massif; ces sept fours à cuve sont encore aujourd'hui en activité.

Les résidus, désignés sous le nom de *stupp*, provenant des chambres et des canaux

de condensation, ainsi que du four à cuve lui-même, sont traités dans les fours à cuve 8, 9 et 10 avec le gros minerai pauvre. La stupp est mélangée avec de l'argile en poudre, pilonnée et moulée en morceaux; ceux-ci sont ensuite passés dans les fours au charbon de bois, additionné de 40 kg. de coke en cubes d'Ostrau par charge et par four. De même, le minerai tamisé le plus fin, qui ne peut pas être traité au four à cascades, est mélangé avec de la poudre d'argile, moulé en briquettes et passé dans un des nouveaux fours à cuve, comme la stupp des chambres de condensation.

Les résultats obtenus à Idria sont mis en évidence par le tableau suivant, dont les indications se rapportent à l'année 1892 :

	QUANTITÉ PASSÉE PAR JOUR ET PAR FOUR	CONSOMMATION DE COMBUSTIBLE PAR 10 TONNES DE MINÉRAI	STUPP	PRODUCTION EN MERCURE
	Tonnes	Mètres cubes Charbon de bois	P. 100	Tonnes
Four à cuve (de Novak). Gros minerai pauvre et stupp.....	12,15	1,65	0,5	109,915
Fours à cascades n° 1 (menus pau- vres et riches et stupp).....	22,46	3,61	3,3	204,272
Fours à cascades n° 2 et 3 (menu pauvre et stupp).....	26,75	3,02	1,3	117,754
Fours à pelletage continu, n° 1 à 6 (menu pauvre et stupp)...	4,6	4,20	1,9	71,257
Fours à pelletage continu n° 7 et 8 (débris de vieux fours Leopoldi et stupp).....	6,85	4,43	2,0	8,659
				511,857

Du mercure extrait, on retira, d'après la moyenne des années 1890, 1891 et 1892 :

Des condensateurs.....	74,64	p. 100
Des résidus de la compression de la stupp.....	14,89	—
De la stupp recueillie dans les canaux et les chambres plus éloignées.....	5,22	—
Et il y eut une perte en mercure de.....	8,25	—

En 1892, les minerais d'Idria étaient composés comme il suit :

	Menu riche. P. 100	Menu pauvre. P. 100	Gros minerai pauvre. P. 100
Sulfure de mercure.....	6,74	0,95	0,38
Sulfure de fer (FeS ²).....	9,49	11,64	4,45
Carbonate de fer.....	2,52	6,66	4,76
Carbonate de calcium.....	26,18	27,13	34,86
Carbonate de magnésium.....	16,69	10,24	24,92
Sulfate de calcium.....	1,05	2,93	0,79
Sulfate de magnésium.....	0,44	0,74	0,32
Phosphate de calcium (Ca ³ P ² O ⁸).....	0,75	0,41	0,32
Alumine (amorphe).....	2,60	4,80	3,53
Acide silicique.....	30,04	31,77	23,82
Bitume.....	0,97	0,70	0,68
Substances organiques et eau de cristallisation.	2,53	2,03	1,17

En général, le bitume est un produit résineux d'origine animale, non volatil, riche en carbone (45 p. 100 environ) et contenant peu d'azote, qui a une légère odeur bitumineuse et se dissout en majeure partie dans l'éther, en laissant de l'asphaltène insoluble, mais cependant se dissolvant facilement et complètement dans l'essence de térébenthine en donnant un liquide brun. Soumis à la distillation sèche, le bitume donne environ 2/3 de produits gazeux et vaporiformes, parmi lesquels les hydrocarbures (de la formule C^3H^6) fournissent un peu de gaz combustibles et les termes élevés de la série hydrocarbonée, une grande quantité de gaz à odeur désagréable; il passe ensuite de l'eau en très petite quantité, une trace d'ammoniaque et un liquide huileux à odeur de bitume; ces 2/3, qui se dégagent sous forme de produits volatils, constituent le bitume dans le sens propre du mot. A 400° environ le dernier tiers reste sous la forme d'un résidu solide riche en carbone, qui, si la température a été maintenue suffisamment haute pendant longtemps, brûle complètement.

La *stupp* de la chambre de condensation du four à cuve n° IX, qui avait été recueillie en l'année 1892, offrait la composition suivante :

Mercure métallique.....	65,04	avec 65,04 Hg.
Sulfure de mercure.....	6,97	— 6,00 —
Sulfate de bioxyde de mercure basique.....	0,20	— 0,16 —
Sulfite de mercure.....	0,12	— 0,08 —
Bichlorure de mercure.....	0,08	— 0,06 —
Protochlorure de mercure.....	0,05	— 0,04 —
		<hr/>
Peroxyde de fer.....	} 1,11	71,38 p. 100 Hg.
Alumine.....		
Monosulfure de fer.....	0,94	
Chaux.....	0,97	
Magnésie.....	0,40	
Acide sulfurique.....	9,10	
Ammoniaque.....	} 2,19	
Hydrocarbures.....		
Noir de fumée.....	1,98	
Silice.....	1,20	

Parmi les hydrocarbures se trouvent : l'idryle ou fluoranthène, ou graisse de stupp ($C^{18}H^{16}$), le phénanthrène ($C^{14}H^{10}$), le pyrène ($C^{16}H^{10}$) et le chrysène ou triphénylène ($C^{18}H^{12}$). Ces hydrocarbures donnent à la distillation un produit verdâtre, qui se solidifie à l'air et dégage en brûlant une épaisse fumée d'une odeur particulière. La stupp avait une couleur noir gris et colorait en brun foncé l'acide sulfurique concentré, en dégageant de l'acide sulfureux. Le mercure métallique qu'elle renferme ne forme qu'environ 10 p. 100 de gouttelettes cohérentes, le reste du métal se trouvant sous forme d'une poudre fine gris foncé; de 1 kg. de stupp desséchée, on peut expulser par compression 95,66 gr. de mercure métallique.

A Idria, les *gaz de la fumée* parcourent un assez long trajet et peuvent par suite ne plus contenir de vapeurs de mercure à leur sortie de la cheminée centrale. Le mercure est entraîné avec les particules légères de suie, dont la densité est égale à 0,8, en majeure partie sous forme de sulfure de mercure solide (environ 70 à 90 p. 100), et plus il se forme de suie, ou plus est grand le volume de la fumée, plus il est entraîné de mercure. Le phénomène augmente d'intensité lorsque le feu est

trop vif, lorsque le tirage est trop énergique et lorsque la teneur en humidité des matières passées dans le four est trop grande, et alors le cinabre des minerais pulvéreux est aussi entraîné mécaniquement.

L'usine à mercure de Cornachino, en Italie, emploie des mouffles en fonte de 2,7 m. de longueur; 140 kg. de minerai mélangés avec 84 kg. de chaux sont distillés en 6 heures. Un four avec 3 cornues exige par jour 600 kg. de bois (soit 36 kg. de bois par 100 kg. de minerai). Les minerais préparés contiennent 25 à 30 p. 100 de métal.

A *Almaden*, on emploie, indépendamment de l'ancien four à aludels, 2 fours d'Idria (p. 443); le minerai en grains et le menu non moulés en briquettes sont traités dans deux fours de LIVERMORE. Ce sont des fours à réverbère avec sole inclinée et très longue, qui est partagée en une série de canaux indépendants et parallèles, dans lesquels le minerai descend peu à peu à l'encontre de la flamme, s'élevant des foyers établis à la partie inférieure de la sole. Dans les canaux se trouvent des obstacles, qui ont pour but d'empêcher le minerai de descendre trop rapidement. Dans la voûte des canaux sont fixées des briques réfractaires, qui forment des saillies dans le milieu des intervalles entre les obstacles et sont destinées à empêcher la flamme et les gaz du foyer de longer la voûte des canaux et les forcent à passer au-dessus du minerai. La longueur de la sole est égale à 7 m. et son inclinaison est de 47°. L'air pour la combustion du charbon sur la grille s'échauffe d'abord en passant sous la partie inférieure de la sole, et on utilise ainsi partiellement la chaleur perdue des résidus.

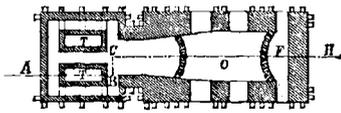


Fig. 299. — Four de Christy; coup horizontal GH.

A *New-Almaden*, parmi les fours à marche continue, il n'y a plus en activité que le four de CHRISTY (fig. 299 à 301). O est la cuve du four et F son foyer : les parois qui se trouvent aux deux extrémités sont perforées et convexes, afin

de mieux résister à la pression du minerai. Le four est muni de chambres de condensation et de chambres T pour la dessiccation des minerais. Un four contient 80 à 100 tonnes de minerai, qui sont descendus dans la cuve à l'aide de paniers;

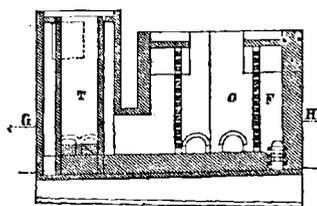


Fig. 300. — Four de Christy; coupe ABCD.

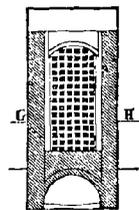


Fig. 301. — Four de Christy; coupe transversale par un cloison.

avec de gros minerais, on établit sur le fond de la cuve un certain nombre de canaux correspondant avec les ouvertures des parois; on met ensuite par-dessus 0,6 m. de gros minerais, puis on forme d'autres canaux, et ainsi de suite, en les faisant plus petits vers la partie supérieure et chargeant en ce point du minerai plus fin; tout

à fait en haut, on met par-dessus le minerai des morceaux de vieux fer, sur lesquels on place une couche mince de fumier pailleux et enfin une couche d'argile. On chauffe pendant 5 jours et 4 nuits, on laisse refroidir durant 3 jours et 3 nuits, et, par les portes latérales, on retire, après avoir enlevé la couverture, le minerai épuisé.

Le four à *granzita* (minerai à gros grains à deux cuves (fig. 302 à 304) avec une trémie commune *a* et deux cheminées ou chambres à gaz *b*, qui sont partagées par deux cloisons, de façon que la cloison qui se trouve au-dessus du foyer soit placée dans le premier tiers inférieur de la hauteur et que celle de la deuxième chambre à gaz soit établie dans le tiers moyen de sa hauteur; par suite de cette disposition, les gaz du foyer traversent d'abord le tiers inférieur du four, puis ils passent dans la deuxième chambre à gaz, d'où ils sont forcés

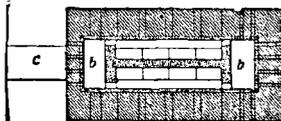


Fig. 302. — Four à granzita; coupe horizontale AB.

par la cloison de retourner dans la cuve du four, dont ils traversent le deuxième tiers, et ils pénètrent dans la partie supérieure de la chambre à gaz qui se trouve au-dessus du foyer. De là, ils se rendent par le dernier tiers du four dans la moitié supérieure de la deuxième chambre à gaz, et finalement ils arrivent par le tube *c* dans les condenseurs. La trémie de chargement est partagée en compartiments, qui, chargés de 45,4 kg. de minerai, sont alternativement vidés toutes les 40 minutes, après que, par les ouvertures *d*, on a retiré le minerai épuisé de chaque côté et à une extrémité du four.

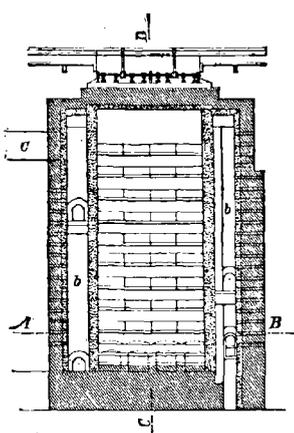


Fig. 303. — Four à granzita, coupe longitudinale EF.

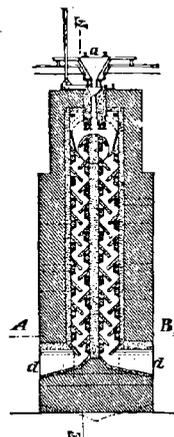


Fig. 304. — Four à granzita; coupe transversale CD.

Le four à *tierras* (à minerai fin ou schlich), construit par SCOTT-HUTTNER, est analogue au précédent, seulement il est muni de trois paires de cuves et de trémies de chargement *e* (fig. 305 et 306); au-dessous de chaque cuve se trouve une plaque de fonte *a*, qui sert pour l'extraction du minerai épuisé et est trois fois aussi grande que l'ouverture qui se trouve au-dessus. A la plaque, reposant par ses deux extrémités sur des rouleaux, on peut imprimer des secousses à l'aide

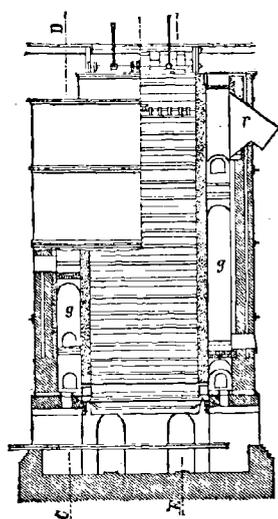


Fig. 305. — Four à tierras; coupe verticale et longitudinale AB.

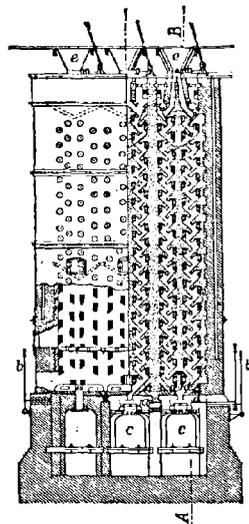


Fig. 306. — Four à tierras; coupes verticales et transversales CD et EF.

du levier *b*. Si la plaque se trouve dans la position moyenne, la colonne de minerai repose tout entière sur elle, ce dernier descendant jusqu'à ce que l'angle naturel de tassement se soit formé sur tous les angles de la plaque, et toute la colonne de minerai reste alors en équilibre. Si maintenant on secoue la plaque à l'aide du levier *b*, le minerai épuisé tombe de tous les angles de la plaque dans les wagonnets qui se trouvent dans l'espace *c*. Les murs de séparation entre deux cuves reposent sur des supports creux *d*. Le foyer se trouve à 1,50 m. au-dessus de l'ouverture de déchargement et l'air de la combustion passe à travers les minerais épuisés chauds. Le four contient 46,3 tonnes et les minerais y restent 34 heures. La plaque est secouée toutes les 10 ou 15 minutes et il tombe en 2 heures de chaque ouverture de déchargement 1 tonne de minerai, et il en est chargé autant. L'introduction des fours SCOTT-HUTTNER a eu une grande influence sur les résultats économiques obtenus à New-Almaden, et ils ont permis d'y traiter avantageusement de grandes quantités de minerai avec une teneur peu élevée.

Les fours à *gros minerai* ressemblent beaucoup aux fours à cuve blindés construits par A. EXELI, à Idria, en 1871. La cuve A (fig. 307 et

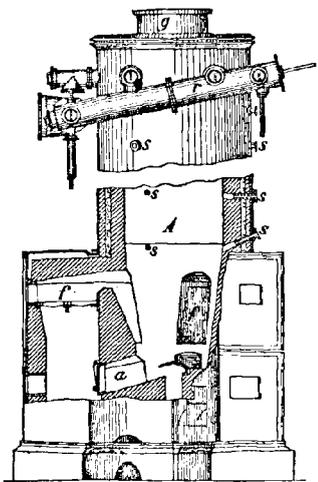


Fig. 307. — Four américain pour l'extraction du mercure.

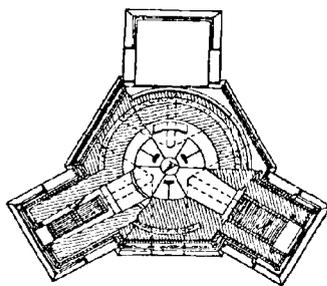


Fig. 308. — Plan du four américain.

308), avec 12 regards *s*, a 1,87 m. de diamètre et 6,30 m. de hauteur; les 4 m. supérieures sont cylindriques, tandis que les 2,30 m. inférieures ont la forme d'un cône tronqué. Au-dessous des 3 foyers *f*, établis latéralement, sont les portes de déchargement *a*. La partie cylindrique du four est revêtue d'un blindage en tôle de 5 mm. d'épaisseur, qui enveloppe une maçonnerie en briques ordinaires épaisse de 12 cm., un remplissage et la maçonnerie intérieure en briques réfractaires, épaisse de 33 cm. La partie angulaire du four est garnie de plaques de fonte bien mastiquées et boulonnées. L'ouverture de chargement ou gueulard *g* est munie d'une fermeture hydraulique; à 60 cm. au-dessous du gueulard se trouvent répartis uniformément les six orifices pour la sortie des gaz et des vapeurs qui, par le tuyau *r* entourant le four, se rendent dans un gros tube en fonte et de là dans les condensateurs.

Presque la moitié de la totalité du mercure se condense déjà dans ce système tubulaire. Le four n'est pas complètement rempli; on laisse vide un espace de 1,2 à 1,5 m. de hauteur, dans lequel les vapeurs peuvent se rassembler. A New-Almaden, on charge toutes les deux heures 720 kg. de minerais riches avec 1,5

p. 100 de coke, de sorte que par jour on traite 10 tonnes avec une dépense de 2,7 m³ de bois et de deux hommes par service de douze heures.

Le mouvement en sens inverse du minerai et des gaz du foyer utilise bien ces derniers, de sorte que les vapeurs qui se dégagent n'ont pas une haute température; le grillage et la distillation sont terminés au-dessous du foyer. Les frais d'entretien de ces fours étant peu élevés, leur service facile, ils se seraient beaucoup plus répandus s'ils avaient aussi convenu pour le minerai fin, parce que les mines californiennes, celles de New-Almaden exceptées, ne fournissent presque que du minerai de cette sorte.

Le *four de Knox* (fig. 309 à 311), employé à la mine de Redington, près Knoxville, a été aussi introduit dans les usines de Sulphur-Bank, de California, de Manhattan, etc. La cuve A, haute de 11,7 m. et garnie de briques réfractaires, est en maçonnerie pleine se rétrécissant en haut et en bas, et elle est munie, dans sa moitié supé-

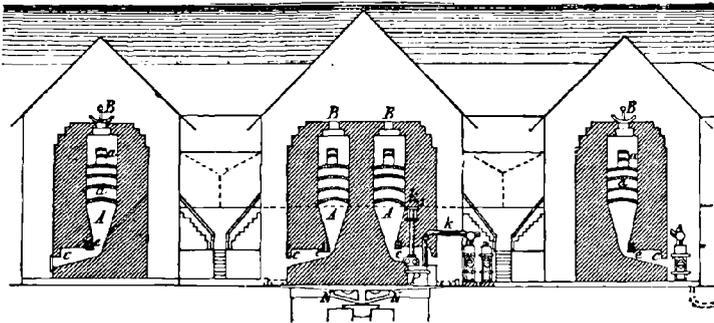


Fig. 309. — Four de Knox; coupe verticale par les ouvertures de déchargement.

rieure, de cinq arceaux en maçonnerie, les trois inférieurs formant deux chambres, dont l'une *a* contient le foyer, tandis que dans l'autre *d*' se trouve le tube abducteur des gaz et des vapeurs; les deux arceaux supérieurs sont plus petits que les inférieurs et laissent entre eux des fentes, de façon que les gaz du foyer puissent pénétrer par une série de ces fentes dans la cuve et par l'autre passer de celle-ci dans la chambre *d*'. Les canaux à air *e* servent pour refroidir la maçonnerie épaisse de 2,5 m. La sole des chambres *d*₁ est garnie d'une plaque en tôle forte, afin d'empêcher la pénétration du mercure. La charge du four se compose de 2 à 3 parties de gros minerai (de 0,06 à 0,2 m. de diamètre) et 1 partie de menu; lorsqu'on a beaucoup de ce dernier et qu'il est humide, on ne traite pas par jour plus de 16 et même 12 tonnes. La cuve, dont le gueulard B est fermé avec un segment de sphère, est complètement remplie avec 75 tonnes de minerai et, par l'ouverture *c*, on retire toutes les heures 1 tonne de minerai épuisé, tandis que par B on remplit le vide ainsi produit, de sorte que la charge reste trois jours dans le four. La grille du foyer *d* est à 6,1 m. au-dessous du gueulard; on la pique toutes les demi-heures. Les gaz du foyer pénètrent entre les arceaux *a*, puis, avec les produits de la distillation, ils se rendent, en passant entre les arceaux opposés, dans la chambre *d*₁ et de là, par le tube *k*₁, dans les condensateurs en fonte I. Ces derniers sont des caisses rectangulaires, ayant 2,4 m. de longueur, 0,75 m. de largeur et 1,5 à 1,8 m. de hauteur, dont le fond est incliné et qui communiquent entre elles par des tubes *k*. Les pla-

ques qui forment le couvercle de ces caisses sont munies d'un rebord et elles sont refroidies avec de l'eau qui déborde et arrose les parois latérales. Les produits condensés se rassemblent dans la partie la plus basse du fond incliné. Les condenseurs en bois qui communiquent avec ces caisses sont disposés d'une manière ana-

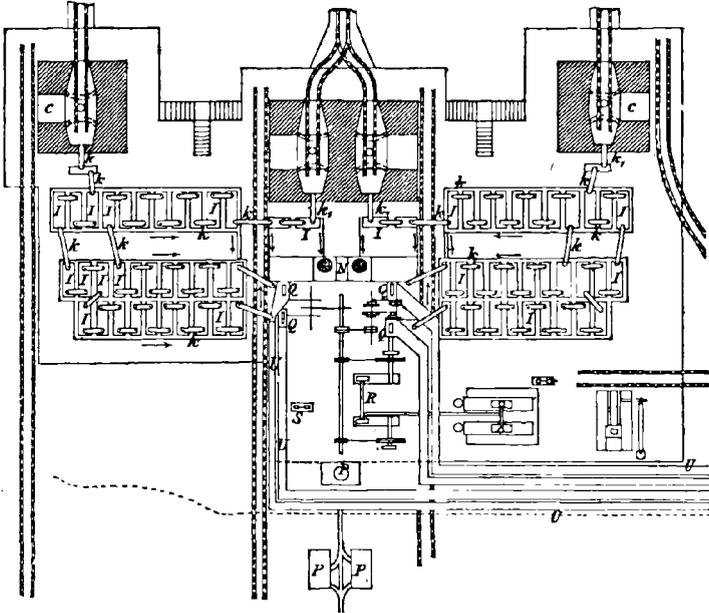


Fig. 310. — Four de Knox; plan.

logue. Les produits de la condensation se rassemblent dans les chaudières N, dans lesquelles on puise le mercure pour le verser dans des bouteilles, tandis qu'on fait écouler l'eau dans des réservoirs P, où il se dépose encore un peu de mercure.

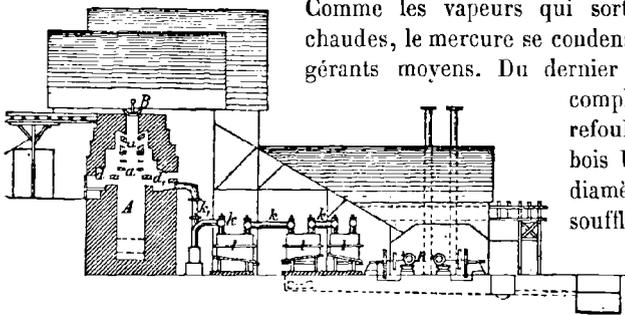


Fig. 311. — Four de Knox: coupe verticale d'un four e vue extérieure des condensateurs.

Comme les vapeurs qui sortent du four sont très chaudes, le mercure se condense surtout dans les réfrigérants moyens. Du dernier condenseur, les gaz complètement refroidis sont refoulés dans les canaux en bois U (de 60 à 75 cm. de diamètre), au moyen d'une soufflerie de Root Q, mise en mouvement, ainsi que la pompe à eau S, etc., à l'aide de la machine R. Après un parcours de 89 m., deux de ces

canaux se réunissent dans un plus grand canal de 1,20 à 1,50 m. de section, qui conduit les gaz dans une tour carrée en bois, établie à une distance de 350 m. et dont l'intérieur, rempli de galets, reçoit un courant d'eau continu. On traite par jour dans un four 96 tonnes de minerai, qui exigent 30 m³ de bois.

Condensateurs. — A *Almaden*, la condensation des vapeurs de mercure a lieu dans des *aludelles*, c'est-à-dire dans des vases d'argile cuite en forme de poires et ouverts à leurs deux extrémités; ces vases sont disposés de telle sorte que (comme le montre la figure 312) l'extrémité étroite de l'un s'engage dans l'extrémité large de l'autre, et après que les joints ont été lutés avec de l'argile et de la cendre, l'appareil de condensation est constitué par de longues files d'aludelles. Les fours à cuve cylindriques sont divisés en deux compartiments par une voûte percée de trous. Dans le compartiment inférieur on entretient le feu; dans le supérieur on introduit le minerai : on charge immédiatement sur la voûte de gros fragments d'un grès contenant du cinabre qui, à cause de sa faible richesse, ne mérite pas d'être trié; sur cette roche on charge le minerai riche. Une voûte ferme le four par en haut; l'ouverture par laquelle on introduit les couches supérieures est couverte avec une plaque d'argile lutée. Les vapeurs se répandent dans les 12 séries d'aludelles. Chaque série a 20-22 m. de long et compte 44 aludelles; il y a par conséquent 528 aludelles dans chaque four. Les séries d'aludelles reposent sur une terrasse à double inclinaison. De l'aludelle qui occupe le point le plus bas, le mercure condensé s'écoule, par une rigole, dans des réservoirs en pierre. Les vapeurs non condensées dans les aludelles arrivent dans une chambre, où la condensation s'achève. La fumée se dégage par une cheminée.



Fig. 312. — Aludelles.

Le réfrigérant pour les vapeurs mercurielles, installé à *Idria* en 1882, consiste en 4 séries de tuyaux composées chacune de trois éléments A (fig. 313), en forme de fer à cheval et réunis par des collets. Ces éléments reposent sur les plaques *v*, et chacun est formé de deux tubes *a* et des pièces *b* et *c*. Les tubes *a* sont fermés avec des couvercles *d*, munis de petites ouvertures pour le nettoyage. Tous les tubes en fonte, excepté le tube *c* et les caisses à stupp *g*, sont revêtus d'une couche de ciment épaisse de 10 à 13 mm., qui a été reconnue comme offrant le plus de résistance à l'action destructive des vapeurs et de l'eau acides. Avant de mettre l'appareil en activité, on verse de l'eau dans les caisses *g* jusqu'au-dessus des tubes *c*, de façon à obstruer leur orifice et à empêcher la sortie des gaz par ce dernier (le registre *n*, mobile horizontalement, sert pour fermer ces mêmes tubes lorsque, pendant la distillation, l'eau de condensation rassemblée en *g* vient à descendre au-dessous de l'orifice des tubes *c*); ouvrant alors des registres établis dans les ajutages *e*, on met l'appareil tubulaire en communication d'une part avec le four et d'autre part avec des canaux condensateurs en maçonnerie et la cheminée centrale. Les gaz pénètrent en *e* dans le condensateur, ils descendent dans le tube *a*, puis par *b* ils remontent dans le deuxième tube *a*, pour suivre encore deux fois une marche analogue dans les

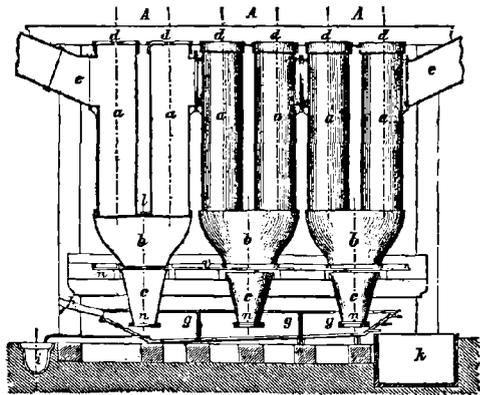


Fig. 313. — Nouveau réfrigérant employé à Idria.

Fig. 313. — Nouveau réfrigérant employé à Idria. A detailed cross-sectional diagram of a cooling apparatus. It shows three vertical columns of pipes (A) supported by a wooden frame. Each column has a funnel-shaped bottom (b) and a top cap (d). The pipes are connected to a base with a water reservoir (g) and a central chimney (n). Labels include A, a, b, c, d, e, g, and n.

éléments suivants. Les produits de la condensation (*stupp*) sont un mélange de mercure finement divisé, de particules de charbon non brûlé, d'hydrocarbures non décomposés, de minerai et de cendre, d'eau provenant de l'humidité de l'air du combustible et du minerai. — L'eau, qui contient de petites quantités variables de sels de mercure solubles, est amenée dans les caisses en bois *k*, où peuvent encore se déposer les substances solides entraînées; de ces caisses elle passe dans de grandes citernes cimentées, où, afin de précipiter le mercure des sels qu'elle renferme, on y projette une solution de sulfure de sodium, et ce n'est qu'après cette épuration qu'on la laisse couler à la rivière.

La *stupp* accumulée sous l'eau sur le fond incliné en avant de la caisse *g*, est amenée au moyen de râbles sur la plate-forme *h*, et après que le mercure entraîné et l'eau se sont égouttés, elle est versée dans des caisses. Le mercure qui s'est rassemblé dans la partie la plus basse de *g* est évacué au moyen d'un tube dans le récipient *i*.

Le condensateur est refroidi avec de l'eau amenée à la partie supérieure et qui, en s'écoulant, enveloppe d'une couche mince uniforme toute la surface des tubes *a* et *b*; l'eau se rassemble ensuite dans un réservoir étanche formé par les plaques *n* *v* et se rend ensuite par un ajutage latéral dans un canal abducteur.

Les *condensateurs à friction* sont ordinairement adaptés sous forme de tamis rotatifs (*revolving screens*) dans des condensateurs en maçonnerie et en fer. Un axe établi dans la maçonnerie et qui reçoit son mouvement du dehors porte une soupape en bois compact, qui placée horizontalement, s'oppose au passage du gaz; il y a trois soupapes ainsi disposées. Lorsque les trois soupapes sont placées verticalement, le condensateur est divisé en deux compartiments et, en faisant varier les angles, on donne au courant gazeux des directions différentes. Des bras en bois adaptés à l'axe, comme les dents d'un peigne, mais disposés en hélice, offrent au courant gazeux un petit obstacle et donnent lieu à la production d'un tourbillon. Les tamis et les condenseurs sont revêtus d'une épaisse couche d'asphalte.

Propriétés et usages du mercure. — Le mercure a un éclat métallique, il est blanc d'étain, il est liquide à la température ordinaire, à $-35^{\circ},5$ il devient solide, ductile, et il bout à 360° . Son poids spécifique est égal à 13,5. Il s'unit facilement avec le plomb, le bismuth, le zinc, l'étain, l'argent, l'or, avec lesquels il donne des *amalgames*. On se sert d'amalgames pour étamer les miroirs, pour la dorure au feu et pour frotter les coussins des machines électriques. Le mercure est en outre employé pour la construction des instruments de physique, pour la préparation du secrétage des chapeliers (dissolution de mercure dans l'acide azotique), pour la fabrication du sublimé, du cinabre, du mercure fulminant, etc. Pour purifier le mercure, on le soumet à la distillation.

Statistique. — De 1850 à 1883, il a été produit par la Californie 1 357 403 bouteilles renfermant chacune 34,695 kg. de mercure, par Idria 272 834 bouteilles et par l'Espagne 1 044 139 bouteilles contenant chacune 34,507 kg. Le prix le plus élevé du mercure a été en 1874 (15 francs); le plus bas en 1883 (3 fr. 75); il est résulté de ce bas prix que des 27 usines californiennes, pas moins de 22 ne fonctionnaient plus en mars 1884. En 1886, la Californie n'a fourni que 29 981 bouteilles.

La production du mercure s'est élevée dans les années 1880 à 1898 aux chiffres suivants (tonnes) :

ANNÉES	ÉTATS-UNIS DE L'AMÉRIQUE DU NORD	ESPAGNE	AUTRICHE- HONGRIE	RUSSIE	ITALIE	EN TOTALITÉ
1880	2090	1580	360	—	119	—
1890	796	1829	542	292	449	3898
1893	1047	1665	512	200	273	3697
1894	1056	1609	519	196	258	3638
1895	1252	1506	535	434	199	3926
1896	1068	1524	564	491	186	3833
1897	905	1709	532	617	192	3974
1898	1076	1681	500	633	192	4082

ZINC¹

Minerais de zinc. — Le zinc ne se rencontre jamais à l'état natif, mais on le trouve fréquemment en combinaison avec le soufre, sous forme de *blende*, ZnS , contenant quelquefois de petites quantités d'indium et de gallium, et avec l'oxygène sous forme de *zinc carbonaté* (*calamine*, *smithsonite*) $ZnCO_3$, et de *zinc silicaté* (*calamine ordinaire*) $Zn^2SiO_4 \cdot H^2O$. On le trouve en outre sous forme de *willemite* (silicate de zinc anhydre), de *zinc oxydé rouge* (oxyde de zinc coloré en rougeâtre par de l'oxyde de manganèse et de l'oxyde de fer), de *franklinite*, Fe^2ZnO_4 , sous forme de *gahnite*, Al^2ZnO_4 , et dans quelques cuivre gris.

Extraction du zinc. — Le zinc peut être extrait de ses minerais par *voie sèche*, à l'aide des procédés suivants :

L'extraction du zinc de ses minerais par voie sèche est basée sur la propriété que possèdent le carbone et les substances contenant du carbone de séparer à une haute température le zinc à l'état métallique de son oxyde (ou de ses silicates). Les minerais qui renferment le zinc à l'état d'oxyde n'ont pas besoin de subir une préparation préliminaire avant la réduction, tandis que ceux dans lesquels le zinc se

1. HISTORIQUE. — Le zinc n'est pas le *zaccitepos* de l'antiquité; mais il n'est pas possible de contester que du zinc ait pu être mélangé au *zaccitepos*, parce que les anciens ne connaissaient pas encore la séparation et la purification des métaux et ils fondaient les minerais tels qu'ils les trouvaient. Le zinc métallique était connu dans l'antiquité, mais seulement sous forme de produit secondaire accidentel (de cadmie); le métal n'avait point encore reçu de nom particulier. Le *ψευδάργυρος* de STRABON est certainement du zinc liquide. En 1460, le moine VALENTIN, d'Erfurt, désigna la cadmie sous le nom de *Zinken* à cause de sa forme, et cent ans plus tard PARACELSE donne le même nom à un métal provenant de la Carinthie, mais il ajoute qu'il ne possède pas de malléabilité, que d'ailleurs il diffère des autres métaux et il l'appelle pour cette raison bâtard des métaux ou demi-métal. AGRICOLA reconnut bien un métal en 1530 dans le bassin de coulée des fours de fusion de Goslar, métal qu'il nomma zinc ou *conterfey*; cependant il ne savait pas qu'il était contenu dans la calamine. Le premier zinc est venu de la Chine et des Indes en Europe et il reçut le nom de *spiauter*, nom qui jusqu'à ce jour s'est conservé en Angleterre pour le zinc brut (*spelter*), tandis que la désignation de zinc n'y est employée que pour le métal laminé. On arriva enfin, à la suite de tentatives répétées, à préparer le zinc à l'état métallique pour la première fois en Angleterre au milieu du XVIII^e siècle. JOHANN RUBERG, originaire du Harz, apporta sur le continent le secret de la distillation du zinc et, en 1798, il érigea la première usine à zinc à Wesollo, dans la Haute-Silésie.

trouve sous forme de carbonate ou de sulfure, la blende et la calamine, doivent avant la réduction être soumis à un grillage ou à une calcination, afin de transformer le sulfure et le carbonate de zinc en oxyde.

Méthode silésienne. — L'extraction du zinc de la calamine préalablement calcinée et de la blende grillée (voy. Acide sulfurique) par distillation dans des moufles est en usage dans la Haute-Silésie, à Stolberg, près d'Aix-la-Chapelle, etc.

Les moufles à zinc de la Haute-Silésie sont de grands vases, à parois assez épaisses, du poids de 200 à 250 kg., qui contiennent 75 à 100 kg. de minerai et 37 à 40 kg. de charbon réducteur. Ils sont hauts de 36 à 70 cm., longs de 170 à 190 cm. et larges de 20 à 26 cm. Les parois sont, à l'ouverture, épaisses de 30 à 35 mm., mais en allant vers le fond du moufle l'épaisseur augmente jusqu'à 50 mm. En général, les moufles ne sont pas munis de glaçure. Les argiles qui entrent dans la composition des moufles ont ordinairement une grosseur de grain de 1 à 3 mm. Les débris de vieux moufles et l'argile calcinée sont ajoutés sous forme d'un mélange de particules grossières (jusqu'à 9 mm. de diamètre) et de particules fines, tels qu'ils sortent du moulin à meules verticales, qui est généralement employé. Le gros grain de l'argile cuite augmente la résistance mécanique des moufles crus, ce qui, à cause de leur poids, n'est pas sans importance. Mais le gros grain aide aussi les moufles à supporter jusqu'à un certain degré les brusques variations de température, et à cause de sa surface de contact moindre il diminue l'action chimique et contribue par conséquent à augmenter la durée des moufles. L'argile cuite fine accroît la densité de la masse et sa conductibilité pour la chaleur, et elle permet en même temps de diminuer l'addition de l'argile crue. L'amaigrissement de la masse seulement par de l'argile cuite fine ne conviendrait pas, parce que les vases auraient une grande tendance à se fendre.

Les moufles sont placés sur des banquettes dans un four voûté de chaque côté d'une longue grille, de manière à ce que la flamme du combustible les enveloppe le plus possible. Le zinc liquide se rassemble dans des récipients en argile, où on le puise avec des cuillers en fer pour le verser dans des moules. La poussière de zinc, qui, au début, se dépose dans les condenseurs, contient environ 98 p. 100 de zinc et sert, par exemple, dans l'impression des tissus, comme agent de réduction énergique.

Le chauffage à la houille est depuis quelque temps presque partout remplacé par le chauffage au gaz d'après le système de SIEMENS ou celui de BOETIUS. Dans le dernier cas, le four a deux générateurs *a* (fig. 314 et 315), de sorte que les gaz en combustion de chaque générateur parcourent chaque moitié du four et ensuite s'échappent par en bas dans le milieu de ce dernier, par un canal principal commun *d*, c'est-à-dire qu'ils passent dans les rampants *c* qui se trouvent entre les moufles et se rendent, par le conduit établissant les communications entre les rampants, dans le canal principal *d*. L'air nécessaire pour la gazéification du combustible arrive dans le four par les carneaux *b*, et l'air pour la combustion du gaz est amené par des canaux *n* ménagés dans les parois du four. Mais, afin d'obtenir une distribution uniforme de la chaleur, la majeure partie de cet air est introduite par les parois du four même dans les canaux *n*, de façon à arriver à la rencontre du gaz seulement à demi brûlé dans le laboratoire et à le brûler peu à peu complètement. Afin d'entraîner les vapeurs si gênantes pour les ouvriers, lors du déchargement des moufles, la voûte de la niche où se trouvent les récipients à zinc est munie de

petits canaux *s*, qui s'ouvrent dans des canaux plus grands *k*, conduisant dans une petite cheminée.

Dans un autre dispositif dû à HAVEL, le moufle A (fig. 316) et le récipient B, qui retient la majeure partie du zinc, sont mis en communication par CF avec le ballon F. Les gaz se dégagent de la buse supérieure G dans un canal abducteur commun J et de là dans la cheminée.

Les gaz qui se dégagent lorsqu'on écoule le zinc sont également conduits par l'écran L dans le canal J.

Méthode belge. — D'après la *méthode belge*, la réduction de l'oxyde de zinc s'effectue dans des tubes d'argile, qui sont disposés par séries horizontales placées les unes au-dessus des autres. Ces tubes (fig. 317) sont cylindriques, leur longueur est ordinairement égale à 1 m., leur diamètre intérieur à 18 cm. Ils sont fermés à une extré-

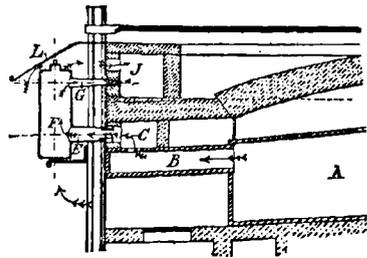
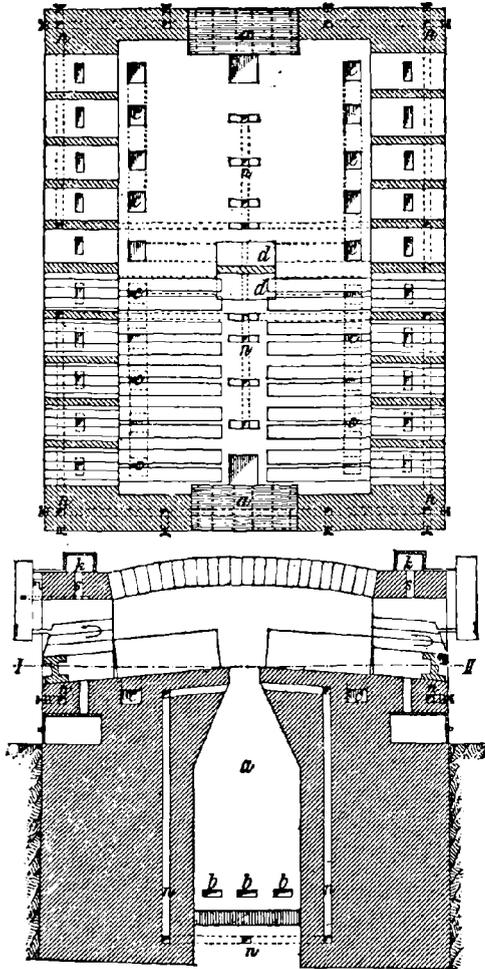


Fig. 316. — Appareil de Havel



Fig. 317. — Tube.



Fig. 314 et 315. — Four silésien avec chauffage au gaz. Fig. 318. — Récipient. Fig. 319. — Allonge.

mité. L'extrémité ouverte est en rapport avec la paroi antérieure du four; elle sert pour introduire la charge, pour faire sortir les vapeurs de zinc et pour enlever les résidus de la distillation. A chacun de ces tubes est fixé un récipient en fonte de 25 cm. de long (fig. 318) et à celui-ci est adaptée une allonge en tôle (fig. 319), longue de 20 cm., dont la surface intérieure est enduite avec de l'argile, et dans laquelle le zinc se rassemble. La figure 320 représente la coupe

perpendiculaire d'un four belge pour la distillation du zinc. Les tubes sont disposés dans un four en séries superposées. Dans ce but, le mur postérieur du four est muni de huit banquettes sur lesquelles s'appuie l'extrémité fermée des tubes, auxquels on donne une légère inclinaison du côté du mur antérieur. Tandis que les fours belges, avec 30 tubes, ne traitaient autrefois que 200 kg. de minerai par jour, on peut, dans les nouveaux fours, avec 70 tubes, en traiter environ 1200 kg.

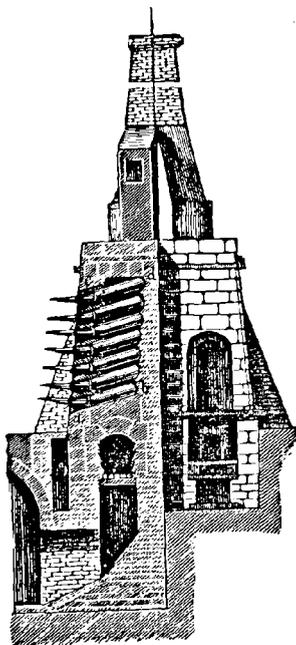


Fig. 320. — Four belge pour l'extraction du zinc.

L'usine à zinc de la Société minière de Marche-Westphalie à Letmathe exploite en moyenne des fours à zinc avec chacun 76 tubes de 1,05 m. de longueur et 16 cm. de diamètre. Dans chaque four on traite par jour 1500 kg. de minerai (2/3 de blende et 1/3 de calamine) avec une teneur moyenne en zinc de 45 p. 100, et on en retire 580 kg. de zinc brut. On consomme environ 23 hectolitres de charbon pour la réduction. Dans chaque four on change en moyenne par jour 3 tubes.

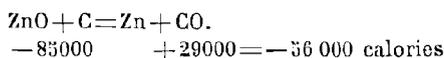
Dans la *méthode anglaise* (Pays de Galles, Sheffield, Birmingham, Bristol), on opère par distillation *per descensum* et l'on se sert de *creusets*. Dans ces dernières années, le procédé a été remplacé, notamment à Swansea, par la méthode belge.

Extraction du zinc au four à cuve. — On n'est pas encore parvenu jusqu'à présent à extraire le zinc au four à cuve, parce que ce métal est réoxydé par l'acide carbonique, ou qu'il se dégage à l'état de vapeur avec les gaz.

LANGWITZ a proposé (1896) de réduire les minerais de zinc sous une pression de 3 atmosphères, afin d'obtenir le zinc à l'état métallique. BIEWEND (1895-1897) veut fondre la blende avec du fer dans un four à cuve; LIEBIG (1897) également, en opérant sous pression. Ces procédés n'ont pas encore trouvé d'applications pratiques.

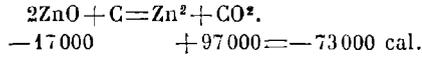
[La question de l'extraction du zinc au four à cuve semble cependant avoir trouvé sa solution dans le procédé proposé tout récemment (1899) par A. SÉBILLOT, procédé dans lequel les minerais de zinc (minerais de zinc purs ou minerais mixtes) sont fondus dans un four disposé de façon à empêcher toute pénétration d'air, afin d'éviter l'oxydation des vapeurs de zinc et d'obtenir la condensation du métal à l'état liquide ¹.]

Des récipients des fours à distiller le zinc il se dégage, comme l'a montré F. FISCHER, de l'oxyde de carbone presque pur. Cela est dû à ce que le carbone solide ne forme que de l'oxyde de carbone :

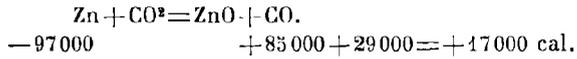


1. Voy. pour la description de ce procédé : D^r L. GAUTIER, *Extraction du zinc au four à cuve par le procédé SEBILLOT*, in *Portefeuille économique des machines*, 1899, p. 104.

ou à ce que l'acide carbonique formé au début est de nouveau réduit ($\text{CO}^2 + \text{C} = 2\text{CO}$); le processus primitif serait par conséquent :



La dernière réaction exige donc beaucoup plus de chaleur que la première; elle est par conséquent invraisemblable. En outre, il faut considérer que le zinc est oxydé par l'acide carbonique : cette réaction a lieu dans les conditions suivantes :



La réduction du zinc est donc produite en majeure partie ou exclusivement par du carbone solide. Pour l'extraction de 65 kg. de zinc il ne faut donc théoriquement que 56 000 calories, soit pour 1 kg. seulement 860 cal., correspondant à environ 0,12 kg. de charbon. Mais, en réalité, on consomme environ 20 fois plus de charbon, de sorte que l'utilisation de la chaleur laisse encore beaucoup à désirer.

EXTRACTION DU ZINC PAR L'ÉLECTRICITÉ

De nombreuses méthodes ont été proposées pour l'extraction du zinc par voie électrique.

D'après un procédé indiqué par SIEMENS et HALSKE (1898), le zinc est séparé électriquement et *distillé*. L'électrode en graphite K (fig. 321) porte sur un cadre en fer W le récipient D. Les vapeurs de zinc se condensent sur les plaques W et W'. Elles sont supportées par des pièces tubulaires G, qui sont maintenues par des anneaux obturateurs, des boulons F et des vis N. Les gaz qui peuvent ne pas se condenser se dégagent par E. Tout ce dispositif peut être suspendu à l'aide de rubans métalliques, qui servent pour le réglage suivant le moyen connu de l'arc voltaïque. X est la charge, C la paroi du creuset, B l'arc voltaïque, T le fond en graphite, duquel le produit de la fusion est évacué par O. Lorsque l'espace intérieur V de la chambre est complètement rempli par les produits de la condensation (ce que l'on reconnaît à la diminution de pression des gaz), on enlève les vis N, on retire de la chambre D' le tube E et les plaques W W' avec leurs pièces tubulaires et on les remplace par de nouvelles plaques. Le tube K et l'enveloppe D' restent à leur place. En dévissant les écrous F, on démonte les pièces tubulaires et on élimine les produits de la condensation. Le procédé COWLES (1884) est analogue.

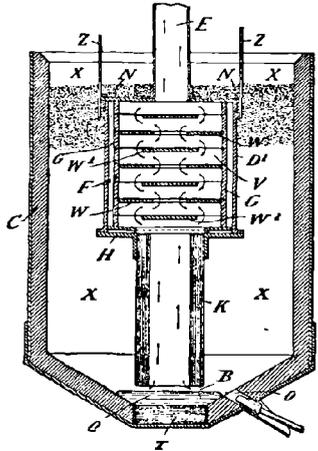


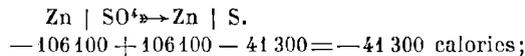
Fig. 321. — Appareil de Siemens et Halske pour l'extraction de zinc par l'électricité.

LORENZ (1895) propose de décomposer par électrolyse le *chlorure de zinc fondu*

et, en réglant convenablement la tension, de séparer en même temps du zinc obtenu le plomb et l'argent.

LUCKOW (1881) s'est servi comme *anodes solubles* de minerais zincifères et de produits de grillage.

Dans le procédé de BLAS et MIEST (1883), le bain pour le traitement de la blende se compose de sulfate de zinc : $ZnSO^4 + ZnS = Zn + S + ZnSO^4$. Par conséquent, autant il se précipite de zinc sur la cathode, autant il s'en dissout à l'anode, tandis qu'il se sépare la quantité correspondante de *soufre*, qui peut être isolé de la gangue déposée en même temps. La blende n'a donc pas besoin d'être grillée, et l'on obtient en même temps le soufre tel quel; en outre, le travail à produire par le courant est aussi plus faible que dans les autres procédés, car, ici, il ne s'agit que de la décomposition du sulfure de zinc, parce que :



il faut par conséquent pour 1 kg. de zinc $41\ 300 : 63,5 = 630$ calories, tandis que pour la décomposition du chlorure et du sulfate de zinc il faut un travail *chimique* plus que double. Toutefois, il est à remarquer que la blende pure conduit mal, que l'ordinaire ferrugineuse conduit mieux.

HERMANN (1885) emploie comme anodes solubles du zinc brut; l'usine Friederichshütte (1885) de l'écumé de zinc; HÖFLICH (1894) de l'oxyde de zinc (voy. p. 373 et 379).

En employant des *anodes solubles*, le travail que le courant aura à produire sera beaucoup moindre. Si dans la décomposition d'une solution de sulfate de zinc l'anode est, par exemple, en zinc pur, 106 100 calories du travail *chimique* sont employées au pôle négatif pour chaque molécule de $ZnSO^4$, mais à l'anode il s'en dégage exactement autant, de sorte qu'il ne reste pour le courant que le transport des ions d'un pôle à l'autre et des travaux *mécaniques* analogues, qui trouvent leur expression dans la tension ou le dégagement de chaleur. JAHN (1883) a montré que malgré les différences dans le travail chimique que doit rendre le courant, la perte totale de force de la pile, par exemple, pour une molécule de sulfate de zinc et de sulfate de cuivre, est la même, parce que lors de la séparation de 1 kg. de cuivre il se dégage 1800 calories, et de 1 kg. de zinc 950 calories, correspondant pour :

	Chaleur libre.	Travail chimique.	
$ZnSO^4$	à 63 200 +	106 100 =	169 300 calories.
$CuSO^4$	à 114 700 +	56 000 =	170 700 —

L'usine de A. HIRSCH, à Ilseburg, dans le Harz, qui, en se servant d'une force hydraulique, a *raffiné électrolytiquement* du zinc probablement en solution acétique, a abandonné cette branche d'industrie (depuis 1896). Les détails du procédé n'ont pas été publiés.

La plupart des inventeurs veulent précipiter le zinc de *solutions*.

L. LÉTRANGE grille d'abord la blende à basse température, afin de la transformer en sulfate de zinc. Les minerais grillés sont ensuite lessivés dans des réservoirs A en maçonnerie revêtus d'asphalte (fig. 322 et 323), qui sont mis en communication à l'aide des tubes *a*. Les résidus sont soumis à un traitement en vue de l'extraction

du plomb et de l'argent qu'ils peuvent contenir; la solution de sulfate de zinc rassemblée dans le bassin B est débarrassée du fer, etc., si c'est nécessaire, et ensuite envoyée, à l'aide de la pompe P et des tuyaux *d* dans la cuve à précipitation C. Les cathodes *b* se composent de feuilles minces de zinc; on peut cependant employer aussi du cuivre ou du laiton poli, desquels le zinc déposé peut être facilement enlevé. Les anodes *c* sont en charbon, en platine ou en plomb. La solution devenue acide par suite de la séparation du zinc s'écoule sans interruption par les tubes *o* et elle sert pour dissoudre des matières qui contiennent de l'oxyde de zinc. Si l'on a à traiter de la calamine très pure ou des cendres de zinc, etc., on les suspend comme anodes

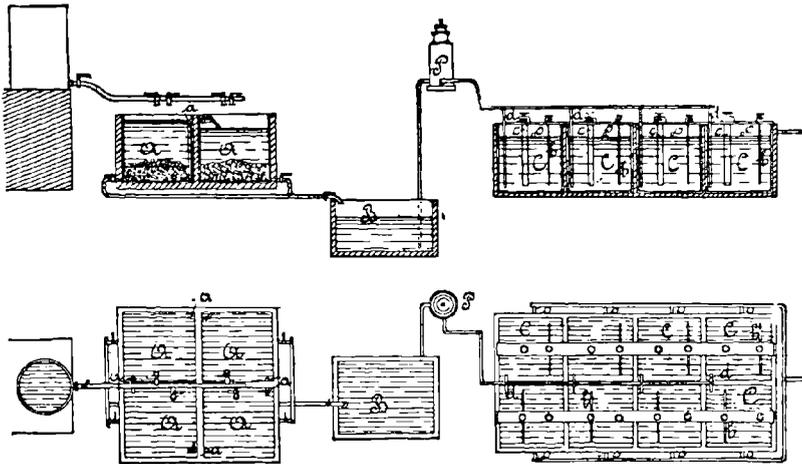


Fig. 322 et 323. — Appareil de Létrange pour l'extraction du zinc par l'électricité.

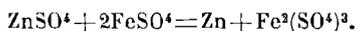
dans le bain, après les avoir mélangées avec un peu de charbon et placées dans un vase poreux.

LÉTRANGE a établi deux dispositifs semblables, l'un dans son usine de Saint-Denis pour le traitement de la cendre de zinc, et l'autre dans le département du Var pour celui de la blende contenant du plomb et de l'argent. Lorsqu'il s'est déposé sur les plaques de laiton suspendues au pôle positif une couche de zinc métallique épaisse de 4 à 5 mm., un ouvrier retire les plaques et détache au couteau les lames de zinc, qui se laissent enlever comme un morceau de cuir. Le métal obtenu est soumis à la fusion. Le procédé indiqué par LÉTRANGE, qui consiste à traiter les minerais par l'acide sulfureux, pour les transformer en sulfates, et à précipiter ceux-ci par électrolyse, pourrait convenir pour utiliser les masses énormes de calamine pauvre de la Silésie supérieure.

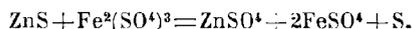
Suivant KOSMANN (1883), on retire en douze heures, à Saint-Denis, en marche régulière, 8 kg. de zinc de la blende grillée, avec une force de 1 cheval, ce qui fait pour une dépense de charbon de 1,4 kg. par heure et cheval-vapeur 2,1 kg. de charbon par kg. de zinc, tandis que dans les usines à zinc de la Haute-Silésie on consomme en moyenne par kg. de métal pour la réduction 2 kg. et pour le chauffage 9,8 kg. de charbon, par conséquent en tout presque 12 kg. — Ces indications semblent très douteuses. Un rendement en zinc de 0,670 kg. par

cheval et par heure ne peut être obtenu qu'avec des anodes solubles. En employant des anodes insolubles, la séparation de 65 kg. de zinc de la solution du sulfate exige 170 000 calories; il faut par suite 2600 calories pour 1 kg. de métal, ou, comme un cheval équivalent par heure à $(75 \times 60 \times 60) : 428 = 631$ calories, au moins quatre chevaux, ou environ sept chevaux, correspondant à environ 10 kg. de charbon, si 50 à 60 pour 100 de la force mécanique sont utilisés. Il faut encore considérer dans le calcul du rendement qu'avec une faible intensité de courant il se dégage aussi de l'hydrogène. Avec une solution de sulfate de zinc à 1,38 de densité, cela n'a pas lieu, par exemple, lorsque par mètre carré de surface polaire il se dépose en une seconde environ 0,5 gr. de zinc (correspondant à 16 ampères).

D'après SIEMENS et HALSKE, il se forme dans les cellules à décomposition électrolytique du zinc et du sulfate de peroxyde de fer, suivant l'équation :



Le sulfate de peroxyde de fer ainsi formé possède la propriété de dissoudre le zinc des minerais sulfurés de ce métal faiblement grillés, en donnant naissance à du sulfate de zinc et à du sulfate de protoxyde de fer, conformément à l'équation :



HEINZERLING (1892) traite les déchets contenant de l'oxyde de zinc par le chlorure de magnésium et de la solution il précipite le zinc par électrolyse.

NAHNSEN (1892) propose de précipiter à chaud électrolytiquement le zinc en solution oxalique ou sous forme de sulfate double; le sulfate de zinc est obtenu par grillage de la blende. Ce procédé, appliqué en Silésie, a été abandonné.

LINDEMANN (1895) mélange la solution du sulfate de zinc avec du sulfure de zinc et précipite ensuite le zinc par électrolyse.

D'après SIEMENS et HALSKE (1896), l'oxyde de zinc est dissous au moyen de sulfate neutre d'aluminium ou par une combinaison naturelle ou artificielle contenant le groupe actif $\text{Al}^2(\text{SO}_4)_3$ (aluns, par exemple) et de cette solution le zinc est séparé par le courant électrique. En employant comme dissolvant du sulfate d'aluminium neutre, il se produit, lors de la dissolution de minerais de zinc contenant de l'oxyde, un mélange soluble dans l'eau de sulfate de zinc et de sulfate d'aluminium basique, qui, étant soumis à l'électrolyse avec des anodes insolubles, est décomposé de telle sorte que du zinc se sépare à la cathode et qu'à l'anode, où il se dégage de l'oxygène, le sulfate d'aluminium neutre est régénéré et peut par suite être employé de nouveau pour la dissolution d'oxyde de zinc. D'après un procédé indiqué ultérieurement (1897) par les mêmes chimistes, les minerais de zinc sont traités par le chlore.

HÖPFNER (1896 et 1897) propose de décomposer électrolytiquement des solutions de chlorure de zinc. La cathode se compose d'un disque fixé sur un axe tournant assez rapidement. L'axe se trouve au-dessus du niveau du liquide, de façon que toujours plus de la moitié (en général 1/2 à 2/3) de la surface du disque soit en dehors du liquide et qu'à chaque rotation tous les points du disque arrivent au contact de l'air. L'électrolyse doit avoir lieu dans un bain à l'état neutre ou faiblement acide aux cathodes et avec des anodes insolubles, en employant une densité de

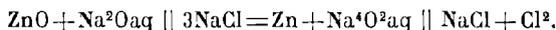
courant élevée; en outre, les anodes doivent être entourées d'une solution de sel marin, de chlorure de calcium ou de chlorure de zinc et séparées des cathodes par des membranes. Le chlore dégagé aux anodes est éconduit et peut être utilisé. Dès que sur les cathodes le dépôt de zinc est devenu suffisamment épais, on peut changer ces dernières, qui peuvent être en zinc. — D'après des indications plus récentes (1898), le chlore produit doit être employé pour dissoudre du zinc. 1 cheval fournirait ainsi par jour jusqu'à 16 kg. de zinc.

Une fabrique anglaise travaillant avec succès d'après le procédé HÖPFNER obtient par cheval-heure électrique 500 gr. de zinc (1898).

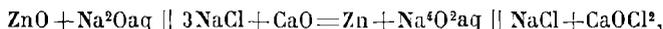
KILIANI (1884) traite la calamine, l'oxyde de zinc, etc., par une solution d'ammoniacale contenant du carbonate d'ammonium. La solution est amenée dans des caisses à électrolyse, le zinc se dépose sur la cathode et de l'oxygène se dégage à l'anode. Les cathodes sont en zinc ou en laiton, les anodes en tôle, le liquide qui s'écoule des caisses à électrolyse est retourné dans les caisses à dissolution. KILIANI a aussi proposé d'employer des solutions d'oxyde de zinc dans la soude caustique.

HERMANN (1884) propose d'employer des sels doubles de zinc et d'alcalis.

D'après HÖPFNER (1892), le zinc est précipité par électrolyse en solution alcaline. Le processus électrochimique serait, avec dégagement de chlore libre :



ou avec production d'hypochlorite de chaux :



RAWSON (1897) emploie des solutions alcalines, BURGHARDT (1897) des solutions ammoniacales, FRANK (1898) veut obtenir en même temps une lessive alcaline.

Afin que le précipité de zinc obtenu en solution alcaline soit compact et pur, MOND (1896) recommande de maintenir en mouvement pendant l'électrolyse le métal sur lequel le zinc doit se précipiter, et, dans cet but, il donne à ce métal la forme d'un cylindre et le fait tourner dans le vase contenant la solution de zinc. Le vase A (fig. 324) est protégé contre l'action de son contenu. Un cylindre rotatif B en fer, en cuivre, etc., plonge en partie dans le liquide, qui consiste en une solution alcaline d'oxyde de zinc; M est une couche d'amalgame de sodium ou de potassium et E est la communication conductrice entre le cylindre B et l'amalgame M. Le sodium oxydé se mélange avec la solution de soude caustique contenue dans le vase et cette solution peut, après l'élimination du zinc, servir pour dissoudre de l'oxyde de zinc, et la solution ainsi obtenue est employée comme il est dit plus haut.

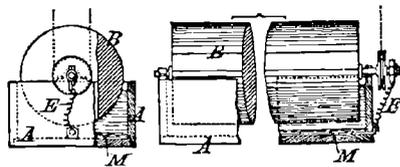


Fig. 324. — Appareil de Mond pour l'extraction du zinc par électrolyse.

DIEFFENBACH (1898) emploie une cellule dite moyenne, en partageant l'électrolyseur au moyen de deux diaphragmes en trois parties, dont les deux extérieures seulement contiennent des électrodes. Le compartiment des anodes et la cellule moyenne sont remplis avec la solution d'un sulfate alcalin, et le compartiment des cathodes avec une solution alcaline de zinc. La soude caustique, qui, lors de l'électrolyse, s'accu-

mule dans la cellule moyenne, est recueillie comme produit secondaire. La teneur en alcali des cellules cathodiques reste constante et le zinc qui se précipite doit être renouvelé par traitement avec des matières contenant de l'oxyde de zinc. La fabrique de Duisbourg, qui appliquait ce procédé, a dernièrement cessé de s'en servir.

Lors de l'électrolyse du zinc en solutions sulfuriques, il se forme du *zinc spongieux*, poudre grise fine, qui se compose essentiellement de zinc, mais ne se laisse fondre que difficilement, et qui, soit à cause de son manque de compacité, soit à cause de sa difficile fusibilité, rend l'emploi de l'électrolyse pratiquement impossible. SIEMENS et HALSKE (1893) attribuent la précipitation du zinc à l'état spongieux à la formation d'hydrure de zinc (ZnH^2), et ils proposent, pour faire disparaître cet inconvénient, d'absorber l'hydrogène qui prend naissance par des halogènes libres ou des combinaisons d'halogènes, qui s'unissent avec l'hydrogène en formant des hydrures des halogènes de ces combinaisons. — MYLIUS et FROMM (1895) ont trouvé que l'éponge de zinc est du zinc dont la cristallisation a été troublée par de l'oxygène.

COEHN (1894) veut empêcher la formation du zinc spongieux par des interruptions fréquentes du courant.

Pour obtenir du *zinc compact* par électrolyse des solutions de sulfate de zinc, il faut, d'après MYLIUS, opérer dans les conditions suivantes : 1° Solution concentrée à la cathode (mélange parfait du liquide); 2° Faible teneur en acide de la solution; 3° Densité de courant d'au moins 1 ampère par décimètre carré; 4° Éviter la formation d'espaces capillaires sur la cathode.

On cherche à réaliser la première condition en employant un agitateur. La teneur en acide libre que doit avoir la solution de sulfate de zinc n'a pas besoin d'être bien forte; il suffit de 0,01 p. 100 d'acide sulfurique. Comme dans les bains à électrolyse, il se reforme toujours, avec dégagement d'hydrogène, de petites quantités d'oxyde de zinc, l'acide libre présent est constamment de nouveau neutralisé, et l'on doit faire en sorte que de nouvelles quantités d'acide soient constamment apportées au bain, ce qui rend le procédé très incommode. — La condition indiquée en 4° est la plus difficile à réaliser. L'apparition de cristaux de zinc saillants ou de bulles d'hydrogène conduit très promptement à la formation d'espaces capillaires, dans lesquels stagne une solution très étendue de sulfate de zinc. Même en employant un agitateur, il n'est pas possible de redonner à la solution le sel et l'acide nécessaires; mais on peut y arriver en mettant dans le compartiment des cathodes une petite anode formée d'une lame de platine, comme le montre la figure 325. Comme agitateur, on emploie un petit appareil actionné par une pompe à jet d'eau, qui repose sur l'aspiration et la chute intermittentes d'une colonne liquide. Ce

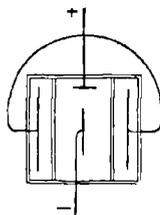


Fig. 325. — Appareil de Mylius.

dispositif a aussi permis de tenir constamment immergées les cathodes, autour desquelles se produit, comme on le sait, une forte dilution, dans une solution concentrée de sulfate. Le zinc obtenu électrolytiquement avec le sulfate ou l'oxyde aurait une pureté exactement en rapport avec celle des préparations employées. En réalité, sa teneur en fer, plomb et cadmium est extrêmement faible. Cependant le métal ne doit pas être considéré comme pur.

D'après FÖRSTER (1898), on parvient à séparer sous une forme convenable des

quantités quelconques de zinc si l'on a soin de maintenir la solution de chlorure de zinc toujours faiblement acide; une solution 1/20-1/30 normale est ce qu'il y a de mieux, bien qu'un abaissement momentané de la teneur en acide à 1/200-1/300 ne soit pas nuisible. Avec une teneur plus élevée en acide, on voit apparaître à la cathode des bulles d'hydrogène, qui donnent au précipité un aspect grenu. On peut cependant éviter cela si, à l'aide du courant secondaire mentionné, on maintient constamment dans la solution une légère teneur en chlore, 0,2 gr. Cl par litre tout au plus. — Ainsi, avec des anodes en zinc commercial ordinaire, qui étaient enveloppées dans une toile lâche, en employant une densité de courant de 1,8 ampère par décimètre carré et une tension de 0,9 volt, on put facilement précipiter en une opération 0,5 kg de zinc; seulement, il se produisit sur les bords des végétations branchues, qui toutefois purent être facilement enlevées mécaniquement. Le zinc obtenu était sans arsenic. En insufflant de l'air pour remplacer le chlore, l'acide se consommait plus rapidement et cela exigeait une surveillance beaucoup plus minutieuse de la teneur en ce dernier.

On ne possède pas encore d'indications satisfaisantes sur le rendement de l'extraction électrique du zinc.

Propriétés du zinc. — Le zinc a une couleur blanc gris, tirant sur le bleuâtre; sa structure est généralement cristalline, lamelleuse, les lamelles sont quelquefois très fines; sa cassure offre un vif éclat métallique. Le zinc coulé près de son point de fusion offre, après un refroidissement rapide, un poids spécifique de 7,11 qui, après un refroidissement lent, est égal à 7,15; lorsque le métal a été coulé à la chaleur rouge, son poids spécifique est de 7,11 s'il s'est refroidi rapidement, et de 7,12 s'il s'est refroidi lentement. Sous l'influence du martelage et du laminage, le poids spécifique s'élève jusqu'à 7,2 et même à 7,3. Le zinc pur est, même à la température ordinaire, un peu malléable et il peut être transformé en lames minces. Mais cette malléabilité disparaît dès qu'il renferme une petite quantité de métaux étrangers, de telle sorte que le zinc ordinaire se rompt sous le marteau, à la température ordinaire. La *malléabilité* maxima du zinc est entre 100 et 150° et le zinc dont la pureté est altérée par d'autres métaux peut même être laminé à cette température; c'est pour cela que pour le réduire en feuilles on se sert de cylindres chauffés. Au-dessus de 150°, la malléabilité du zinc diminue, à 200° le métal est si cassant qu'il peut être réduit en poudre. Le zinc fond à 420°; il distille à 950°. A 500° environ, il s'enflamme au contact de l'air et, en brûlant avec une flamme verdâtre bien éclairante, il donne naissance à de l'oxyde de zinc non volatil (*blanc de zinc*). Sous l'influence de la chaleur, le zinc se dilate très fortement, et c'est pour cela qu'il se rétracte très fortement lorsqu'il se solidifie. Le zinc s'oxyde en présence de la vapeur d'eau surchauffée ($H^2O + Zn = ZnO + H^2$); cette propriété est mise à profit pour enlever au plomb le zinc qu'il renferme. A l'air humide, le zinc se recouvre d'une pellicule d'oxyde. Lorsque le zinc renferme 0,5 p. 100 de plomb, il devient plus malléable; c'est pour cela que l'on ajoute quelquefois une petite quantité de plomb au métal destiné à la fabrication des feuilles de zinc. Pour le zinc qui doit être employé à la fabrication du *laiton* une proportion de plomb ne s'élevant qu'à 0,5 p. 100 est extrêmement nuisible, parce que la présence de ce dernier métal diminue beaucoup la ténacité de l'alliage. Une grande proportion de fer rend le zinc aigre et cassant.

D'après les analyses de SCHNEIDER et PETERSON (1885), les zincs suivants contenaient dans 100 parties :

	I	II	III	IV
Plomb.....	1,4483	1,777 ^a	1,192 ^a	0,633
Fer.....	0,0280	0,0280	0,0238	0,032
Cadmium.....	0,0245	—	—	0,054
Cuivre.....	0,0002	—	0,0002	Traces.
Argent.....	0,0017	Traces.	0,0007	Traces.
Arsenic.....	Traces.	—	—	—
Antimoine.....	—	Traces.	Traces.	—
Bismuth.....	—	—	Traces.	—
Soufre.....	Traces.	0,0020	Traces.	Traces.

I. Zinc de l'usine silésienne Georgshütte. — II. Zinc de la même usine, marque CH. — III. Zinc des usines G. v. GIESCHE. — IV. Zinc des usines Sagor.

Usages du zinc. — Le zinc est employé sous forme de feuilles pour couvrir les toits, pour fabriquer des vases, des gouttières et des tuyaux; il sert dans l'imprimerie, ainsi que pour faire des plaques et des cylindres pour appareils galvaniques, pour préparer des alliages (laiton, bronze, or faux en feuilles, couleurs de bronze, etc.); on l'emploie comme élément de piles électriques, ainsi que pour désargenter le plomb d'œuvre, pour préparer l'hydrogène, pour le zincage ou galvanisation du fer, pour la préparation du sulfate de zinc, etc. Le zinc précipite le cuivre, l'argent, le plomb, etc., de leurs dissolutions. Mis en contact avec le fer, il protège celui-ci contre l'oxydation. Une des principales applications du zinc consiste dans l'emploi de ce métal pour la fabrication d'objets coulés.

On peut se servir pour le *zincage galvanique* du fer d'une solution neutre de sulfate de zinc (à 1,2 de densité), avec une densité de courant de 200 à 700 ampères par m². Le fer recouvert d'une couche de zinc porte le nom de *fer galvanisé*; celui qui est ainsi nommé dans le commerce n'est cependant pas recouvert de zinc par voie galvanique, mais par la méthode ordinairement suivie pour le fer zingué.

Pour précipiter en même temps du cuivre et du zinc, c'est-à-dire pour produire un dépôt de *laiton*, il faut avoir soin, suivant R. BOETTGER, que la quantité de zinc contenu dans la solution soit de beaucoup supérieure à celle du cuivre. Le bain le plus convenable pour le laitonnage consiste en une solution préparée à chaud de 2 gr. de sulfate de cuivre, 14 gr. de sulfate de zinc et 20 gr. de cyanure de potassium dans 464 cm³. d'eau. En prenant une plaque de laiton comme anode, on obtient avec ce bain sur le cuivre, le fer, l'acier, etc., les plus beaux dépôts de laiton.

Statistique. — La production du zinc dans le monde entier s'élève actuellement à environ 430 000 tonnes, ainsi réparties :

Allemagne.....	150 000 tonnes
(Silésie.....)	95 000 —)
Belgique et Hollande.....	130 000 —
France et Espagne.....	33 000 —
Angleterre.....	24 000 —
Autriche.....	8 000 —
Amérique du Nord.....	89 000 —

En 1880 la production totale ne s'est élevée qu'à 237 000 tonnes, elle a par conséquent doublé en vingt ans. En 1860, la production était à peine égale à 100 000 tonnes.

CADMIUM

État naturel, propriétés, extraction et usages du cadmium. — Le cadmium accompagne presque toujours le zinc dans ses minerais, surtout dans la calamine de Silésie et dans la blende. Il a été découvert en 1817, presque en même temps par STROMEYER, à Hanovre, et par HERMANN, à Schönebeck.

Le cadmium est presque exclusivement extrait en Silésie de la poussière brunâtre qui passe au commencement de la distillation du zinc. La réduction de cette matière s'effectue avec du charbon de bois dans de petites cornues cylindriques en fonte, qui sont munies d'une allonge conique en tôle. Le métal qui se trouve dans l'allonge est livré au commerce sous forme de lingots de l'épaisseur du doigt. Le cadmium peut aussi être facilement extrait du zinc cadmifère *par voie humide*, en traitant ce dernier par l'acide chlorhydrique. Le zinc se dissout d'abord dans l'acide, tandis que le cadmium est précipité tant qu'il y a du zinc en excès. On cherche à enrichir le plus possible en cadmium le résidu, qui, lorsqu'on a affaire à des produits plombifères, renferme aussi tout le plomb, et enfin on distille le cadmium.

La Silésie a fourni en 1897 environ 15 500 kg. de cadmium, contre 4 200 en 1890.

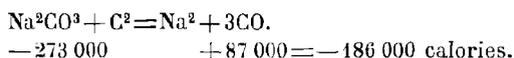
Le cadmium est blanc d'étain très éclatant, ductile et malléable et à l'air il perd son éclat. Il fond à 320° et entre en ébullition à 770°. Un alliage de 10 parties de cadmium, 13,5 d'étain, 49,8 de bismuth et 26,7 de plomb fond dès la température de 75°. L'alliage de Wood, composé de 50 p. 100 de bismuth, 25 p. 100 de plomb, 13 p. 100 d'étain et 12 p. 100 de cadmium, fond à 61°. On recommande pour clichés un alliage de 50 parties de plomb, 36 d'étain et 22,5 de cadmium.

Parmi les *préparations de cadmium*, il n'y a que le *sulfure de cadmium* (CdS) qui soit employé en peinture comme couleur (*jaune brillant*), ainsi que pour communiquer une belle couleur jaune vif aux savons de toilette, et dans la pyrotechnie pour produire des feux bleus. La meilleure manière de procéder pour obtenir ce corps consiste à précipiter une dissolution de sulfate de cadmium avec du sulfure de sodium, à laver, à comprimer et à dessécher le précipité. Le sulfure de cadmium destiné à la fabrication des savons de toilette est livré *en pâte*, broyée à l'huile avec beaucoup de soin.

SODIUM, POTASSIUM ET LITHIUM

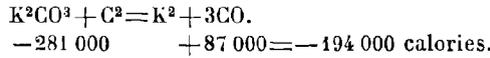
Préparation du potassium et du sodium. — La préparation des métaux alcalins ne se distingue de celle du zinc que parce qu'il est nécessaire d'éviter avec le plus grand soin le contact de l'oxygène atmosphérique sur le métal distillé.

Pour préparer le *sodium*, on calcine le carbonate de sodium avec du charbon :



La séparation de 1 kg. de sodium exige donc 4000 calories, par conséquent beau

coup plus que la réduction de l'oxyde de zinc de la même manière. Le *potassium* s'obtient d'une manière analogue :



Il ne faut donc, à cause du poids atomique plus élevé, que 2500 calories pour 1 kg. de potassium.

Pour obtenir le sodium, on mélange intimement 30 kg. de carbonate de sodium sec, 13 kg. de charbon de bois et 5 kg. de craie, et on introduit le mélange dans des tubes en fonte C (fig. 326), ayant à peu près 1,2 m. de longueur et 13 cm. de dia-

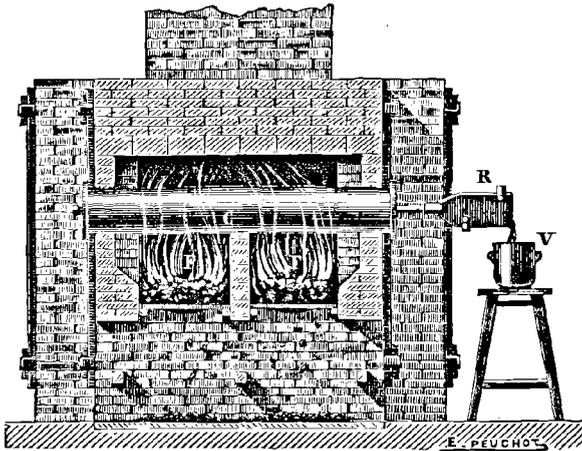


Fig. 326. -- Appareil pour la préparation du sodium.

mètre. Le couvercle antérieur porte le tube abducteur en fer, conduisant dans le récipient R, sorte de boîte plate également en fer. Pour protéger le tube C contre l'action destructive du feu, on l'enferme généralement dans un tuyau en argile. Si l'on chauffe au rouge blanc intense, il se dégage d'abord de l'oxyde de carbone, puis du sodium, qui se liquéfie dans le récipient et s'écoule goutte à goutte dans le vase en fonte V, rempli de pétrole.

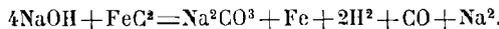
Dans ce procédé, on n'obtient que 40 p. 100 du rendement théorique, parce qu'une partie du sodium brûle et qu'une grande partie, à cause du mélange imparfait, se soustrait à la réduction. Le procédé n'est plus que peu ou pas du tout employé.

Le *potassium* était préparé d'une manière analogue ; dans cette préparation, il se formait quelquefois la combinaison explosive $\text{K}^{\text{C}}\text{O}^6$.

KENDALL (1896) recommande une cornue double, THOMSON (1888) un four à réverbère. Ces procédés ne sont pas entrés dans la pratique.

WINKLER (1890) a proposé, pour préparer le potassium, de chauffer son carbonate avec du magnésium.

CASTNER (1888) réduit l'hydrate de sodium par un *carbure de fer* de la formule FeC^2 (bicarbure de fer), que l'on obtient en chauffant du peroxyde de fer avec du goudron. En chauffant 10 kg. de soude caustique et 2 kg. de bicarbure, la décomposition aurait lieu de la manière suivante :



On aurait alors :

Pour l'hydrate de sodium $4 \times 102\ 000 =$	- 408 000 calories
- le carbonate de sodium.....	+ 273 000 —
- l'oxyde de carbone.....	+ 29 000 —
	<hr/>
	- 106 000 calories

Ce procédé serait donc beaucoup plus favorable que l'ancien; en outre, il faut considérer que la chaleur résultant de la décomposition de FeC^2 , qui n'est pas encore connue¹, doit aussi être ajoutée.

Le procédé a été appliqué de la manière suivante dans la fabrique de CASTNER, à Oldbury. Comme la réduction du sodium a lieu dès la température de 800° , tandis que l'ancien procédé de DEVILLE exige 1500° , on pouvait employer des vases en acier relativement grands qui, comparés aux petites cornues en fonte autrefois indispensables, étaient moins coûteux, plus résistants et fournissaient un rendement plus grand.

Le *carbure de fer* était obtenu sous forme d'une masse ressemblant au coke par chauffage d'un mélange de brai et de copeaux de fer, et après pulvérisation il était

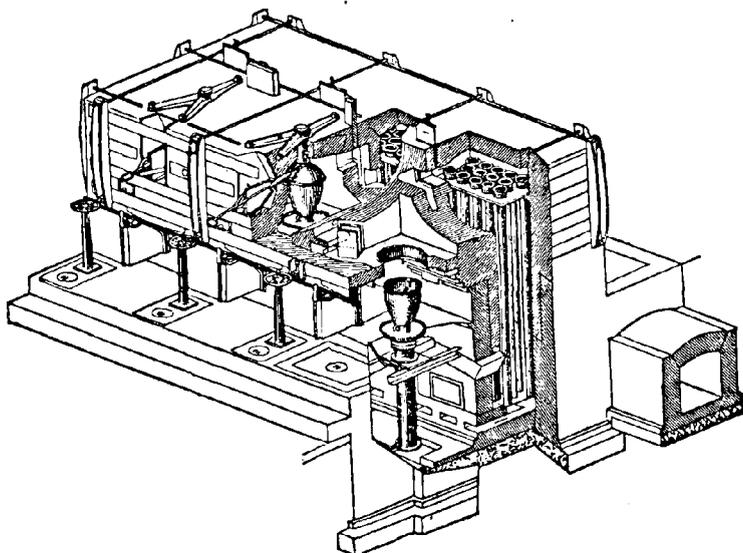
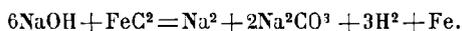


Fig. 327. — Appareil de Castner pour la préparation du sodium.

chauffé à 800° avec de l'hydrate de sodium pendant 1 heure 1/2. On employait pour la réduction 20 creusets (fig. 327), qui étaient chauffés dans un four à gaz du système WILSON. Pour le chargement et le déchargement les creusets sont descendus comme le montre la figure. Le sodium se rassemblait dans des récipients en fer communiquant avec les couvercles; 6 parties d'hydrate de sodium donnaient 1 partie de sodium et 5 parties de carbonate. La réaction devait correspondre à l'équation suivante :



Pour la *préparation du potassium*, on prenait un peu moins de bicarbure, afin d'éviter la formation d'oxyde de carbone.

1. Suivant TROOST et HAUTEFECILLE (1876), le fer pur donne, en se dissolvant dans le bichlorure de mercure, 827 calories, le fer avec 4 pour 100 de carbone 896 calories; mais ce dernier chiffre ne peut pas être appliqué à FeC^2 .

Le rendement de 5,6 kg. de soude s'élevait, d'après MACTEAR, à 0,933 kg. de sodium (calculé : 0,963 kg.), avec 4,851 kg. de carbonate de sodium (calculé : 4,944 kg.).

Une distillation exigeait en moyenne 1 heure 1/2 environ, et l'on peut, par suite, dans cet espace de temps, le four étant disposé pour trois creusets, traiter $3 \times 5,6$ kg., par conséquent 16,8 kg. d'hydrate de sodium, et obtenir 2,79 kg. de sodium et 14,5 kg. de carbonate de sodium. Le four donnerait en un jour, avec 268,7 kg. d'hydrate de sodium, 44,7 kg. de sodium et 232,8 kg. de carbonate anhydre.

Ce procédé est maintenant remplacé par le procédé électrique.

C. NETTO (1888 et 1889) a réduit la soude caustique par le charbon; ce procédé a été également abandonné.

*Extraction du sodium par électrolyse*¹. — Dans l'électrolyse du chlorure de sodium on empêche, d'après GRABAU (1888 et 1890), la destruction des cellules polaires au moyen d'une cloison partant du bord inférieur de la cellule en forme de cloche et se prolongeant jusqu'au-dessus du niveau de la masse fondue. Grâce à cette disposition, il reste entre la paroi de la cellule et la cloison un espace dans lequel la masse fondue ne peut pas pénétrer; par suite, celle-ci ne peut pas non plus se mettre en contact avec la surface externe de cette paroi, et il n'est pas possible qu'entre la masse fondue qui se trouve à l'intérieur de la cellule et celle qui est en dehors de celle-ci il s'établisse une communication électrique à travers les parois de la cellule. Sur une petite échelle l'appareil fonctionnait très bien, mais en grand il se montra tout à fait inservable.

H.-J. CASTNER (1891) obtient le sodium et le potassium par électrolyse des alcalis caustiques à une température aussi basse que possible. La chaudière en fer A

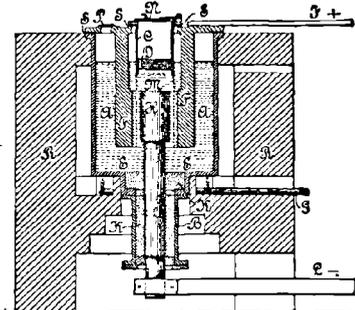


Fig. 328. — Appareil de Castner pour la préparation électrolytique du sodium et du potassium.

(fig. 328) est établie dans la maçonnerie R, de façon que la chaleur produite par le bec de gaz G puisse être répartie bien uniformément. La chaudière A est munie d'une ou plusieurs pièces cellulaires B, qui peuvent recevoir les électrodes négatives, lesquelles doivent être faites d'un métal et pénétrer jusque dans la chaudière. Immédiatement au-dessus de cette cathode est suspendu un vase en fer C, qui est muni à son extrémité supérieure d'un couvercle H, tandis que sur son bord inférieur est fixée une gaze en fil de fer, qui lorsque le vase C a été mis en place entoure la cathode. Les électrodes positives E sont faites d'un métal qui puisse résister à

l'action corrosive des gaz dégagés; ces électrodes forment une partie du couvercle de la chaudière A, ou bien elles peuvent y être boulonnées et elles reçoivent une position telle que lorsque le couvercle est mis en place les électrodes se trouvent à une distance convenable de la gaze n et entourent celle-ci. La communication électrique entre le couvercle et le pôle positif de la dynamo est obtenue au moyen de J, et le pôle négatif de la dynamo est relié par L à la cathode H. Le couvercle est muni d'une ouverture P pour la sortie des gaz qui sont produits par l'électro-

1. Voy. BOUCHERS. *Traité d'électrometallurgie*, p. 26.

lyse; cette ouverture sert aussi pour l'introduction d'un thermomètre. Les points S sont isolés au moyen d'amiante.

Lorsqu'on fait passer un courant électrique à travers l'alcali caustique fondu E, l'eau qu'il renferme est décomposée en hydrogène et oxygène; l'oxygène ou un mélange d'oxygène et d'eau se rend au pôle positif, tandis que le métal alcalin et l'hydrogène ou le métal seul se rendent au pôle négatif. Le métal alcalin, avec l'hydrogène, monte de l'électrode négative et arrive dans le réservoir C, d'où, vers la partie supérieure de l'appareil, l'hydrogène s'échappe autour des bords du couvercle N, pendant que la quantité du métal fondu D va continuellement en augmentant; ce dernier est enlevé de temps en temps à l'aide d'une grande cuiller munie de petits trous, qui laissent passer l'alcali fondu, tandis que le métal reste dans la cuiller. Au bain on ajoute de temps en temps un peu d'alcali caustique, afin de remplacer le métal enlevé.

La cathode peut être fixée dans la pièce tubulaire B, au moyen d'alcali caustique fondu K, qu'on laisse durcir avant de commencer l'opération. Afin d'obtenir un rendement en métal en rapport avec le courant employé, il est nécessaire de ne pas laisser la température de l'électrolyte s'élever à plus de 20° au dessus du point de fusion de l'alcali employé, c'est-à-dire que si l'on traite de la soude caustique, qui fond à 310° environ, la température de l'électrolyte devrait être maintenue au-dessous de 330°. La même précaution doit être prise pour la potasse caustique ou un mélange des deux hydrates, qui a un point de fusion plus bas que la potasse ou la soude caustique. Le procédé donne de bons résultats.

D'après RATHENAU (1898), le vase G (fig. 329) contient l'alcali fondu à décomposer. Dans ce vase plonge l'électrode positive P, en charbon, en fer ou autre matière, tandis que les électrodes de contact N sont établies à une distance suffisante. Le métal prend naissance à la surface et il n'arrive pas en contact avec l'oxygène ou l'halogène dégagé à l'électrode positive. Il convient de ne pas charger les surfaces de contact de plus de 10 ampères environ par cm². On peut donner différentes formes aux électrodes de contact, par exemple celle qui est représentée dans la figure 330 et qui est tout à fait convenable pour l'extraction du sodium. Cette électrode consiste en un sabot S en fer, présentant inférieurement une forme légèrement convexe. Il est fixé à un ruban de cuivre élastique B, qui permet de courber l'électrode latéralement et de l'éloigner ainsi de la surface de la masse fondue. Supérieurement, le ruban est muni d'une pince K, au moyen de laquelle il peut être relié au conducteur commun.

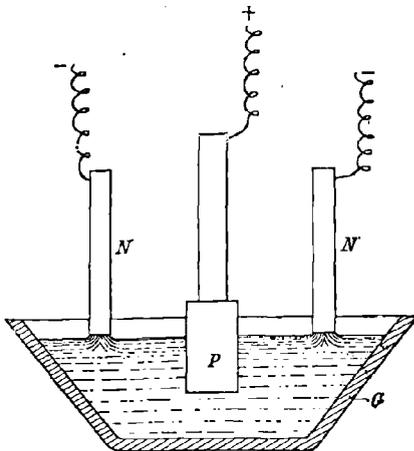


Fig. 329. — Appareil de Rathenau pour la préparation électrolytique du sodium.



Fig. 330. — Electrode négative de l'appareil de Rathenau.

HURTER et MUSPRATT (1893) emploient pour la décomposition de l'hydrate de sodium un vase de fusion en fonte, contenant dans sa partie inférieure A du plomb fondu servant de cathode (fig. 331); isolé par F (amiante, chaux, etc.), le réservoir à plomb est réuni à la partie cylindrique G. Le couvercle K, à travers lequel passe l'anode M, est appliqué, et isolé par J, sur le collet g. Les tubes B, D et d servent pour écouler l'alliage (de sodium et de plomb) et régler la couche de plomb. B peut être fermé en C au moyen d'une soupape. Le réservoir E sert à recevoir l'alliage achevé et le trop plein. L'anode communique avec le conducteur de l'électricité par le couvercle, la cathode par la pièce a.

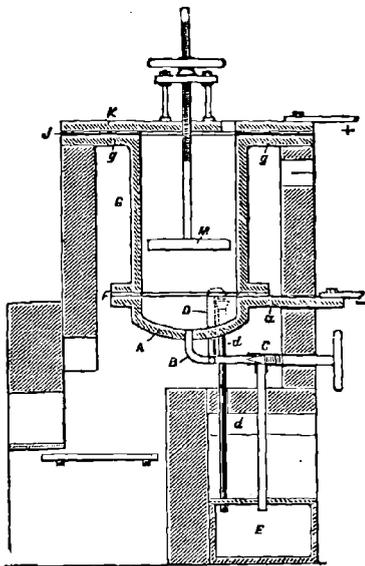


Fig. 331. — Appareil de Hurter et Muspratt pour la préparation électrolytique des alliages du sodium.

VAUTIER (1893) emploie également comme cathode du plomb ou de l'étain fondus (voy. Soude caustique).

DARLING (1895) propose de décomposer l'azotate de sodium; on ne sait encore si ce procédé est applicable en grand.

Le sodium est un agent de réduction important, surtout pour différents composés organiques.

Le potassium entre en ébullition à 667° d'après PERMAN, le sodium à 742°.

Préparation du lithium par électrolyse¹. — D'après GÜNTZ (1898), un mélange à molécules égales de chlorure de potassium et de chlorure de lithium fond à 380°, le mélange $2\text{KCl} + \text{LiCl}$ fond vers 350° et le mélange à poids égaux des deux chlorures entre en fusion à 450°. Ce dernier est le plus convenable pour l'électrolyse, parce que par la décomposition du chlorure de lithium le point de fusion s'abaisse constamment, tandis qu'il s'élève lors de l'électrolyse du mélange de quantités équivalentes des deux sels.

Pour une expérience de laboratoire, on chauffe 200 à 300 gr. du mélange des sels dans un creuset en porcelaine, à l'aide d'un bec de Bunsen. On emploie comme anode une baguette de charbon de 8 mm. de diamètre, comme cathode un fil de fer de 2 mm. de diamètre, placé dans un tube de verre de 8 mm. de diamètre. La séparation du métal a lieu très rapidement avec un courant de 20 volts et 10 ampères.

Pour préparer de grandes quantités de lithium, on emploie un vase en porcelaine de 10 cm. de hauteur, dans lequel on fond 2 kg. du mélange des chlorures. On se sert comme cathode d'une baguette de fer de 15 mm. de diamètre, qui est placée dans un tube en porcelaine de 15 cm. de diamètre. On doit se servir comme anode de charbon transformé en graphite par chauffage électrique, parce qu'il résiste plus longtemps à l'action du chlore. On emploie comme anodes trois baguettes. Dans ces conditions, on peut, avec un courant de 10 à 12 volts et 60 à 80 ampères, maintenir

1. Voy. W. BORCHERS, *Traité d'électrometallurgie*, p. 46 et suiv.

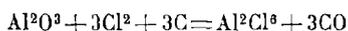
la masse en fusion sans chaleur extérieure et obtenir en 2 heures 25 gr. de lithium. On interrompt le courant, on ferme l'orifice inférieur du tube de porcelaine avec une cuiller en fer et l'on retire du bain le tube avec le lithium qu'il contient. Au bout de quelques instants, le mélange des chlorures se solidifie et l'on obtient le lithium immédiatement à l'état pur en le laissant écouler.

Le procédé indiqué par CASTNER pour la préparation du sodium (voy. p. 468) conviendrait aussi pour la préparation industrielle du lithium.

ALUMINIUM

État naturel et historique. — L'aluminium, sous forme d'alumine (oxyde d'aluminium) et de silicate, fait partie des éléments les plus répandus à la surface du globe; il a été découvert en 1827 par WÖHLER, de Göttingue, et préparé par réduction du chlorure d'aluminium à l'aide du potassium. [En 1854, H. DEVILLE s'occupa de la préparation de l'aluminium et il trouva qu'il était beaucoup moins facilement oxydable qu'on ne l'avait pensé jusqu'ici, qu'en outre il ne s'oxydait pas lorsqu'on le fondait et qu'on le moulait, qu'il conservait son poli au contact de l'eau bouillante et n'était pas attaqué par les acides étendus. L'espérance que donna DEVILLE à la suite de ses recherches, de voir l'aluminium, si généralement répandu dans la nature, acquérir une grande importance industrielle, détermina l'empereur Napoléon III à faire préparer en grand ce métal à ses frais, opération qui fut faite, en 1855, à Javel, dans la manufacture de produits chimiques de Sussex, sous la direction de DEVILLE. Actuellement, l'aluminium est extrait exclusivement au moyen de l'électricité.]

Extraction de l'aluminium. — Jusqu'en 1880, l'aluminium ne fut préparé que par décomposition du chlorure double d'aluminium et de sodium au moyen du sodium. Pour obtenir le chlorure d'aluminium et de sodium, on soumet à l'action du chlore dans une cornue chauffée graduellement au rouge un mélange d'alumine, de sel marin et de goudron :



Le chlorure d'aluminium se volatilise sous forme de chlorure d'aluminium et de sodium et il est condensé dans une chambre revêtue de faïence. Pour séparer l'aluminium du chlorure double, on met ce dernier en contact avec du sodium sur la sole d'un four à réverbère; de l'aluminium est ainsi mis en liberté et aux dépens du chlorure d'aluminium et de sodium, et du chlorure de sodium en excès il se forme une masse saline, qui enveloppe l'aluminium métallique.

CASTNER a réduit le chlorure d'aluminium et de sodium au moyen du sodium (voy. p. 466). Dans la fabrique d'Oldbury, on se servait pour la préparation du chlorure de sodium et d'aluminium de 12 fours à gaz avec récupérateurs; ces fours avaient 6,5 m. de hauteur, 10 m. de longueur et 5 m. de largeur. Chaque four contenait 5 cornues; les 60 cornues fournissaient par jour 2 700 kg. de chlorure double. La sole du four, qui servait pour la réduction du chlorure double par le sodium, avait une forme allongée. On chauffait avec du gaz à 1000° et au moyen d'une trémie on chargeait 12,5 kg. de sodium, 40 kg. de chlorure double et 15 kg.

de cryolithe comme fondant. La scorie était enlevée à des intervalles de 1 heure 1/4 et les 4 kg. d'aluminium formés étaient retirés par une ouverture ménagée dans le fond du four.

Cette fabrique était établie pour une production hebdomadaire de 1,5 tonne d'aluminium, et la préparation de 1000 kg. de métal exigeait les quantités de matières suivantes :

Sodium	2 870 kg.
Chlorure double (Na ² AlCl ⁶).....	10 200 —
Cryolithe.....	3 700 —
Charbon.....	8 tonnes

Pour préparer 2 870 kg. de *sodium*, il fallait :

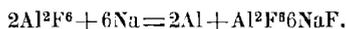
Soude caustique.....	20 000 kg.
Bicarbure de fer (préparé avec { goudron 5 460 { tournure de fer 460)	3 200 —
Creusets en acier.....	2,5 tonnes
Charbon.....	75 —

Pour préparer 10 200 kg. de chlorure double on a besoin de :

Sel marin.....	3 700 kg.
Hydrate d'alumine.....	5 000 —
Chlore.....	7 000 —
Charbon.....	180 tonnes

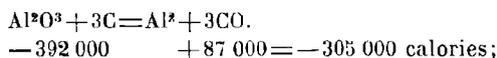
C. NETTO a décomposé la *cryolithe* par le sodium. Dans la fabrique de l'*Alliance Aluminium Company*, à Wallsend, près Newcastle, la cryolithe était fondue au four à réverbère, sur sole sans silice, avec un fondant approprié (généralement du sel marin) et elle était ensuite écoulée dans un vase en fer analogue à un convertisseur. Du sodium métallique en blocs de 5 à 7 kg. était ensuite immergé dans la masse encore fluide et chaude. Au bout de quelques minutes, la réaction était terminée ; le convertisseur était vidé dans un moule à scories en fonte de forme conique, dans la pointe duquel, après refroidissement, on trouvait le métal solidifié. Le procédé n'a pas tardé à être abandonné.

L. GRABAU a réduit le fluorure d'aluminium par le sodium :



Avec ces proportions, le fluorure d'aluminium doit être préalablement chauffé à 600° environ, afin que, lorsqu'il est versé sur le sodium fondu, la réaction se fasse sans échauffement ultérieur. Le procédé n'est pas sorti de la période d'essai.

Préparation de l'aluminium à l'aide de l'électricité. — La réduction de l'alumine par le charbon exigerait un travail chimique considérable :



on ne peut donc pas songer à l'appliquer avec succès dans la pratique, à moins qu'on n'ait recours à l'*électricité*, comme cela a été proposé par COWLES en 1883.

Le procédé de COWLES consiste à soumettre à l'action de l'arc voltaïque un mélange de corindon en grains, de charbon de bois et de grenaille de cuivre, ce dernier servant à absorber l'aluminium mis en liberté par la réduction du corindon. Le four employé pour la réduction consiste en une boîte rectangulaire en briques réfractaires LL (fig. 332) ; cette boîte est fermée par un couvercle mobile NN, muni des ouvertures *n, n* pour l'échappement de l'oxyde de carbone dégagé ; le four est pourvu à ses extrémités de deux trous pour l'introduction de deux grosses électrodes en charbon M et M', ayant 7,5 cm. de côté et 75 cm. de longueur, et communiquant avec le câble venant de la dynamo.

Pour charger le four, on commence par couvrir son fond avec une couche de 10 cm. de houille en poudre fine, OO, imprégnée de lait de chaux et séchée. On

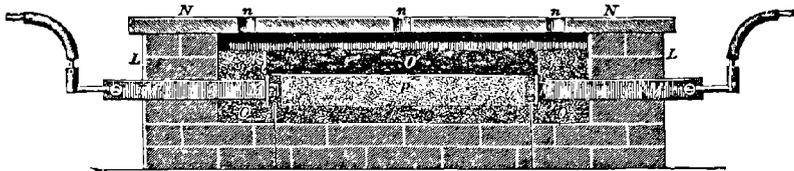


Fig. 332. — Four de Cowles pour l'extraction de l'aluminium par l'électricité.

introduit ensuite les électrodes, en les faisant reposer sur la couche de houille et de façon que leurs extrémités soient distantes de 10 cm. environ ; puis, à l'aide d'écrans mobiles en tôle, on garnit les parties extérieures, contre les parois, avec de la houille chaulée, jusqu'à quelques centimètres au-dessous de couvercle. Cela fait, on emplit complètement le four avec de la houille lavée à l'eau de chaux, en laissant au centre du four un espace vide P. Dans cet espace on met, après avoir enlevé les écrans en tôle, le mélange à réduire, qui se compose, si l'on veut produire du *bronze d'aluminium*, de 7 à 8 kg. de grenaille de cuivre, 5 à 6 kg. d'alumine (corindon en poudre) et quelques kg. de poudre de houille ; le mélange est ensuite recouvert de poudre de houille plus grossière, le couvercle est mis en place, les joints sont lutés, et l'on fait passer le courant. La machine employée donne, avec 125 chevaux et 907 rotations, 1575 ampères et 47 volts. Afin qu'il ne se produise pas de courts circuits, il faut au début intercaler de grandes résistances. Le *bronze d'aluminium*, que l'on trouve au fond du four contient 15 à 35 p. 100 d'aluminium. Le procédé a été abandonné.

Il ne peut plus être question de la préparation de l'aluminium par *électrolyse du chlorure d'aluminium et de sodium*¹. En outre, GRABAU (1892) a proposé, pour préparer l'aluminium par électrolyse, le fluorure d'aluminium ; BUCHERER (1892), PENIAKOFF (1892, 1895, 1897), la SOCIÉTÉ DE L'ALUMINIUM (1893), GRUY (1894) et JEANNIGEN (1895) ont proposé à leur tour le *sulfure d'aluminium*, GOOCH (1895) le chlorure d'aluminium et la cryolithe.

Procédé Héroult. — Le procédé imaginé par HÉROULT a été appliqué de 1888 à

1. Les usines à aluminium de Brême ont préparé pendant un certain temps de l'aluminium au moyen du magnésium. F. FISCHER a montré, il y a déjà longtemps, que le procédé breveté de GRÄTZEL est absolument inapplicable (voy. BORSCHERS, *Traité d'électrometallurgie*, p. 134).

1893 à Froges, près Grenoble, de la manière suivante. Deux turbines de 300 chevaux actionnent 4 dynamos de chacune 6 000 ampères et 15 volts. Pour préparer l'aluminium, on se sert d'un creuset garni de charbon de bois, dans le fond duquel est adaptée une plaque métallique formant l'électrode négative. L'électrode positive consiste en un bloc de charbon (fig. 333). On introduit d'abord dans le creuset un peu de cryolithe; lorsque celle-ci est fondue et que l'électrolyse a commencé, on ajoute peu à peu de l'alumine. Le métal qui se rassemble au fond du creuset est écoulé toutes les 24 heures. Il contient entre 97,5 et 99 p. 100 d'aluminium. On obtiendrait par cheval-heure 16 gr. d'aluminium.

Lorsqu'il s'agit de préparer du *ferro-aluminium* et du *bronze d'aluminium*, l'anode en charbon mobile C (fig. 334) se compose d'une série de plaques de charbon

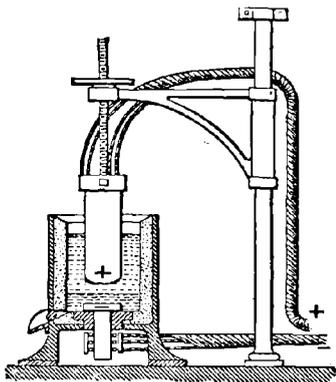


Fig. 333. — Appareil d'Héroult pour la préparation de l'aluminium.

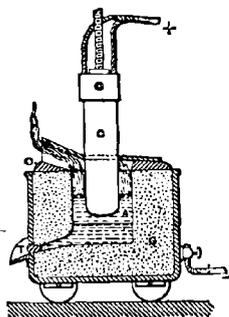


Fig. 334. — Appareil d'Héroult pour la préparation du ferro-aluminium ou du bronze d'aluminium.

reliées entre elles au moyen de rubans de cuivre et qui forment un bloc de 1 m. de longueur et de $1/4$ de m² de section. Le fond du creuset contient du fer ou du cuivre, qui sont peu à peu transformés en un alliage d'aluminium. L'ouverture O sert pour l'introduction de l'alumine et du métal à allier. En T, se trouve un tampon de charbon, qui ferme une ouverture par laquelle on peut, à la fin de l'opération, écoulé l'alliage. Pendant le travail, le courant va de l'électrode C au fer ou au cuivre déposé au fond du creuset. Il doit pour cela traverser une couche d'alumine qui, par suite de sa grande résistance, est amené à l'état liquide. L'aluminium s'unit au cuivre ou au fer formant la cathode, tandis que l'oxygène devenu libre se sépare en C et brûle l'anode. — En 1873, la fabrique de Froges a été transportée à la Praz, en Savoie.

La SOCIÉTÉ MÉTALLURGIQUE SUISSE de Neuhausen a modifié le procédé HÉROULT de la manière suivante : L'appareil a comme pôle positif un faisceau B (fig. 335 et 336), formé de plaques de charbon *b*, tandis que le métal liquide qui se trouve sur le fond ou le fond d'un creuset en charbon A forme le pôle négatif; le fond du creuset A est muni d'un trou de coulée permettant un travail continu. Une caisse *a* en fer, isolée, ouverte supérieurement, est munie d'un épais revêtement A de plaques de charbon, qui sont réunies entre elles au moyen d'un mastic de charbon; ce dernier peut être, par exemple, du goudron, du sirop de sucre ou de glucose. La caisse *a* doit aussi être bonne conductrice. Si l'on veut obtenir une conductibilité très favo-

nable par le contact très intime des parois extérieures en charbon du bassin avec la paroi interne de la caisse, on coule celle-ci autour du creuset en charbon A, de façon que se produise par le refroidissement le contact aussi intime que possible avec le charbon. Dans la caisse *a* se trouvent un certain nombre de chevilles en cuivre *a'*, qui amènent le courant négatif à l'intérieur du bassin A. Le fond est muni dans son point le plus bas d'un canal latéral C, qui peut être fermé avec la baguette de charbon *c*. Dans A plonge l'électrode positive B, dont les différentes plaques de charbon sont appliquées l'une contre l'autre en laissant entre elles des intervalles qui doivent alors être remplis d'une matière conductrice (cuivre ou charbon mou). A l'extrémité supérieure, les plaques de charbon *b* sont maintenues par le cadre *g*, dont l'anneau *e* sert pour suspendre tout le système à une chaîne, à l'aide de laquelle le faisceau de charbon B peut être élevé ou abaissé. Le cadre *h* entourant la périphérie du faisceau est pourvu des pièces de serrage nécessaires, telles que vis, etc., pour la fixation du câble positif.

A l'exception de l'espace nécessaire pour le mouvement du faisceau de charbons, l'ouverture du bassin B est recouverte par des plaques de graphite *k*, dans lesquelles se trouvent quelques ouvertures *n* pour l'introduction des matières; au-dessous de ces ouvertures sont aussi ménagés, si c'est nécessaire, des évidements *m*. Ces canaux *mn* servent aussi pour la sortie des gaz dégagés dans le bassin. Les plaques mobiles *o* servent pour couvrir les orifices *n*. L'espace compris entre les plaques de graphite *k* et le bord de la caisse *a* est rempli avec de la poudre de charbon de bois.

On introduit d'abord du cuivre en fragments dans le bassin A; le faisceau de charbons B étant ensuite amené au contact du cuivre, le courant passe par ce dernier et le fond. Dès que le bain de cuivre liquide servant de pôle négatif est obtenu, on introduit aussi de l'alumine dans le bassin et l'on remonte un peu le faisceau B. Le courant passe maintenant à travers l'alumine, qui fond et se décompose. L'oxygène se rend au charbon *b* et le brûle, de sorte qu'il se dégage de l'oxyde de carbone. L'aluminium ainsi mis en liberté s'unit au cuivre, avec lequel il forme du bronze d'aluminium. On continue maintenant à alimenter le bassin, à mesure que progresse la séparation électrolytique de l'aluminium, en ajoutant du cuivre et de l'alumine. Pour évacuer le bronze d'aluminium liquide rassemblé au fond du bassin, on amène au-dessous du trou de coulée la lingotière *t*, garnie intérieurement de charbon, et on retire la baguette de charbon *c*; on remet celle-ci en place dès que la lingotière est pleine. On continue ensuite l'opération en abaissant encore le faisceau de charbons et ajoutant dans le bassin A de nouvelles charges d'alumine et de cuivre. L'intensité de courant qu'il convient d'employer s'élève à environ 13 000 ampères, avec une tension de 12 à 15 volts.

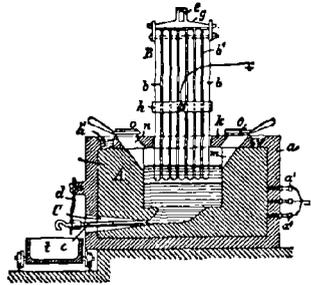


Fig. 335. — Appareil d'Héroult pour la préparation des alliages d'aluminium (Neuhausen); coupe verticale.

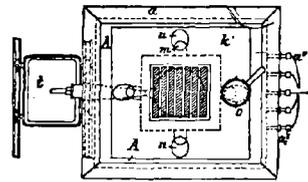


Fig. 336. — Appareil d'Héroult pour la préparation des alliages d'aluminium; coupe horizontale.

Ce procédé a été appliqué à Neuhausen de la manière suivante : Une turbine de 300 chevaux actionnait deux dynamos de chacune 600 ampères et 16 volts. Le courant était amené aux appareils de fusion au moyen d'un gros câble en cuivre. On commençait le travail en chargeant dans le creuset des fragments de cuivre qui étaient fondus par le courant, puis on ajoutait de l'alumine qui se décomposait. L'aluminium fondait dans le cuivre ; à mesure que progressait la séparation du métal, le creuset était chargé, suivant les besoins, de cuivre et d'alumine.

Ce procédé a été aussi abandonné et l'on s'est tourné vers la préparation de l'aluminium pur, en employant, paraît-il, une électrode métallique placée au fond du creuset (comme dans la figure 333, p. 474) et la cathode en charbon *mobile* indiqué par KILIANI (1890). L'oxygène qui, lors de l'électrolyse de l'alumine fondue, devient libre sur le charbon, brûle celui-ci en le transformant en oxyde de carbone.

La BRITISH ALUMINIUM COMPANY, à Foyers (Ecosse), a 5 turbines et des dynamos de 700 chevaux électr. ou 8000 ampères. Le four HÉROULT consiste en une caisse en fer revêtue de charbon, qui forme la cathode. Un faisceau de baguettes de charbon constitue l'anode. La densité de courant à l'anode s'élève à 5 ampères par cm². Le bain de cryolithe fondue est alimenté continuellement avec de l'alumine à mesure que l'aluminium est séparé. — La température s'élève à 750-850°, la tension à 8,5 volts, la densité de courant à 8000 ampères par cellule. Le rendement est égal à 1 kg. de métal par 25 chevaux-heure électriques.

La PITTSBURG REDUCTION COMPANY travaille d'après le procédé de HALL, qui consiste à décomposer électrolytiquement, en ajoutant de l'alumine, des fluorures doubles d'aluminium, $Al^2F^6, 6NaF + Al^2F^6 + CaF^2$. Dans l'atelier se trouvent de grandes caisses rectangulaires en tôle à chaudière, avec un épais revêtement en charbon très dense, qui sert de cathode. Une grosse tige de cuivre amène au-dessus des caisses le courant positif ; à cette tige sont suspendues à l'aide de pinces à vis en fonte des baguettes de cuivre, portant à leur extrémité inférieure de gros cylindres de charbon servant d'électrodes positives et plongeant dans la masse fondue. Le tout est établi sur des briques, afin que l'air en passant sous les caisses empêche leur fond de s'échauffer trop fortement. Les caisses sont munies de voltmètres adaptés à leurs parois ; ces appareils indiquent l'accroissement du potentiel absorbé dans la caisse, et font par suite connaître à l'ouvrier le moment où il faut ajouter de nouvelle alumine. Le bain en fusion est recouvert d'une couche de poussier de charbon. La caisse contient un bassin où se rassemble le métal fondu, qui de temps en temps est écoulé dans des cuillers.

Les éléments réunis dans le bain et les potentiels nécessaires pour la décompositions de chacun d'eux sont les suivants :

Alumine	2,8 volts
Fluorure d'aluminium.....	4,0 —
Fluorure de sodium.....	4,7 —

Tant que l'alumine est en quantité suffisante dans le bain, on ne donne au courant que la tension nécessaire pour sa décomposition ; l'oxygène se combine avec le charbon des anodes, en le transformant en acide carbonique. — Si l'on admet qu'une caisse consomme en moyenne 6 volts, un courant de 1 ampère mû par un

potentiel de 6 volts donne 6 watts de travail électrique, qui sépare 7 gr. d'aluminium en 24 heures.

La fabrique de **NEW-KENSINGTON**, près Pittsburg, qui travaille à l'aide de machines à vapeur, produit par jour, avec 1500 chevaux, 900 kg. d'aluminium. Depuis le mois de juillet 1895, cette société a en activité, aux chutes du Niagara, une usine qui est établie sur les terrains de la **NIAGARA FALLS POWER COMPANY**, à 400 m. au-dessus du nouveau bâtiment contenant les dynamos. Le courant alternatif de 2500 volts et 500 ampères (1700 chevaux électriques) est amené à l'usine par un conducteur souterrain ; il passe ensuite par six transformateurs verticaux, qui convertissent, avec une perte de 3 p. 100 environ, le courant de 2500 volts en 115 volts, avec augmentation correspondante des ampères. Les courants de chaque paire de ces transformateurs sont dirigés dans des transformateurs rotatifs, de chacun 500 chevaux, dont chacun transforme le courant alternatif de 115 volts pour 3600 ampères en un courant constant de 160 volts pour 2500 ampères, avec une nouvelle perte de 3 p. 100. Ces trois transformateurs établis parallèlement fournissent un courant de 7500 ampères, qui est amené à l'atelier contenant les appareils de fusion par de grosses tiges de cuivre de 51,6 cm² ; là, le courant passe par une série de 10 appareils, avec lesquels on obtient par jour une production totale de 1 tonne environ d'aluminium. On a cependant l'intention d'agrandir l'usine en portant chaque transformateur rotatif de 500 chevaux à 800 chevaux et en ajoutant un cinquième de même rendement. La force sera ainsi doublée et la moitié de l'atelier de fusion restée libre sera pourvue d'un double système d'appareils. Le rendement de l'usine ainsi agrandie s'élèvera alors par jour à 2,5 tonnes d'aluminium. — Cette même société a en outre construit une usine dans le domaine de la **HYDRAULIC POWER COMPANY**, près du Niagara, avec six grandes dynamos de chacune 750 chevaux. Le rendement de cette usine s'élèverait approximativement par jour à 2,2 tonnes environ d'aluminium.

La production des usines en activité de la **PITTSBURG REDUCTION COMPANY** s'élève par jour à environ 5000 kg. ou 1500 tonnes par an.

D'après **MINET**¹ (1898), l'électrolyte se compose de 66 parties de chlorure de sodium et 30 parties de fluorure d'aluminium et de sodium, mélange suffisamment fluide pour l'électrolyse à 800°. La tension est de 7,5 volts, dont 3 volts sont employés pour la décomposition, tandis que le reste de l'énergie électrique = 24,5 chevaux-seconde sert pour maintenir liquides les 80 kg. de la masse formant l'électrolyte. Si l'on emploie des courants de 4000 ampères, on peut diminuer la consommation d'énergie électrique pour le chauffage du bain. Mais on ne peut pas la réduire à plus de la moitié de l'énergie totale. Comme parmi les substances contenues dans le bain, le fluorure d'aluminium est celle qui possède la plus faible chaleur de combinaison et se décompose la première, le fluor devenu libre donne avec l'alumine ajoutée pendant l'électrolyse du fluorure d'aluminium et de l'oxygène. On obtient 75 p. 100 du rendement théorique du courant et l'on produit 25 gr. d'aluminium avec un cheval-heure électrique. Le vase à électrolyse est en métal ; comme celui-ci ne résisterait pas à l'action du fluorure fondu, on dérive de la cathode au moyen d'une résistance appropriée environ 1/100 du courant sur le vase à électrolyse. Ce der-

1. *Electrométallurgie*, p. 110 ; Masson et C^o.

nier se recouvre alors intérieurement d'une couche très mince d'aluminium, qui protège le vase contre l'action du bain (fig. 337). Les électrodes sont en charbon. L'aluminium séparé à la cathode C coule dans le creuset *c*.

Avant l'électrolyse, deux électrodes de même matière, cuivre, platine ou charbon, ne présentent aucune différence de potentiel appréciable. Lorsque l'électrode positive est un charbon ayant déjà servi dans un autre bain, l'électrode négative étant un charbon neuf, il y a une faible différence de potentiel, qui disparaît rapidement lorsqu'on réunit les deux charbons par une résistance. Au contraire, avec l'aluminium fondu comme électrode négative, le pôle positif étant en charbon, le système produit un courant de 1,5 à 1,95 volt pendant un temps indéterminé. Si l'on électrolyse avec de très petites forces électromotrices entre les électrodes de charbon, on obtient, avec des tensions de 0,0067 à 0,128 volt, des courants de 0,0021 à 0,0425 ampère et des densités de courant de 0,000003 à 0,00001 ampère par cm^2 . L'intensité de courant est à peu près proportionnelle à la tension, elle est $E = 3,10 \times I$. Avec des tensions de 0,32 à 1,20 volt et des intensités de courant de 0,03 à 9 ampères, l'intensité de courant n'est plus proportionnelle à la tension, mais croît plus rapidement qu'elle. Cela s'applique aussi à des tensions de 1,59 à 4,30 volts, dans lesquelles l'intensité de courant monte de 11 à 120 ampères. On peut exprimer la relation de la tension et de l'intensité de courant dans ces intervalles par l'équation : $E = a + 0,024 I$, dans laquelle 0,024 est la résistance du bain et *a* possède des valeurs s'élevant avec l'intensité de courant de 1,33 à 2,30. Ce procédé, qui a été appliqué de 1890 à 1894 à Saint-Michel, par BERNARD FRÈRES, de Paris, et a été ensuite remplacé par le procédé de HALL, est maintenant pratiqué sur une petite échelle, en vue d'une modification qu'on a l'intention de lui faire subir.

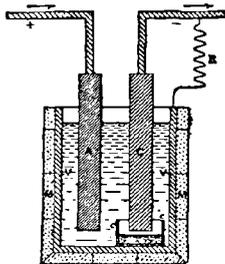


Fig. 337. — Appareil de Minet.

La préparation de l'aluminium par *électrolyse de solutions aqueuses* est sans avenir.

Propriétés de l'aluminium. — L'aluminium est blanc-bleuâtre, il a un poids spécifique de 2,64, il est plus dur que l'étain, mais plus mou que le zinc et le cuivre; il est très sonore; il fond à 660° environ.

L'aluminium est inaltérable à l'air. Cette *inaltérabilité* va si loin que des oxydes métalliques, comme ceux du fer, du plomb, du cuivre, du manganèse et du zinc ne sont pas décomposés au rouge vif par l'aluminium. Lorsqu'on chauffe au rouge des alliages de cuivre pulvérisés riches en aluminium, le cuivre est toujours plus oxydé que l'aluminium; on peut même purifier de l'aluminium impur par coupellation avec du plomb, mais avec de grandes pertes. L'aluminium ne décompose qu'au rouge très vif les oxydes du fer et du cuivre, et il constitue par suite le plus précieux agent de réduction et de raffinage.

L'*hydrogène sulfuré* n'exerce pas la moindre influence sur l'aluminium. L'*acide sulfurique*, avec la dilution dans laquelle le fer et le zinc entrent rapidement en dissolution, n'agit qu'avec une lenteur extrême sur l'aluminium, et l'*acide azotique*, qui dissout ou oxyde tous les métaux, à l'exception de l'or et du platine, ne paraît exercer à l'examen superficiel aucune action sur l'aluminium pur. Les meilleurs dissolvants de l'aluminium sont l'*acide chlorhydrique* et la *lessive de soude*. L'*ammo-*

niaque diluée attaque vivement l'aluminium, en dégageant de l'hydrogène. Les *acides organiques* étendus sont, à froid, sans influence sur l'aluminium. De l'acide acétique à 4 p. 100 et de l'acide citrique à 1 p. 100 ne produisent pas la moindre action sur l'aluminium après un contact à froid de plusieurs jours, pas même en présence de sel marin. Les carbonates et les sulfates alcalins (carbonates de soude et de potasse, sulfate de soude) oxydent instantanément l'aluminium; le borax et les silicates sont décomposés par l'aluminium, le bore et le silicium passant dans le métal et le rendant gris et cassant. Lors de la fusion du métal, la cryolithe et le sel marin sont les corps les plus nuisibles. La première agit également comme dissolvant sur l'aluminium en donnant des sous-fluorures plus riches en aluminium, mais le sel marin en volatilise facilement de grandes quantités, de sorte qu'en général il vaut mieux pour l'aluminium pur ne pas employer de fondant. En fondant l'aluminium avec des silicates, on peut obtenir des combinaisons contenant jusqu'à 70 p. 100 de silicium. Avec 1 à 2 p. 100 de silicium, le métal est déjà très gris, mais à froid il est encore assez mou et tenace; il est vrai qu'à chaud il n'est pour ainsi dire plus malléable; avec une teneur de plus de 2 p. 100, il devient déjà cassant à chaud et à froid. De petites quantités de fer et surtout de cuivre nuisent beaucoup plus que le silicium à la malléabilité de l'aluminium.

L'aluminium peut être forgé à chaud comme à froid. On a pu battre des feuilles de 1/160 de mm. d'épaisseur et étirer des fils jusqu'à 0,1 mm. de diamètre. Lorsqu'on le lamine, l'emploi d'un lubrifiant n'est pas nécessaire; lorsqu'on le tourne il est convenable d'enduire les outils avec de la térébenthine ou du pétrole et de soumettre la pièce travaillée à une rotation rapide. Pour le limer, il est préférable de se servir de limes à entailles simples, parce que les entailles doubles sont facilement obstruées par les particules du métal. Il peut être facilement embouti dans des moules en métal ou en bois, si l'on emploie comme lubrifiant une solution d'acide stéarique dans la térébenthine. Pour rendre les objets mats, on les plonge pendant quelques heures dans une solution chaude contenant 10 p. 100 de soude caustique et 2,5 p. 100 de sel marin, dans laquelle on les laisse jusqu'à ce qu'ils soient devenus noirs, puis on les lave et on les sèche dans de la sciure de bois. Pour le *polissage*, on emploie un mélange d'huile d'olives et de rhum ou de l'émeri et du suif, ou bien du rouge de Paris et de la térébenthine. On obtient un beau poli au moyen de la sanguine ou du brunissoir plongés l'une et l'autre dans un mélange d'huile et de rhum ou dans une solution de borax légèrement ammoniacale.

A cause de sa grande molesse, l'aluminium a de la tendance, lorsqu'on le tourne, le rabote et le lime, à graisser les instruments et à les émousser par suite de l'enveloppement de leur tranchant par les particules de métal y restant adhérentes. Il résulte de là qu'il y a plutôt un arrachement qu'une section et les surfaces sont facilement rugueuses et inégales. On évite cet inconvénient en n'enlevant à la fois que de petits copeaux et graissant fortement et sans interruption avec de l'huile le métal et l'instrument. L'enlèvement de parties d'un plus gros volume réussit le mieux à l'aide de la fraise. Avec une scie circulaire ayant un bon chemin et huilée, le métal peut être coupé presque comme du bois. — Le burin du graveur glisse sur ce métal mou, absolument comme sur le verre ou le diamant. En humectant le métal avec un mélange de 4 parties d'essence de térébenthine et 1 partie d'acide stéarique (ou d'huile d'olives et de rhum) on fait disparaître cet inconvénient.

On peut *fondre* l'aluminium dans des creusets en argile ordinaires, sans qu'il absorbe du silicium et devienne cassant, en admettant que l'on n'emploie pas de fondant et que la température ne dépasse pas beaucoup le point de fusion du métal. La cohésion des particules d'aluminium entre elles est beaucoup plus grande que leur adhésion à la matière du creuset, et il semble (à une température pas trop haute) qu'il ne se produit même aucun contact véritable entre le creuset et le métal. En ajoutant des fondants, on favorise ce contact et immédiatement commence l'absorption du silicium. En toutes circonstances, il est convenable de munir le creuset d'un revêtement de charbon pur ou de goudron mélangé avec un oxyde indifférent.

D'après RÜRUP (1897), on diminue beaucoup le retrait de l'aluminium coulé en ajoutant au métal fondu dans un creuset de graphite, après que celui-ci a été retiré du four, environ 20 gr. de phosphore par 20 kg. d'aluminium fondu. Toutefois, l'aluminium ainsi traité ne pouvait être ni forgé ni laminé, il avait une cassure brève aussi bien à froid qu'à chaud; mais le retassement avait été complètement empêché; la pièce coulée était irréprochable et se laissait très bien polir. — Pour obtenir de l'aluminium destiné à être laminé ou étiré, on fond le métal dans un creuset en fer à une température pas trop haute; on laisse reposer ce dernier un instant et on verse de l'huile de navette à la surface du bain, qui est ainsi rendu brillant comme un miroir. Lorsque l'huile est brûlée, on verse le métal dans le moule (moule vertical en fer, préalablement chauffé), lentement et en un mince filet, de façon que lors de la solidification du métal, s'il commençait à se rétracter (car cet inconvénient n'est pas évité par ce moyen), on puisse en verser encore. Les blocs préparés de cette manière se laissaient toujours très bien laminer, forger et étirer en fils.

Comme *soudure pour l'aluminium*, on a proposé des alliages de zinc, d'étain, de bismuth, etc.

Galvanostégie de l'aluminium. — Pour *argenter les objets en aluminium*, on plonge ceux-ci, après décapage à l'acide azotique chaud, dans une lessive pas trop concentrée de potasse à une température moyenne (15 à 25°), en les y laissant jusqu'à dégagement de gaz. Après avoir été retirés de cette solution, les objets sont secoués, mais non séchés, et placés comme cathodes, avec la mince couche de lessive qui y adhère, dans le bain d'argenteure. On procède de la même manière pour d'autres métaux. Naturellement, l'aluminium recouvert d'une pellicule alcaline ne doit pas en général être introduit dans un bain ayant une réaction acide, parce que, autrement, l'action de l'alcali sur l'acide entraîne une action secondaire nuisible. Aussi, pour le cuivrage, ne peut-on pas employer le bain de sulfate de cuivre ordinaire. Il est convenable de se servir alors d'une des dissolutions que l'on obtient en ajoutant de l'ammoniaque à une solution d'un sel de cuivre, par exemple au bichlorure de cuivre.

La résistance offerte par le dépôt métallique présente de grandes différences suivant la provenance des objets en aluminium. Il y a des sortes pour lesquelles l'argenteure directe, après le traitement indiqué précédemment, ne donne pas encore des produits répondant à toutes les exigences. Dans ce cas, un procédé généralement connu dans la galvanoplastie, l'amalgamation préalable, combiné avec le procédé à la potasse, conduit toujours au but. Après décapage à l'acide azotique, l'objet d'aluminium est plongé dans une lessive de potasse (pas trop concentrée), jusqu'à ce qu'il

se produise un dégagement gazeux. On le maintient ensuite pendant quelques secondes, après l'avoir secoué (mais non desséché) dans une solution étendue d'un sel de mercure, contenant par exemple 6 gr. de bichlorure de mercure par litre d'eau. Lorsqu'on retire l'objet, il se trouve recouvert d'un enduit noir, que l'on enlève par lavage à l'aide d'une brosse. On retourne maintenant l'aluminium dans la lessive de potasse, dans laquelle il se produit alors un très vif dégagement gazeux. Pour plus de sécurité, on peut le plonger encore dans la solution du sel de mercure, le laver de nouveau et le remettre dans la lessive alcaline. En le retirant de celle-ci, on le secoue et ensuite on le suspend comme cathode dans une solution de cyanure d'argent. L'aluminium ainsi argenté peut être laminé, courbé, poli.

On a aussi ajouté aux bains différentes substances organiques, par exemple :

Azotate d'argent.....	68 gr.
Cyanure de potassium.....	68 —
Ammoniaque.....	90 —
Sucre de lait.....	9 —
Eau.....	5,4 litres.

Pour l'argenture à froid :

Azotate d'argent.....	68 gr.
Cyanure de potassium.....	68 —
Ammoniaque.....	900 cm ³
Pyrocatechine ou hydroquinone.....	8 gr.
Eau.....	5,4 litres.

Bain d'or :

Phosphate de sodium.....	45 gr.
Sulfate de sodium.....	3 —
Chlorure d'or.....	3 —
Ammoniaque.....	3 —
Cyanure de potassium.....	1,5 —
Sucre de lait.....	18 —
Eau.....	5,4 litres.

Avec ce bain on peut dorer à froid ou à chaud.

A Neuhausen, on emploie pour le cuivrage une solution de 100 gr. de sulfate de cuivre et 60 cm³ d'acide azotique concentré à 1,334 de densité dans un litre d'eau.

Alliages de l'aluminium. — L'étain, ajouté à l'aluminium dans les proportions de 1 à 15 p. 100, augmente la résistance et la netteté des contours des grosses pièces moulées et diminue le retrait du métal. Cependant, les alliages sont plus cassants, et bien que de très petites quantités d'étain soient avantageuses dans nombre de cas, on n'en ajoute cependant pas habituellement, parce que les pièces moulées reviennent à prix élevé et sont cassantes. On se sert quelquefois d'étain phosphoreux, pour augmenter la dureté et la soudabilité des alliages d'aluminium. — Le nickel durcit les alliages d'aluminium. Avec 7 à 10 p. 100 de nickel et 93 à 90 p. 100 d'aluminium, on obtient le meilleur métal de moulage, dans les cas où l'on veut à la fois la résistance, la dureté et les autres propriétés favorables au moulage. Des alliages pour bijoutiers sont composés comme il suit :

1.	Aluminium	8 parties.
	Nickel.....	26 —
2.	Aluminium	30 —
	Nickel	40 —
	Argent.....	10 —
	Étain.....	20 —

Le *manganèse* durcit l'aluminium et donne plus de netteté aux contours des pièces moulées.

L'aluminium allié avec 5 p. 100 de tungstène et de cuivre résisterait aux acides.

D'après DURAND (1897), un alliage de 2 parties d'aluminium et 1 partie de zinc offre la même résistance que la bonne fonte, mais il est plus tenace, il a une couleur blanche, il s'oxyde difficilement, fond au rouge sombre, à 540-600° environ, et il peut par suite être fondu à un feu de forge dans une chaudière; il devient alors très fluide et remplit bien des moules étroits, et sous ce rapport il est de beaucoup supérieur au laiton.

CL. WINKLER (1892) a montré que des vases destinés à contenir des aliments s'usent peut-être un peu, mais pas beaucoup plus que ceux qui sont faits en argent allié, mais moins que ceux en argentan.

PLAGGE (1892) et d'autres ont trouvé que différentes boissons, bière, vin, etc., n'agissent pas sur l'aluminium. D'après d'autres expériences, dans l'espace de temps durant lequel les aliments et les boissons restent généralement en contact avec les ustensiles employés pour leur préparation ou leur conservation, l'aluminium n'est attaqué qu'à un faible degré, à la température de nos appartements, par les liquides acides et alcalins, ainsi que par les solutions salines. A la température d'ébullition, sa solubilité est très variable et dans nombre de cas elle devient très grande. L'attaque des ustensiles s'amointrit souvent avec le temps, par suite d'une modification de la surface du métal. Le nettoyage, suivant la manière dont il est fait, entraîne toujours une perte de matière relativement importante. Dans les conditions ordinaires, l'ingestion d'aliments ou de boissons cuits ou conservés dans des vases en aluminium ne peut produire sur la santé aucun effet nuisible.

D'après DONATH (1895), la tôle d'aluminium est plus ou moins altérée et attaquée par l'eau bouillante. De l'eau contenant du sulfate de calcium n'a pas produit la moindre action; les chlorures ont agi plus fortement, mais avec les azotates l'action a été assez intense. Il ne faut donc pas, au point de vue hygiénique, soulever contre l'emploi d'ustensiles de cuisine en aluminium de plus grandes objections que celles que l'on peut opposer à l'usage de vases mal émaillés. — En outre, des expériences ont montré que les *graisses* et les acides gras, même au contact de l'air, sont presque sans aucune action sur l'aluminium, qui sous ce rapport peut être considéré comme le plus résistant de tous les métaux employés dans l'industrie. L'aluminium convient donc surtout pour la fabrication de vases destinés à contenir des graisses et des produits riches en matière grasse, ensuite, sous forme de *feuilles d'aluminium*, comme emballage pour les *aliments* et les *conserves* contenant des matières grasses; en outre, indépendamment des autres emplois ou usages déjà connus, il pourra trouver emploi dans l'industrie des corps gras, car il constitue une matière tout à fait convenable pour la construction de vases destinés à la fonte des graisses et des acides gras, de tuyaux de conduite, de cristallisoirs pour les acides gras, à la place des vases en

fer étamé ou émaillé employés jusqu'ici, qui, abstraction faite de leur poids, ont aussi l'inconvénient d'être fortement attaqués, dès que l'étain ou l'émail qui les recouvre offre la moindre lésion, et alors les acides gras prennent une vilaine couleur.

Dans la *saline* d'Ebensee, l'aluminium est employé avec succès pour la confection de différents outils et vases, qui, avec un poids aussi faible que possible, doivent offrir une grande résistance à l'influence du chlore et des acides. Ainsi, les vases de précipitation, les dispositifs pour le pesage du sel lors de son moulage en briquettes, les pinces pour saisir les briquettes de sel sortant de la machine sont en aluminium, et, depuis plus de six mois que l'on s'en sert sans interruption, ils n'ont subi aucun dommage. On emploie aussi à titre d'essai des pelles à sel en aluminium, au lieu de pelles en acier, et l'on a reconnu que l'aluminium résiste beaucoup mieux que le fer et d'autres métaux au sel chaud et humide.

Pour préparer un bon *bronze*, on fond complètement le cuivre, on jette par-dessus l'aluminium en barres, et immédiatement après on l'immerge à l'aide d'une pince dans le bain de cuivre. Ensuite, on brasse bien, en ayant la précaution de retirer la cuiller dès qu'elle est devenue rouge. Après avoir laissé le métal encore un bon quart d'heure dans le four, on retire le creuset, on brasse de nouveau avec une cuiller en fer perforée et enfin on coule au rouge orangé.

La couleur des bronzes avec plus de 20 p. 100 d'aluminium est blanc bleuâtre, entre 20 et 15 p. 100 elle est blanche, à 15 p. 100 commence le passage à la couleur jaune et à 5 p. 100 cette dernière ressemble à s'y méprendre à celle de l'or; le bronze à 3 p. 100 est comparable à l'or rouge. La présence de silicium nuit beaucoup à la production de la belle couleur d'or du bronze; ce corps rend la couleur plus jaune blanc, et celle-ci est même grise dans la cassure avec des teneurs élevées en silicium. Pour tous les usages pour lesquels la couleur du bronze est en jeu, il faut employer des matières pauvres en silicium ou n'en contenant pas du tout. A 140°, les bronzes prennent une magnifique couleur de recuit jaune d'or foncé d'une très grande fixité. — Les bronzes avec plus de 11 p. 100 d'aluminium sont extrêmement cassants à chaud et à froid; avec 11 p. 100 et moins ils gagnent en ténacité, et entre 7 et 5 p. 100 ils acquièrent un degré de ductilité qui n'est atteint par aucun métal.

Au point de vue de la résistance à l'*oxydation*, le bronze d'aluminium surpasse tous les autres alliages. Cette résistance est en général proportionnelle à la teneur en aluminium et inversement proportionnelle à celle en silicium. Le bronze d'aluminium très riche en silicium est moins inaltérable. Si l'on abandonne à lui-même dans un appartement ouvert un bronze avec 3 p. 100 de silicium, au bout de vingt-quatre heures seulement il est recouvert sur ses surfaces de cassure fraîche d'un enduit verdâtre, tandis que du bronze pauvre en silicium, placé dans les mêmes conditions, offre encore après plusieurs années des surfaces de cassure jaunes. Le bronze d'aluminium résiste peu à la sueur, etc. Les belles sortes couleur d'or principalement sont tachées par le contact des doigts et très difficiles à nettoyer. Les bronzes d'aluminium ne résistent pas absolument au vinaigre et aux autres acides organiques. Ils résistent au contraire admirablement aux *solutions de sulfite des fabriques de cellulose*. La résistance est généralement proportionnelle à la teneur en aluminium. Ils se comportent au contact d'autres *acides*, du *chlore*, de l'*alun*, etc., comme avec les solutions de sulfite.

Le bronze d'aluminium est employé aux usages suivants : il a complètement remplacé le bronze phosphoreux dans un grand nombre de *fabriques de cellulose* et de *papier*. Toutes les parties des chaudières à sulfite (vis, soupapes, armatures, corps de pompe, etc.) et des piles à cylindres peuvent être faites en bronze d'aluminium. Cette inaltérabilité du bronze d'aluminium, sa ductilité, sa résistance et sa dureté le rendent particulièrement convenable pour la confection des *tamis* fins, comme ceux qui sont employés dans les fabriques de papier, et pour celle de tous les tamis qui sont exposés à un frottement énergique, comme cela a lieu, par exemple, dans la préparation que l'on fait subir aux *scories Thomas*. La remarquable résistance qu'offre le bronze d'aluminium aux liquides acides le rend, en outre, très propre à la fabrication des *cylindres* en usage dans l'impression des tissus. — A cause de sa dureté, le métal convient très bien pour les coussinets de toutes sortes, surtout parce que sa dureté, comme cela a lieu pour d'autres métaux durs, n'est nullement accompagnée de fragilité; il est aussi convenable pour les *moulins à poudre* et en général pour les outils employés dans la fabrication de la poudre. Les outils en acier donnent facilement, comme on le sait, des étincelles, et c'est pour cela qu'ils sont complètement exclus des poudreries. Le bronze d'aluminium est plus dur et moins cassant que les autres bronzes et il partage avec ces derniers la propriété de ne pas donner d'étincelles par le frottement ou le choc. Il convient aussi très bien pour la confection des tuyères de hauts fourneaux.

Pour préparer le *laiton d'aluminium*, on fond le cuivre comme à l'ordinaire et l'on ajoute avant ou après le zinc la quantité d'aluminium nécessaire. Ce dernier métal est plongé dans le bain à l'aide d'une pince sous forme d'un morceau (mais non à l'état granulé), que l'on maintient immergé jusqu'à dissolution complète; on brasse ensuite le métal avec soin avec une baguette ou une cuiller en fer et comme à l'ordinaire on laisse *bouillir* quelques instants. On peut aussi, pour préparer l'alliage, au lieu d'employer de l'aluminium pur, se servir de bronze d'aluminium riche (20 à 25 p. 100.) Ce dernier est alors simplement fondu avec le cuivre et le laiton est achevé tout comme à l'ordinaire. Plus la teneur en zinc est élevée, moins il faut ajouter d'aluminium, si l'alliage ne doit pas être trop dur et trop fragile. Avec 40 p. 100 de zinc, la teneur en aluminium ne doit pas dépasser 2 p. 100. Ces alliages à teneur en zinc élevée ont la remarquable élasticité des sortes avec moins de zinc.

[Le *magnalium* (alliage de MACH), dont on a beaucoup parlé dans ces derniers temps, est un alliage d'aluminium et de magnésium. On fabrique trois sortes de magnalium : l'alliage à 6-8 p. 100 Mg, pour la tréfilerie, l'alliage à 12-20 p. 100 pour les pièces coulées, et l'alliage à 20-30 p. 100, pour la construction des instruments d'optique, couverts, etc. Ces différents alliages sont supérieurs à l'aluminium par leur blancheur et leur beau poli; on les prépare par simple fusion des deux éléments.

L'*albradium*, préparé par la Société ALBRADIUM SYNDICATE LIMITED, s'obtiendrait de la manière suivante. On fait d'abord un alliage ainsi composé :

Cuivre.....	50 à 90 p. 100.
Nickel.....	2 20 —
Zinc.....	5 25 —
Phosphore.....	2 10 —

On ajoute ensuite à 100 parties d'aluminium pur 5 à 25 parties de cet alliage. L'albradium prend un très beau poli et ressemble beaucoup à l'argent.

Les *alliages* CORNIAS sont susceptibles par leur résistance de recevoir des applications mécaniques et en même temps d'être coulés dans des moules métalliques, en en remplissant intégralement tous les vides; ils restent parfaitement homogènes et fluides pendant leur traitement, et l'oxydation dans les creusets et à la coulée est à peu près nulle, par suite de la formation à la surface du bain d'une fine couche d'alumine continue et adhérente. Voici la composition de quelques-uns de ces alliages :

Cuivre	180	80	40	50
Étain	150	190	200	80
Zinc	660	500	360	—
Alumine	10	230	400	880

Leurs points de fusion sont inférieurs à 800°.

Le *partinium* est un alliage d'aluminium et de tungstène, qui offre une grande résistance, croissant avec la teneur en tungstène (résistance à la traction : 12 à 17 kg. par mm²). Sa densité, égale à 2,89, peut être élevée jusqu'à 3,30 par le laminage, qui augmente sa résistance (celle-ci peut, par ce moyen, être portée jusqu'à 32-37).]

Préparation des métaux difficilement fusibles à l'aide de l'aluminium. — H. GOLDSCHMIDT (1898) a indiqué un procédé particulier pour la préparation des métaux difficilement fusibles avec leurs oxydes, à l'aide de l'aluminium.

[On savait déjà depuis longtemps que l'aluminium est un agent de réduction énergique, mais on ignorait que la température résultant de la combustion de ce métal, se convertissant en oxyde, atteignait un degré suffisant non seulement pour fondre, même sans fondant, l'alumine formée, mais encore pour produire la fusion du chrome, qui est, on le sait, un des métaux les plus difficilement fusibles et qui jusqu'à présent n'avait pu être fondu que par la chaleur de l'arc voltaïque. Cette énorme élévation de température, mise en évidence par GOLDSCHMIDT, provient de la grande chaleur de combustion de l'aluminium, qui, d'après les recherches de STRAUSS, s'élève à 7 140 calories et vient par conséquent immédiatement après celle de l'hydrogène et du carbone et est supérieure à celle des autres métaux ou métalloïdes, comme le montrent les chiffres suivants (voy. aussi le tableau de la page 216) :

Hydrogène	34 200 calories.
Carbone	8 317 —
Aluminium	7 140 —
Magnésium	6 070 —
Phosphore	5 964 —
Sodium	3 293 —
Calcium	3 284 —
Soufre	2 200 —
Fer	1 352 —
Zinc	1 314 —
Arsenic	1 030 —
Étain	574 —
Cuivre	321 —
Plomb	243 —
Bismuth	95 —

Sur ce fait repose le procédé indiqué par GOLDSCHMIDT pour l'obtention à l'état pur et fondu des métaux difficilement fusibles (chrome, manganèse), par réduction de leur oxydes à l'aide de l'aluminium. Jusqu'à présent, on s'était surtout servi de l'aluminium en métallurgie, comme agent de réduction, dans la fabrication du fer et de l'acier, par laquelle est consommée la majeure partie de l'aluminium produit.]

GOLDSCHMIDT emploie, pour produire l'ignition du mélange d'aluminium et de l'oxyde à réduire, une boule ou *cartouche d'allumage*, formée de poudre d'aluminium et de peroxyde de baryum agglomérés avec une matière agglutinante quelconque. Dans cette boule est fixé un morceau de ruban de magnésium, qui est d'abord allumé à l'aide d'une allumette. Un mélange d'aluminium et de peroxyde de sodium présente une température d'inflammation très basse ; lorsqu'on le triture en présence d'une petite quantité d'eau il s'enflamme même à la température ordinaire avec vivacité, en produisant une légère explosion. Le magnésium, la poussière de zinc, le pentasulfure d'antimoine, le carbure de calcium et, comme on le sait, un grand nombre de substances organiques agissent ici comme l'aluminium. Ce dernier doit être employé à l'état divisé, le mieux sous forme de petits grains.

Pour préparer le métal, surtout le *chrome* et le *manganèse* purs, on mélange bien ensemble de l'aluminium et l'oxyde à réduire. On introduit une petite quantité du mélange dans un creuset et on l'y enflamme à l'aide d'une cartouche d'allumage. A mesure que la réaction progresse, on ajoute continuellement de nouvelles quantités du mélange. Par suite de la grande quantité de chaleur dégagée par la réaction, le métal se sépare à l'état fondu et une scorie d'alumine également fondue le surnage. L'opération peut être continue, si l'on a soin de pourvoir le creuset de deux trous de coulée, l'un pour le métal l'autre pour la scorie. Comme la réaction est très rapide, on peut même, dans un creuset de moyenne grandeur, oxyder par minute 1 à 2 kg. d'aluminium ; pendant l'opération, le contenu du creuset reste en fusion tranquille, parce qu'il ne se forme que des produits de combustion solides. C'est pour cela qu'il est possible, dans un espace tout à fait restreint et en un temps extrêmement court, de préparer de la manière la plus simple de grandes quantités de métal. Comme creuset, on peut prendre un creuset en argile brasqué de magnésie. On obtient immédiatement par ce moyen des métaux purs et complètement exempts d'aluminium, si l'on a soin qu'il y ait dans le mélange un léger excès d'oxyde ; l'aluminium est alors entièrement brûlé. Comme, en outre, l'aluminium du commerce est exempt de charbon, on a aussi un métal sans carbone.

Pour les métaux dont la séparation à l'état pur offre des difficultés, il est plus facile de les préparer sous forme d'alliages, comme c'est le cas, par exemple, pour le *titane*, qui, à cause de sa fusibilité extrêmement difficile, ne peut aussi être refondu qu'en alliages. Il a été constaté qu'un alliage de 40 p. 100 de titane et 60 p. 100 de fer est si difficilement fusible et si peu apte à s'allier, qu'on devait préparer un *ferro-titane* à 25 p. 100, qui actuellement se trouve de préférence dans le commerce. De même, on livre aussi au commerce un *ferro-bore* avec 20 à 25 p. 100 de bore. On a aussi produit les alliages correspondants avec le cuivre et le nickel. On prépare en outre un *cuivre-chrome*, qui, avec 10 p. 100 de chrome, offre encore presque exactement la couleur du cuivre, mais est beaucoup plus tenace et plus dur que ce dernier ; il est également employé pour faire d'autres alliages. Des alliages de chrome et de manganèse sont aussi préparés. De la même manière, on a égale-

ment obtenu des *alliages de glucinium*, principalement avec le cuivre, en réduisant en même temps que de la glucine du bioxyde ou du protoxyde de cuivre au moyen de l'aluminium. Les alliages du glucinium peuvent être facilement préparés.

[GOLDSCHMIDT a réduit avec l'aluminium la plupart des oxydes métalliques, mais sans obtenir dans tous les cas la séparation du métal à l'état pur, et il a constaté que jusqu'ici le vanadium n'a pu être préparé par son procédé; l'acide vanadique n'a, en effet, pu être réduit qu'en oxyde, qu'il avait pris tout d'abord pour le métal même, à cause de son aspect métallique.]

La *scorie* qui se forme lors de la réduction des oxydes métalliques avec l'aluminium consiste en oxyde d'aluminium et constitue un *corindon* artificiel. On peut employer ce dernier pour préparer de l'aluminium et se servir ensuite de cet aluminium pour opérer d'autres réductions, usage pour lequel l'aluminium ainsi obtenu est particulièrement convenable, parce qu'il renferme toujours, à l'état libre ou à l'état d'oxyde, une petite quantité du métal pour la préparation duquel il a été primitivement employé. Mais il est préférable et plus avantageux d'utiliser le corindon pour la taille et le polissage, car il offre une grande dureté, qui est supérieure à celle du corindon naturel (émeri); il raie en effet facilement ce dernier et ne peut être que très difficilement attaqué par les diamants des machines perforatrices. La moins grande dureté de l'émeri provient donc de ce que ce dernier contient non seulement des quantités généralement importantes de sesquioxyde de fer et de fer oxydé magnétique, mais encore et toujours plusieurs unités pour cent d'eau, qu'il n'est pas possible d'éliminer complètement par un chauffage au rouge intense. Une certaine teneur, mais peu élevée, en oxydes durs, principalement en oxyde de chrome, qui communiquent à la scorie sa couleur particulière, semble aussi contribuer à la production de cette dureté extraordinaire. Le nouveau corindon artificiel est cristallisé et les cristaux en partie légèrement luisants. Il offre une très grande solidité et peut, sans aucune difficulté particulière, être moulu ou porphyrisé à l'aide de dispositifs convenables, et les meules à aiguiser fabriquées en différentes grosseurs de grains avec la poudre de ce produit présentent une résistance considérable; en outre, leur pouvoir d'affilage est très grand et leur usure très faible.

Dans le corindon qui provient de la préparation du chrome, on remarque de petites cavernes renfermant des *rubis*, qui, dans un tube d'HERROFF, brillent absolument comme des rubis naturels sous l'influence des rayons cathodiques; c'est sans doute pour cette raison que GOLDSCHMIDT a donné le nom de *corubis* au nouveau corindon artificiel. Mais ces rubis n'ont aucune valeur commerciale à cause de leur faible grosseur.

L'obtention simultanée de corindon donne une importance toute particulière à ce mode de préparation des métaux réfractaires, et surtout du chrome. On sait, en effet, qu'actuellement ce dernier métal est employé en très grandes quantités dans l'industrie de l'acier, notamment pour la fabrication des plaques de blindages, et qu'il est préparé presque exclusivement, sous forme de ferro-chrome, avec 40 à 65 p. 100 de chrome, d'après un procédé très compliqué et par conséquent très coûteux (le plus souvent au creuset). Le chrome obtenu par la nouvelle méthode semble appelé à supplanter peu à peu complètement ce ferro-chrome.

Les réactions qui se passent dans le procédé de réduction dont il vient d'être question peuvent aussi être utilisées pour la *production de hautes températures*, en vue du travail des métaux (chauffage, soudage, etc.). L'objet à chauffer est alors entouré

avec la masse réagissante et chauffé par celle-ci. Afin de retenir autant que possible la chaleur produite, la masse est elle-même entourée d'une couche de sable¹.

Statistique. — Depuis que l'aluminium est préparé par voie électrométallurgique, sa production a toujours été en augmentant, comme le montre le tableau suivant :

ANNÉES	ALLEMAGNE		SUISSE	ANGLETERRE	FRANCE	ÉTATS-UNIS	PRODUCTION TOTALE
	Production.	Impor- tation.					
1885.....	10 ton.	—	—	1,0 t.	1,9 t.	0,2 t.	13,1 t.
1886.....	10	—	—	1,0	2,4	2,9	16,3
1887.....	15	—	—	1,0	2,0	8,1	26,1
1888.....	15	—	—	11,5	4,1	8,6	39,2
1889.....	—	—	—	34,5	14,8	21,6	70,9
1890.....	—	—	40,5 t.	70,0	37,0	27,8	175,3
1891.....	—	—	168,6	52,5	36,0	76,1	333,3
1892.....	—	—	237,3	41,0	75,0	133,6	487,0
1893.....	—	—	437,4	—	137,0	151,3	716,8
1894.....	—	—	600,0	—	270,0	370,4	1 240,3
1895.....	—	—	650,0	—	360,0	416,7	1 426,7
1896.....	—	591,5 t.	700,0	—	500,0	589,6	1 789,6
1897.....	—	942,4	800,0	300,0	500,0	1 814,4	3 414,4
1898.....	—	—	—	—	—	2 350,0	4 030,0

Le prix de 1 kg. d'aluminium s'est élevé :

En 1855 à.....	1250 fr.	Au commencement de 1891 à.....	15 fr.
— 1856 à.....	375	De la fin de 1891 à 1893 à....	6 25
— 1857 à.....	300	En 1894 à.....	5
De 1857 à 1886 à.....	125	— 1895 à.....	3 75
En 1886 à.....	87 50	— 1896 à.....	3 25
— 1888 à.....	59	— 1897 à.....	3 15
Au commencement de 1890..	34 75	— 1898 à.....	2 75
A la fin de 1890.....	19		

Le rendement des usines à aluminium actuellement existantes est évalué aux chiffres suivants :

	Force mécanique.	Rendement par jour.
<i>États-Unis :</i>		
New Kensington.....	1600 chevaux.	900 kg. d'aluminium.
Niagara Falls.....	5500 —	3000 —
<i>Suisse :</i>		
Neuhausen.....	4000 —	2000 —
Rheinfelden.....	6000 —	3500 —
<i>France :</i>		
La Paz.....	2500 —	1200 —
Saint-Michel.....	2000 —	1000 —
<i>Grande-Bretagne :</i>		
Foyers (Ecosse).....	3000 —	1500 —
<i>Norvège :</i>		
Chutes du Sarpfos.....	5000 —	2800 —

1. Voy. *Portefeuille économique des machines*, année 1900, p. 61 et 71.

MAGNÉSIUM

Propriétés et extraction du magnésium. — Le magnésium, qui se trouve en quantités inépuisables, sous forme de chlorure et de bromure de magnésium, dans l'eau de la mer et dans la carnallite, sous forme de sulfate de magnésium, dans la kiésérite, la schoenite et la kainite, sous forme de carbonate, dans la magnésite et les dolomies et qui en outre constitue, à l'état de silicate, l'élément principal d'un grand nombre de roches, est un métal blanc d'argent, dont la dureté est à peu près égale à celle du spath calcaire, et qui se ternit à l'air. Il s'enflamme un peu au-dessus de son point de fusion et brûle avec une lumière blanche éclatante, en donnant naissance à de la magnésie. Son poids spécifique est égal à 1,743.

On préparait autrefois le magnésium comme l'aluminium, en réduisant le chlorure de magnésium ou la carnallite par chauffage avec du sodium.

C'est R. BUNSEN (1852) qui, le premier, a préparé le magnésium par *électrolyse* du chlorure de magnésium, à l'aide de son élément zinc-charbon. Il employait comme cellule à décomposition un creuset en porcelaine de 9 cm. de hauteur et 5 cm. de diamètre; ce creuset était divisé en deux compartiments par une cloison descendant jusqu'à la moitié de la hauteur totale; à travers le couvercle, percé de deux trous, passaient les deux pôles en charbon de la batterie; le pôle négatif était dentelé de façon à retenir au-dessous du sel en fusion le magnésium réduit, qui sans cela remonterait à la surface et y brûlerait en partie. F. FISCHER a indiqué le premier que le chlorure de potassium et de magnésium (KMgCl^3 , carnallite) est très convenable pour la séparation électrolytique (c'est-à-dire à l'aide de dynamos) du magnésium et que la combustion de ce dernier peut être empêchée au moyen d'un courant de gaz réducteurs.

Des appareils pour la préparation du magnésium par électrolyse du chlorure double de potassium et de magnésium ont été imaginés par F. FISCHER, GRAETZEL et BORCHERS¹. L'appareil de GRAETZEL, qui, avec celui de BORCHERS, est le seul convenable pour la préparation en grand du métal en question, offre les dispositions suivantes.

[Le vase VV (fig. 338), qui contient le sel double à décomposer, est en fonte et sert en même temps de cathode; il est chauffé extérieurement et hermétiquement fermé par le couvercle *c c*, qui laisse passer deux tubes *t, t'* et un vase poreux OO. Les tubes *t* et *t'* servent à l'introduction et à la sortie d'un gaz réducteur, destiné à empêcher l'oxydation du magnésium devenu libre. Le vase OO est fermé inférieurement, mais muni, un peu au-dessus de son fond, d'ouvertures F, F, de façon que le sel fond puisse se mettre facilement de

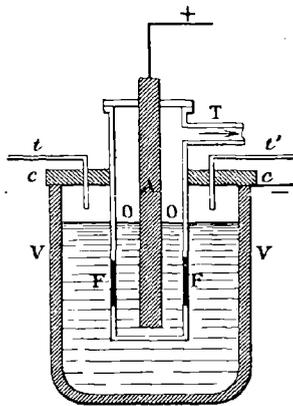


Fig. 338. — Appareil de Graetz pour la préparation du magnésium par électrolyse.

1. Voy. AD. MINET, *Electro-metallurgie*, p. 135 et suiv., et W. BORCHERS, *Traité d'électro-metallurgie*, édit. française par L. GAUTIER, p. 22 et suiv.

niveau dans la cuve VV et le vase OO. Ce dernier renferme l'anode A et est muni latéralement d'un tube de dégagement T, par lequel se dégage le chlore au fur et à mesure de sa production.]

Le magnésium n'est guère produit qu'en Allemagne par électrolyse de la carnallite, mais son industrie est bien loin d'avoir acquis l'importance de celle de l'aluminium.

Les applications industrielles du magnésium ne sont, en effet, que peu nombreuses. On ne peut songer à s'en servir pour l'*éclairage* que dans des cas particuliers (pour produire des signaux, en photographie, etc.).

CHAPITRE IV

MATIÈRES PREMIÈRES ET PRODUITS INORGANIQUES DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

EAU ET GLACE

État naturel. — L'eau se rencontre surtout sous forme d'eau de pluie, d'eau de source, d'eau de rivière et d'eau de mer. Si, après le coucher du soleil, les objets qui se trouvent à la surface de la terre se refroidissent au-dessous du point de formation de la rosée, une partie de l'eau qui existe dans l'air à l'état gazeux se précipite sur les corps en petites gouttelettes, qui forment la *rosée*, laquelle se solidifie elle-même au-dessous de zéro, sous forme de *gelée blanche*. Lorsqu'une grande quantité d'air se refroidit au-dessous du point de formation de la rosée, la quantité d'eau correspondante se sépare également en petites gouttelettes et il se forme alors des *brouillards* ou des *nuages*. Ces gouttelettes s'abaissent peu à peu et, si les couches inférieures de l'air sont plus chaudes et par suite non encore saturées d'eau, elles repassent à l'état de vapeurs; mais elles tombent sur la terre sous forme de *pluie* — de *neige* ou de *grêle*, si elles gèlent — lorsque l'humidité des couches les plus basses de l'air se rapproche aussi du point de formation de la rosée.

La quantité de cette eau météorique qui tombe annuellement atteint généralement son maximum sous les tropiques et dans le voisinage de la mer, tandis que c'est dans le Nord qu'il en tombe le moins. Ainsi la hauteur de l'eau qui tombe à la surface de la terre s'élève en moyenne aux chiffres suivants :

Madrid.....	25 cm.	Hanovre.....	58 cm.
Vienne.....	45 —	Gènes.....	118 —
Berlin.....	57 —	La Havane.....	231 —
Paris.....	57 —	Saint-Domingue.....	273 —

Dans certaines années la quantité de pluie s'éloigne souvent beaucoup de ces nombres moyens; ainsi, à Francfort, la hauteur moyenne de trente années s'élève à 60 cm., tandis qu'elle n'a été que de 36 cm. en 1864 et par contre de 144 cm. en 1867.

La moitié environ de cette *eau météorique* repasse immédiatement dans l'atmos-

phère par évaporation, le reste pénètre en majeure partie dans le sol jusqu'à la couche imperméable la plus proche, sur laquelle, conformément à la loi de la pesanteur, elle coule, jusqu'à ce qu'enfin elle arrive au jour, élevée artificiellement ou sous forme de source, pour être entraînée à la mer dans les ruisseaux et les fleuves avec l'eau météorique coulant à la surface de la terre. C'est pour cela qu'un sol perméable et un terrain crevassé fournissent des sources abondantes, tandis qu'un sol argileux, difficilement perméable et un terrain formé de rochers sans solution de continuité ne donnent que de petites sources.

Composition. — L'eau de pluie et la neige contiennent des éléments de l'air atmosphérique dans des proportions correspondant ¹ à la solubilité de ces derniers; ces éléments sont l'azote, l'oxygène et l'acide carbonique, ainsi que les substances qui peuvent altérer la pureté de l'atmosphère. De l'eau, recueillie sur une surface propre, peut par conséquent dans beaucoup de cas être employée dans l'industrie chimique à la place d'eau distillée. La pureté de l'eau qui s'écoule des toits au commencement de la pluie est généralement altérée par des excréments d'oiseaux, de la poussière, etc. L'eau conservée dans des citernes qui, notamment sur les côtes marécageuses, est employée pour tous les usages domestiques, est souvent très impure.

Parmi les impuretés venant de l'atmosphère, il faut surtout faire attention à l'acide sulfureux, au chlore, à l'ammoniaque et à l'acide azotique.

L'acide sulfureux (ou l'acide sulfurique) provient notamment des foyers alimentés avec la houille. Ainsi, SENDNER a trouvé que de la neige, qui venait de tomber à Munich, contenait par kg. 7 mgr. d'acide sulfurique total, le jour suivant 17,6, dix jours après 62,2 et au bout de seize jours 91,8 mgr. La neige absorbe par conséquent très rapidement l'acide sulfurique ou sulfureux contenu dans l'air des villes. De la neige fraîchement tombée contenait par exemple 3,1 mgr. SO³ et 3,4 mgr. SO², de la neige plus vieille de deux jours renfermait 29,4 mgr. SO³ et 1,6 mgr. SO². Cette neige, fortement chargée d'acide sulfurique, est extrêmement nuisible, pour les statues en marbre, par exemple, qui se trouvent à l'air libre. SMITH a trouvé dans 1 litre d'eau de pluie à Liverpool 35 mgr., à Manchester 50 mgr., à Newcastle (fabrique d'acide sulfurique) jusqu'à 430 mgr. d'acide sulfurique, en majeure partie à l'état libre.

La teneur en chlore, ou en chlorure de sodium, de l'eau de pluie n'est importante que sur les côtes.

L'ammoniaque contenue dans l'eau de pluie provient surtout des matières en putréfaction qui laissent dégager cet alcali dans l'atmosphère; une partie peut aussi provenir des gaz des foyers dans lesquels la combustion est incomplète. Ordinairement, l'eau de pluie ne contient que 0,5 à 5 mgr. mais quelquefois jusqu'à 30 mgr. d'ammoniaque; la neige renferme beaucoup d'ammoniaque, surtout lorsqu'elle a séjourné longtemps sur le sol.

L'eau de pluie contient en outre 1 à 10, mais quelquefois aussi jusqu'à 50 mgr.

1. Un litre d'eau dissout à la pression de 760 mm. et aux températures suivantes :

	à 0°	à 10°	à 20°
Oxygène.....	41	33	28 cm ³ .
Azote.....	20	16	14 —
Acide carbonique.....	1797	1185	901 —

d'*acide azotique*, qui provient généralement de la décomposition de débris organiques, ou qui s'est formé par l'action de décharges électriques.

Eau de source et eau de puits. — L'eau de pluie chargée de ces substances, si elle ne s'évapore pas immédiatement, pénètre en majeure partie dans le sol et, après avoir absorbé une certaine quantité des éléments des couches de terrain qu'elle a traversées, elle arrive de nouveau au jour sous forme d'eau de source, ou est élevée artificiellement à l'aide de dispositifs particuliers (pompes, etc.).

On distingue généralement dans les eaux l'*acide carbonique combiné*, qui forme avec les métaux qui y sont contenus des carbonates simples, l'*acide carbonique à demi combiné*, qui donne avec les carbonates des bicarbonates, et enfin l'*acide carbonique libre*, qui n'est que dissous dans l'eau. Dans quelques sources, notamment dans celles des régions volcaniques (Eifel, lac Laach, etc.), l'acide carbonique se trouve en quantités telles que leur eau en renferme plusieurs fois son volume en dissolution. Les eaux de puits et de source ordinaires doivent leur acide carbonique en partie à l'atmosphère, mais surtout aux phénomènes de putréfaction et de décomposition lente qui se produisent dans le sol. L'acide carbonique favorise la décomposition des roches et forme des bicarbonates de calcium et de magnésium, moins souvent de fer, de sodium, etc., de sorte que les eaux de sources ordinaires ne renferment à l'état libre qu'une partie relativement faible de l'acide carbonique. En général, les eaux de puits ne contiennent pas d'acide carbonique libre; mais souvent, si elles proviennent d'un sol impur, elles renferment de grandes quantités de bicarbonate de calcium et de bicarbonate de magnésium; elles ont par suite une grande dureté temporaire.

Les quantités de chaux, de magnésie, d'alcalis, d'acide sulfurique éprouvent de grandes variations suivant la nature du sol. Il en est de même de la quantité des produits de décomposition des détritux animaux, qui, dans le voisinage des lieux habités, pénètrent généralement dans le sol en quantité plus grande. A la température ordinaire et sous l'influence des organismes inférieurs, ces substances se décomposent très rapidement en donnant naissance à des produits intermédiaires peu connus et forment, au contact de l'oxygène atmosphérique, de l'acide carbonique, de l'ammoniaque, puis de l'acide azoteux et de l'acide azotique. Les phosphates, les sels de potasse, les substances organiques azotées et l'ammoniaque sont en majeure partie retenus par le sol et amenés à la racine des plantes; les chlorures, les azotates et les sulfates, au contraire, sont entraînés par l'eau vers les sources et les puits.

Si un sol ne contenant pas de plantes reçoit des matières organiques azotées, l'azote de ces dernières et l'ammoniaque, si l'air est en quantité suffisante, sont transformés en acide azoteux, qui se change lui-même promptement en acide azotique, lequel est absorbé par l'eau du sol et conduit aux sources et aux puits. Cependant, par suite du manque d'air, l'oxydation des matières organiques peut être insuffisante, et alors, si le pouvoir absorbant du sol est épuisé, l'ammoniaque et les matières organiques en putréfaction sont elles-mêmes absorbées par l'eau. Une eau qui s'échappe du sol loin des lieux habités peut, par suite, être complètement exempte de ces produits de décomposition de matières animales, d'autres ne contiennent que des traces d'acide azotique, quelques-unes même plusieurs milligrammes, sans qu'on puisse découvrir une altération par des détritux animaux.

L'eau des puits qui sont établis dans les nappes d'eau souterraines des villes et qui sont alimentés seulement ou en majeure partie par les liquides impurs des caniveaux des rues, des fosses d'aisance, etc., doivent naturellement contenir des proportions généralement énormes de ces impuretés. Dans ces eaux, la teneur en acide sulfurique s'élève jusqu'à 1 gr., celle en ammoniaque jusqu'à 100 mgr., celle en matière organique jusqu'à 1 gr. environ, et celle en chlore jusqu'à 900 mgr. Comme ce dernier provient surtout du sel marin contenu dans les déjections humaines, il fournit un moyen précieux pour juger la qualité d'une eau de puits, parce qu'il n'est pas retenu ou altéré par le sol.

La composition de l'eau des fleuves est naturellement très variable, parce qu'elle dépend de la qualité des eaux qui s'y déversent.

L'eau de la mer contient surtout du chlorure de sodium, puis du chlorure de magnésium, du sulfate de calcium et du sulfate de magnésium; on n'y trouve que de faibles quantités de combinaisons potassiques. Le carbonate de calcium n'y est également qu'en faibles proportions, souvent même on n'en trouve que des traces, mais dans le voisinage des côtes il est plus abondant; la teneur en carbonate de magnésium est encore plus faible. Le résidu total s'élève généralement à 3,3-3,9 pour 100.

Influence des éléments de l'eau sur ses usages. Eau potable. — Comme on le sait, le corps d'un homme adulte du poids de 70 kg. contient environ 40 kg. d'eau; de cette eau sont éliminées chaque jour, par la métamorphose de la matière, des quantités considérables, qui sont remplacées par l'eau potable ou d'autres boissons et les aliments renfermant de l'eau. La qualité de l'eau employée dans l'alimentation doit donc avoir une grande influence sur la santé de l'homme.

Une bonne eau potable doit être aussi pure que possible, mais ne doit en aucun cas renfermer des germes de maladie. Comme jusqu'à présent il n'est malheureusement que rarement possible de découvrir les germes morbides, on doit se borner à exiger que l'eau soit surtout exempte de produits de la décomposition de détritus animaux. Pour juger une eau destinée à l'alimentation, il faut donc considérer son mode d'extraction, le voisinage de la source, du puits, etc. Par exemple, il n'est pas du tout indifférent que les germes organiques proviennent d'un sol tourbeux ou d'un égout. La teneur en chlore, en ammoniaque, en azotates et en azotites fournit de précieux renseignements. En outre, une bonne eau potable ne doit pas être trop dure; sa température doit peut varier.

Eau d'alimentation des chaudières. — Pour juger la valeur d'une pareille eau, il faut considérer l'action qu'elle peut avoir sur la tôle de la chaudière et les dépôts solides (incrustations) qu'elle peut former. Tandis que la destruction de la surface externe de la tôle des chaudières doit être attribuée à l'action de l'acide sulfureux et de l'oxygène en excès des gaz de la fumée, qui renferme en même temps des vapeurs aqueuses, la cause de la destruction des chaudières à vapeur sur leur face interne doit être cherchée dans les éléments de l'eau d'alimentation. Le chlorure de magnésium notamment favorise la destruction de la tôle; dans les fabriques de sucre, on s'est aperçu que la mélasse peut être dangereuse pour les chaudières. Il ne faut pas employer une eau d'alimentation contenant des matières grasses.

Ce sont surtout le sulfate de calcium, le carbonate de calcium et le carbonate de magnésium qui contribuent à la formation des incrustations. Des incrustations de chaudières analysées par F. FISCHER offraient la composition suivante :

	1	2	3	4	5	6	7	8
Chaux (CaO).....	44,38	34,13	36,43	44,32	38,20	40,07	46,27	49,54
Magnésie (MgO).....	0,82	6,69	2,64	4,90	3,02	0,25	5,59	1,78
Oxyde de fer et alumine....	2,24	5,28	1,67	2,10	0,52	traces	2,44	1,48
Acide sulfurique (SO ³).....	28,22	37,04	45,21	18,76	48,41	56,94	0,95	5,82
Acide carbonique (CO ²).....	19,25	6,09	3,06	24,48	3,40	traces	35,66	34,50
Acide silicique.....	0,47	traces	0,88	traces	"	"	0,87	1,07
Eau au-dessous de 120°.....	"	"	0,41	"	0,71	1,07	"	"
— au-dessus de 120°.....	3,68	7,90	3,04	2,31	3,50	0,68	2,47	1,06
Matières insolubles.....	0,48	2,25	5,65	2,46	1,91	"	4,65	2,47
Il y avait donc comme éléments essentiels :								
Anhydrite (CaSO ⁴).....	"	"	49,98	31,96	50,44	90,44	1,63	9,86
Sulfate de calcium (2CaSO ⁴ , H ² O).....	50,75	67,14	29,73	"	30,30	"	"	"
Gypse (CaSO ⁴ ,2H ² O).....	"	"	"	"	4,27	8,60	"	"
Carbonate de calcium (CaCO ³).....	44,25	14,65	8,30	55,65	8,20	"	81,45	81,10
Hydrate de magnésium.....	1,19	9,69	3,83	7,11	4,36	"	8,10	2,58

Le sulfate de calcium se sépare donc, suivant la température qui règne et la teneur en sels de l'eau, à l'état d'anhydride ou avec de l'eau de cristallisation, la magnésie à l'état d'hydrate. L'hydrate de calcium forme aussi des croûtes solides, lorsque par exemple, pour purifier l'eau, on a employé trop de lait de chaux.

On ne peut réussir sûrement à empêcher la formation des incrustations, qui nuisent à la transmission de la chaleur, qu'en purifiant l'eau *avant* de l'introduire dans la chaudière; et le meilleur moyen à employer dans ce but est celui qui repose sur l'emploi du carbonate de sodium (voy. p. 507). Mais il faut se mettre en garde contre les nombreux moyens proposés pour éviter les incrustations, lesquels sont complètement illusoire.

Eau pour les brasseries. — Bien que peut-être on ait quelquefois attribué à la qualité de l'eau une trop grande influence sur la qualité de la bière, de nouvelles expériences ont cependant montré que quelques éléments de l'eau peuvent agir défavorablement sur le mouillage de l'orge, la cuisson et la fermentation du moût.

La présence dans l'eau de matières organiques en putréfaction et des microorganismes qui les accompagnent est surtout à craindre. Lorsque l'eau est employée pour le mouillage, ces matières exercent une action nuisible sur les éléments du malt; elles favorisent notamment le développement des moisissures et autres processus nuisibles pendant la germination, et leur action, qui n'est que partiellement détruite par le touraillage, se fait aussi sentir sur la conservation du malt et dans certaines circonstances sur la saccharification et la fermentation du moût. Le degré de nocuité d'une pareille eau employée pour le brassage dépend essentiellement de la température à laquelle l'opération est pratiquée; elle est dans tous les cas peu appétissante; pendant la cuisson du moût, les bactéries et germes des champignons sont anéantis. L'eau employée pour laver les vases, la levure, etc., peut être particulièrement nuisible à cause des germes qu'elle renferme. HANSEN a montré le premier qu'il ne suffit pas, pour se rendre compte de la valeur d'une pareille eau, de

compter les germes aptes à se développer. Des expériences comparatives effectuées par lui avec la gélatine nutritive de KOCH (I) et de la gélatine au moût houblonné (II) ont donné les quantités suivantes de germes aptes à se développer :

	I	II
1.....	100	0
2.....	222	0
3.....	1000	7
4.....	750	3
5.....	1500	9

Pour savoir quelles sont parmi les bactéries celles qui attaquent la bière et celles qui n'ont sur elle aucune action nuisible, il faut donc effectuer des expériences avec les organismes qui se sont réellement développés dans le moût.

La présence de l'ammoniaque et de l'acide azoteux étant habituellement considérée au moins comme suspecte lorsqu'il s'agit d'eau potable, et des eaux ainsi contaminées ne devant pas entrer dans l'alimentation, ne doivent non plus être employées en brasserie, et surtout pour la préparation du malt, que dans des cas extrêmement rares. Une malterie qui, d'après l'analyse de LINTNER, effectuait le mouillage avec de l'eau renfermant ces substances, avait toujours à lutter contre la production des moisissures dans le malt; cet inconvénient disparut lorsqu'il fut possible d'employer dans le même but une autre eau de meilleure qualité.

Une grande quantité de magnésie est nuisible. On ne possède encore aucune indication relativement à la teneur en chaux; il est cependant certain qu'avec une eau douce le gonflement de l'orge est plus rapide qu'avec une eau dure. Mais comme une eau douce enlève à l'orge plus de substances extractives et de sels qu'une eau calcaire, il faut avec la première prendre plus de précautions. Suivant GRIESSMAYER, il est enlevé au grain d'orge par une eau douce plus d'acide phosphorique et de phosphate de potassium que par une eau dure, qui, à l'intérieur du grain, forme des combinaisons d'acide phosphorique insolubles, lesquelles rentrent ensuite plus tard en dissolution sous l'influence de l'acide lactique du moût. Au contraire, l'eau dure, lors du mouillage, donne naissance à des combinaisons calcaires insolubles de protéine, et diminue par conséquent la teneur en substances albuminoïdes solubles. Dans tous les cas, une eau avec une teneur modérée en chaux est avantageuse pour le maltage. Pour la cuisson, une eau douce doit être préférée, bien qu'une eau séléniteuse favorise la clarification du moût.

Eau pour les distilleries, les fabriques d'amidon, de sucre et de papier.

— L'eau employée par les *distilleries* doit également être aussi pure que possible, et en outre, en été, aussi froide que possible.

L'eau destinée aux *fabriques d'amidon* doit être exempte de matières en suspension, de même que de dépôts organiques et de restes de plantes, de fer et d'algues ou de champignons.

Dans la *fabrication du sucre*, les chlorures contribuent moins que les sulfates et les carbonates alcalins à la formation de la mélasse; mais les azotates sont surtout nuisibles parce qu'ils empêchent la cristallisation. En outre, comme on emploie dans les sucreries de grandes quantités de vapeur, la manière dont se comporte l'eau dans les générateurs offre une grande importance.

Pour la *fabrication du papier*, la présence du fer est souvent nuisible, à cause de la formation de taches de rouille; la chaux et la magnésie sont également nuisibles, parce que, lorsqu'on étend la solution de savon de résine, celle-ci est partiellement décomposée.

Eau pour les tanneries et les fabriques de colle. — L'eau pour les *tanneries* ne doit pas contenir de matières organiques en putréfaction, parce que celles-ci altéreraient le cuir. Des expériences de EITNER ont montré que l'acide carbonique libre — et par suite aussi les eaux qui contiennent des bicarbonates — font gonfler les peaux, tandis que les chlorures ne produisent pas cet effet, ils empêchent même le gonflement par les acides. L'eau de mer est par suite impropre au tannage. Les sulfates de calcium et de magnésium se sont au contraire montrés comme tout à fait favorables pour le gonflement. Ainsi s'explique l'excellent effet d'une addition ménagée d'acide sulfurique à une eau qui contient beaucoup de bicarbonates. En outre, dans l'eau douce les peaux deviennent généralement souples et minces, ce qui est avantageux, parce que dans cet état les matières grasses et autres impuretés peuvent être facilement détachées et éliminées. L'eau dure retient la matière grasse à l'état rigide, de sorte que celle-ci et par suite aussi les saletés qui y adhèrent ne s'enlèvent que difficilement. Si l'on a affaire à une eau dure et si celle-ci doit être employée pour gonfler et assouplir les peaux, il faut d'abord chercher à lui communiquer une certaine température, qui ne descende pas au-dessous de 12°, mais qui peut s'élever jusqu'à 22°. La gélatine séparée de la peau précipite les sels calcaires de l'eau.

Dans la fabrication de la *colle*, il est à considérer que l'épuisement avec une eau douce de déchets de tannerie employés pour cette fabrication est beaucoup plus complet qu'avec une eau dure. En outre, une colle faite avec une eau dure ne se redissout pas après dessiccation en donnant un liquide clair.

Eau pour le blanchiment et la teinture. — L'eau destinée au *blanchiment* et à la *teinture* doit être parfaitement limpide et incolore; elle ne doit pas surtout contenir de fer.

Si une eau renferme des matières organiques en quantité telle que celles-ci lui communiquent une couleur très nette, elle peut, dans le blanchiment de la laine, produire des taches sur la fibre. Mais la présence de combinaisons du fer est surtout nuisible. Lorsqu'on traite la laine par la soude, du peroxyde de fer se fixe alors sur la fibre, ou bien, lors du traitement par le savon, il se forme un savon de fer, que plus tard on retrouve sous forme de taches sur la laine teinte; enfin, l'eau ferrugineuse influe d'une manière fâcheuse sur la nuance même dans le bain de teinture, de sorte qu'il ne faut pas l'employer pour les tons foncés, et même pour les tons noirs. Une eau ferrugineuse doit aussi être rejetée pour la teinture et l'impression d'autres tissus, ainsi que pour le *blanchiment*, à cause des taches de rouille auxquelles elle donne naissance.

Les eaux dures modifient le ton de différentes couleurs et leur action nuisible tient surtout à ce qu'elles décomposent le savon.

J.-M. HAUSSMANN a reconnu, dès 1791, que, dans la teinture en rouge turc, on ne peut produire des tons vifs qu'avec une eau calcaire. Suivant KIELMEYER, le rouge de cochenille et le rouge de bois, produits sur laine ou coton dans une eau dure, présentent un reflet bleuâtre, qui nuit beaucoup à leur vivacité. Le vieux rouge

garance vrai et le vieux rose, ainsi que le rouge et le rose d'alizarine modernes subissent aussi l'influence de l'eau calcaire. Au contraire, le rouge coralline, d'ordinaire si peu solide sur laine ou coton, n'est pas changé par l'eau calcaire, comme aussi, ce qui est bien étonnant, le rouge de coralline sur laine résiste beaucoup mieux que le rouge de cochenille aux traitements répétés par l'eau de savon faible. L'influence des carbonates de sodium et de magnésium contenus dans l'eau se fait surtout sentir lorsque l'objet tordu encore humide est exposé dans le séchoir chauffé ou sur le cylindre chauffé. Dans ce cas, les carbonates restés avec l'eau dans le tissu humide agissent sur le rouge comme un alcali faible, ils lui communiquent une nuance bleuâtre et le rendent plus foncé. C'est pourquoi on fera bien de tordre le tissu aussi complètement que possible et de le sécher dans un séchoir non chauffé. Du reste, les carbonates qui restent dans le tissu séché à l'air ont toujours plus tard l'occasion d'agir sur la couleur lorsque le tissu est pressé à chaud ou calandré, etc. Si, après le lavage et le tordage et avant le séchage, on fait passer plusieurs fois les étoffes de laine teintes dans un bain d'eau très légèrement acidifiée par l'acide acétique ou si, pour les tissus de coton, on ajoute à la masse d'apprêt une petite quantité d'acide acétique ou de solution d'alun à déterminer par expérience, ce moyen devrait rendre suffisamment inoffensive l'influence des terres alcalines sur le rouge. Quelques fabriques ont coutume de sécher à l'air libre, après l'apprêt, les pièces teintes en rose, procédé qui est avantageux aussi bien pour l'apprêt que pour le rose, mais qui cependant n'est possible que dans les mois d'été et ne peut pas être employé par les grands établissements.

Les difficultés qu'occasionne la dureté variable de l'eau dans les bains de *teinture pour coton* surtout sont encore plus grandes, bien qu'ici on n'ait affaire qu'à une quantité d'eau relativement faible. D'après les recherches de ROSENSTIEHL, une certaine teneur en chaux de l'eau est même nécessaire pour la teinture en garance et en garancine, de même que pour la teinture en alizarine artificielle; cette teneur est à peu près celle de la Doller à Mulhouse, qui contient 50 mg. de carbonate de calcium. L'alizarine et la purpurine doivent trouver dans l'eau du bain de teinture une quantité de carbonate de calcium naturel ou d'acétate de calcium suffisante pour qu'en toutes circonstances il puisse se former de l'alizarate monocalcique ou la laque de purpurine correspondante, bien que la formation de cette dernière ne soit pas absolument nécessaire, mais elle est toujours avantageuse pour la pureté et la vivacité de la couleur fournie par le bain.

ULRICH a montré que les couleurs de diphenyle, le bleu alcalin, le violet et le rouge bon teint, les nuances Bordeaux, etc. sont très défavorablement influencés par l'eau très calcaire. D'après SCHEURER (1890), de l'eau contenant du chlorure d'aluminium peut être nuisible.

Dans le *nettoyage de la laine* et des tissus de laine, la chaux et la magnésie ne sont pas seulement nuisibles, parce qu'elles rendent inactive une partie du savon, mais encore parce que le savon calcaire formé ne peut être que difficilement éliminé de la fibre et que plus tard, lors de l'absorption du mordant ou de la couleur, il est la cause d'une foule d'inconvénients. Lors du lavage de la laine avec la soude ou l'urine, la chaux et la magnésie sont moins nuisibles, parce que les carbonates précipités sur la fibre peuvent être plus facilement éliminés.

L'influence des éléments de l'eau doit aussi attirer l'attention dans le traitement

de la *soie grège*. Il est généralement admis que le fil de soie, tel qu'il est produit par le ver à soie, est recouvert d'un vernis ou gomme qui se dissout dans l'eau de savon bouillante. Mais, dans ce traitement, les principes colorants du fil de soie se dissolvent aussi, suivant L. GABBA et O. TEXTOR. A la suite d'ébullitions répétées avec le savon, les cocons perdent 22,26 p. 100, la soie grège 20,14 p. 100, de sorte que dans le dévidage des cocons dans l'eau chaude il se perd 2,12 p. 100 de substances organiques. Ce sont précisément celles-ci qui donnent à la soie grège son aspect, sa couleur et sa force et elles devraient par suite y rester. Pour rendre possible le dévidage du cocon, la gomme naturelle doit, il est vrai, être ramollie, mais non dissoute, parce qu'elle doit agglutiner les différents fils du cocon, afin de donner après le durcissement la solidité au fil de soie grège. La force de la soie diminue exactement en proportion de la perte en substances solubles, tandis que l'élasticité n'en dépend que d'une manière tout à fait secondaire.

Les soies filées dans des eaux douces sont beaucoup moins belles, moins jolies en couleur et moins fortes que celles qui sont préparées avec des eaux dures. Cela tient naturellement à ce que les principes solubles sont plus facilement dissous par les eaux douces et que par suite ils sont enlevés à la soie, tandis qu'ils devraient lui être conservés. Au contraire, les soies qui sont filées dans des eaux riches en chaux et en alcalis donnent les plus beaux produits, de sorte que le producteur de soie grège donne la préférence aux eaux dures. Mais les soies filées avec une eau dure ne sont pas les plus avantageuses pour les fabricants de tissus et surtout pour les teinturiers, car ces soies renferment toujours un peu de chaux retenue mécaniquement. Dans les points où adhèrent les particules de chaux sur le fil de soie, la matière colorante du bain de teinture est moins facilement absorbée, et par suite de cela la soie paraît striée, circonstance qui est de la plus grande importance, notamment pour les soies non chargées. Pour les couleurs claires, le teinturier donnera donc la préférence aux soies qui ont été filées dans des eaux douces.

Eau pour les usages domestiques. — La teneur de l'eau en chaux et en magnésie offre une très grande importance pour le *savon*, que celui-ci soit employé à des usages industriels ou à des usages domestiques.

Comme on le sait, le savon ne se dissout pas dans l'eau froide en donnant un liquide clair, il se décompose en une partie soluble plus riche en alcalis et en une partie acide insoluble même dans l'alcool; dans une expérience effectuée par FRICKE, avec un bon savon à grains, chacune de ces parties offrait la composition suivante :

	Savon.	Partie insoluble.	Partie soluble.
Acides gras	89,55	91,36	86,51
Soude.....	10,45	8,64	13,49

La partie insoluble contenait surtout de l'acide palmitique, la partie soluble de l'acide oléique. La partie insoluble semble, du moins dans l'eau froide, être complètement dépourvue d'action, la partie soluble forme, lorsqu'on l'agite dans l'eau pure, une écume, dont les bulles innombrables, lors du lavage, absorbent les malpropretés et les éliminent de l'objet à nettoyer. Mais cet effet ne peut se produire que si l'eau de savon mousse, et cela n'est possible que lorsque les sels de chaux et de magnésie présents ont été séparés sous forme de combinaisons d'acide gras inso-

lubles et visqueuses. Dans cette décomposition, 31 parties de soude et 47 parties de potasse sont remplacées par 28 parties de chaux ou 20 parties de magnésie, de sorte que 1 degré de dureté neutralise environ 120 mgr. de bon savon à grains, ou 1 litre d'une eau à 25 degrés de dureté 3 gr. de savon, et par suite 1 m³ de cette eau 3 kg. de savon. Mais il ne s'agit pas seulement ici de la perte directe en savon; les savons calcaires et magnésiens formés bouchent, lorsqu'on se lave, les pores de la peau, ils se déposent sur les fibres des tissus soumis au lavage, surtout si c'est de la laine, et ceux-ci perdent alors leur mollesse en séchant et prennent une odeur désagréable. Par conséquent, une eau calcaire et magnésienne devrait être préalablement chauffée à 80 ou 100° avec la quantité de soude nécessaire, puis décantée du précipité formé, et cela que le savon soit destiné au foulage du drap ou aux lavages domestiques. Les combinaisons de fer et de magnésie sont aussi éliminées par le même traitement; ces combinaisons décomposent également le savon et en outre produisent des taches encore plus désagréables.

On sait depuis plus de cent ans que les *légumes* soumis à la coction dans une eau contenant beaucoup de chaux et de magnésie ne se ramollissent pas, mais restent plus ou moins durs, d'où est certainement venue la qualification de *dure* donnée à ces eaux. D'après les expériences de RITTHAUSEN, il se forme dans les *haricots* cuits avec une eau dure une combinaison de légumine avec la chaux ou la magnésie, qui par la coction prolongée acquiert la dureté de la corne. On observe aussi des effets analogues lorsqu'on fait cuire d'autres *légumes* et la *viande* dans une eau dure. On sait en outre qu'on peut préparer un *thé* ou un *café* beaucoup meilleur avec une eau douce qu'avec une eau dure.

L'eau employée pour la *panification* ne doit pas contenir de substances en décomposition, parce que celles-ci troublent la fermentation. L'eau d'un ruisseau employée depuis longtemps à la fabrication du pain dans les environs de Hanovre donna une pâte tout à fait inserviable lorsqu'elle eut été souillée par l'eau résiduelle d'une fabrique de sucre.

PETENKOFER et HARZ ont attiré l'attention sur la possibilité d'une infection de nos habitations par l'emploi d'une mauvaise eau pour le lavage des planchers, etc.; cette eau ne doit pas, par suite, renfermer de substances organiques en décomposition.

La qualité de l'eau employée dans la *construction de nos maisons* n'est pas non plus sans une certaine influence. Comme on le sait, les briques présentent souvent des efflorescences blanchâtres, jaunes, vertes et même noires. Les efflorescences blanches se composent des sulfates du magnésium, du calcium et du sodium, du chlorure ou du bicarbonate du sodium, qui préexistaient dans l'argile, mais dont la majeure partie provient de l'eau employée pour la construction. Les productions vertes sur les pierres de couleur claire sont généralement des algues; les noires, comme celles que l'on observe sur la synagogue de Berlin, sont des champignons, qui ne se développent que dans les points où les pierres offrent des efflorescences de carbonate et de sulfate de calcium. Lorsque le temps est humide, ceux des sels précédents qui sont solubles tombent en déliquescence; ils rendent les murs humides et les tachent, puis ils s'effleurissent lorsque le temps est sec et désagrègent le crépi en se gonflant pour cristalliser et le rendent feuilleté. Les chlorures de calcium et de magnésium sont encore plus dangereux, car une fois qu'ils ont pénétré dans un

mur, on ne peut guère les en éliminer. Les plafonds deviennent facilement gris, parce que la poussière y adhère mieux, les tapisseries se tachent avec plus de facilité.

Purification des eaux. Filtration. — L'usage de *filtrer* l'eau trouble, avec l'idée erronée que de l'eau claire doit être *pure*, était déjà connu de PLINE. On filtre l'eau à travers de la laine, des éponges, de la cellulose, des cylindres en terre poreuse (*bougies filtrantes* en biscuit de porcelaine ordinaire, en porcelaine d'amiante ou en terre à infusoires), de l'asbeste (*filtre Maignen*), du charbon animal aggloméré, etc.

Comme exemple de petits filtres de ce genre nous citerons le filtre à haute pression indiqué par GLOVER. L'eau, qui pénètre par les robinets A et C (fig. 339), passe de l'espace annulaire G, en traversant la couche filtrante F, dans le tube perforé G, pour s'écouler ensuite par D. Afin d'éliminer le limon déposé, on fait passer l'eau en sens inverse pendant quelques instants en fermant les robinets A et C et ouvrant B, de façon que les impuretés s'écoulent par l'ouverture latérale. — Pour se rendre compte de l'efficacité de ce filtre, il faut considérer que les matières putrides contenues dans l'eau ne peuvent, sous l'in-

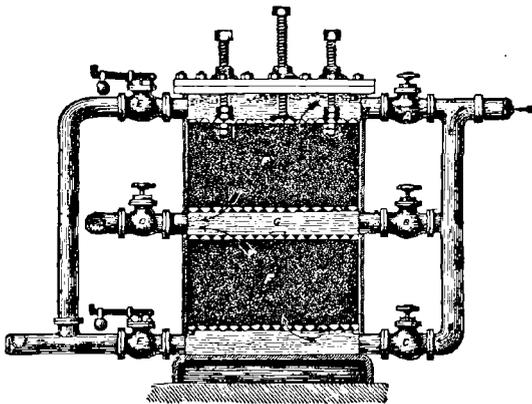


Fig. 339. — Filtre de Glover.

fluence de la filtration, être éliminées que par absorption ou oxydation. Mais le pouvoir absorbant de la matière filtrante, si l'on excepte le charbon animal, est bien faible, et une oxydation comme celle qui se produit dans le sol n'est possible que si l'air atmosphérique arrive en abondance. Si cependant la couche filtrante reste constamment couverte par l'eau ou si les filtres sont fermés, l'oxygène dissous dans l'eau elle-même peut seul être transporté sur les substances organiques, et par suite sa quantité est toujours très restreinte.

De là résulte la nécessité d'aérer et de nettoyer fréquemment tous les filtres de la maison; si on ne le fait pas, l'eau doit nécessairement tôt ou tard être altérée par le filtre, au lieu d'être améliorée. En outre, tous les filtres avec substances organiques, comme le coton, le feutre, la laine, l'éponge, ne sont point à recommander, parce que ces matières favorisent la putréfaction.

L'élimination des germes organiques renfermés dans l'eau, sur la nécessité de laquelle l'attention n'a été attirée que dans ces derniers temps, est obtenue avec quelques filtres.

[Cette condition est réalisée, mais non d'une manière absolument complète, à l'aide du dispositif imaginé par CHAMBERLAND (1884) et connu sous le nom de *filtre Pasteur*. Cet appareil se compose d'un ou de plusieurs cylindres verticaux creux A (fig. 340), en porcelaine dégourdie, dont l'extrémité supérieure est fermée, tandis que l'inférieure, rétrécie, présente un petit orifice pour l'écoulement de l'eau filtrée; ces-

cylindres, appelés *bougies filtrantes*, à cause de leur forme, sont renfermés dans une enveloppe métallique B, qui s'adapte par un ajutage au robinet R de la conduite pour recevoir l'eau; celle-ci filtre ainsi *sous pression* de l'extérieur à l'intérieur de la bougie et en sort goutte à goutte par son orifice inférieur. Avec une pression moyenne de 10 m., on a un débit d'un litre par heure et par bougie.

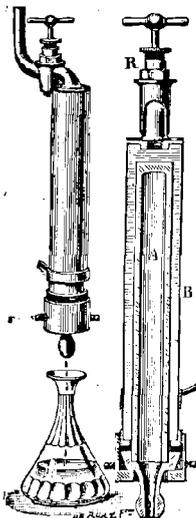


Fig. 340.
Filtre Pasteur.

On a aussi construit pour les usages domestiques des filtres du même système fonctionnant *sans pression*. En réunissant dans un même appareil de grandes dimensions un grand nombre de bougies et opérant sous pression, on peut obtenir un dispositif pouvant suffire aux besoins de l'industrie ou d'une agglomération, comme celle d'une caserne, d'un hôtel, etc. (filtre ANDRÉ).

Le filtre MALLIÉ est formé de bougies en porcelaine d'amianté, qui possède des pores plus fins et plus réguliers que le biscuit de porcelaine et qui, pour cette raison, doit produire une filtration plus parfaite que les bougies CHAMBERLAND. Citons aussi le filtre HOWATSON, qui est constitué par des bougies en terre à infusoires, produisant une stérilisation presque absolue de l'eau. L'appareil destiné à la filtration de l'eau des villes se compose d'un premier cylindre divisé en deux parties, dont le supérieur contient une colonne de silex concassés de deux grosseurs différentes. L'eau clarifiée passe ensuite sur une colonne de *polarite*, matière extrêmement spongieuse composée

principalement de silice et de fer, qui agit comme corps poreux et a pour but d'oxyder les matières organiques; enfin, l'eau ainsi débarrassée de plus de la moitié de ses substances organiques passe dans d'autres cylindres contenant une série de bougies en terre à infusoires.]

Pour filtrer l'eau nécessaire à l'alimentation de toute une ville, on se sert de *filtres en sable*. La figure 341 montre la section d'un filtre de ce genre. Le fond se compose d'une couche d'argile battue *a*, épaisse de 60 cm., entourée d'une maçonnerie en pierres sèches. Les matières filtrantes placées directement sur la couche d'argile se composent de 75 cm. de grosses pierres anguleuses *b*, 15 cm. de pierres plus petites *c*, 15 cm. de gros gravier *d*, 15 cm. de gravier fin *e* et 75 cm. de sable *f*. Moitié dans l'argile, moitié dans la couche des grosses pierres se trouvent deux canaux *B*, destinés à recueillir l'eau filtrée; ces canaux ont 75 cm. de largeur et 60 de hauteur. La surface du sable de chaque filtre a 61 m. de longueur sur 31 de largeur; la hauteur de l'eau est égale à 60 cm.

La vitesse de filtration oscille, dans ces filtres en sable, entre 1,40 et 10 m. par 24 heures; il est évident que toute eau, pour être bien filtrée, exige, avec un sable déterminé, une vitesse de filtration particulière. Ainsi, les conditions étant d'ailleurs les mêmes et la surface filtrante de 1 m², 3,5 m³ d'eau de la Tamise, mais seulement 1,7 m³ d'eau de l'Elbe filtreront en 24 heures, parce que la dernière eau renferme en suspension des particules beaucoup plus fines. L'eau trouble, dans une filtration convenable, traverse le sable avec une vitesse si faible, que chacune des fines particules qui la souillent, bien qu'elle soit beaucoup plus petite que les inter-

valles des grains de sable, trouve l'occasion de rester adhérente à l'un de ces derniers. Par conséquent, plus sont fines et nombreuses les particules en suspension dans une eau, plus le sable doit être fin, et surtout plus petite doit être la vitesse de la filtration. La meilleure grosseur de grain pour le sable est de 0,5 à 1 mm., et le filtre est d'autant meilleur que le grain est plus uniforme. Un sable qui contient beaucoup de grains fins doit être rejeté, parce que sous l'influence de la pression de l'eau il se tasse facilement et devient difficilement perméable.

Pour qu'un filtre se conserve en bon état, il est nécessaire que les particules en suspension restent dans la couche filtrante la plus haute et ne pénètrent pas dans les couches inférieures. Cela arrive facilement, notamment dans les premiers jours qui suivent le nettoyage, parce qu'alors la surface supérieure du sable est plus poreuse.

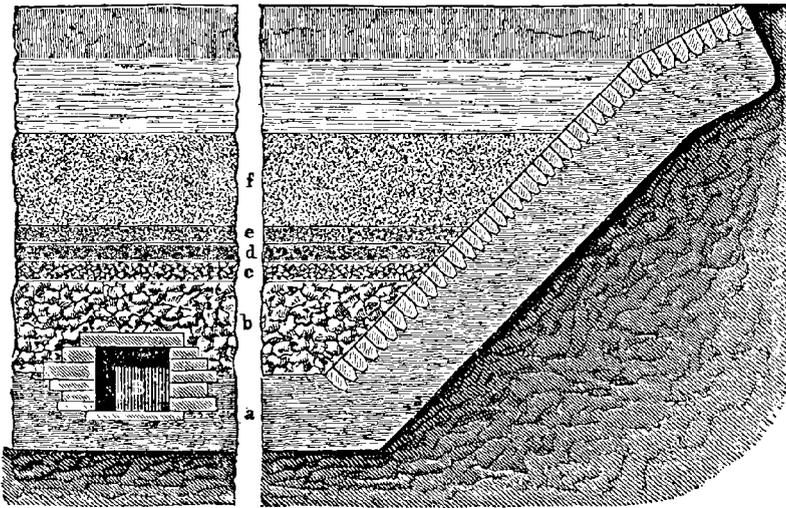


Fig. 341. — Filtre en sable (de Dublin).

La pression qui règne sur le filtre devrait, par suite, dans un appareil venant d'être nettoyé, être très faible; lorsqu'il s'est formé une pellicule sur le filtre, on peut élever la pression à 1 m.; une pression plus forte entraîne facilement la déchirure de cette pellicule.

Lorsque le débit du filtre est devenu trop faible, on le met à sec, on enlève de la couche supérieure une épaisseur de 1 cm., qu'on lave. En été principalement, il se forme souvent sur le filtre une couche épaisse de 1 mm. à peine, qui se compose presque exclusivement de diatomées (*pleurosigma*, *synedra*, etc.) et qui, étant difficilement perméable, rend nécessaire un nettoyage du filtre.

L'action de cette filtration par le sable se réduit à l'oxydation partielle des substances organiques dissoutes et à la séparation des éléments en suspension; parmi ces derniers, les bactéries et les germes des champignons, surtout les germes pathogènes, doivent aussi être retenus.

Dans la filtration par le sable, les bactéries ne sont d'abord qu'un peu gênées dans leur mouvement en avant par le sable tout à fait pur; mais plus tard elles forment des masses denses, de sorte que l'eau filtrée contient souvent plus de germes que l'eau

non filtrée. Ce fonctionnement défectueux disparaît peu à peu. Les sables non stérilisés agissent mieux dès le début et, parmi ces sables, on doit accorder la préférence à ceux qui ont déjà concouru pendant longtemps à la filtration dans un des grands réservoirs. Extérieurement, on remarquait que ce sable, autrefois rugueux, était maintenant gras au toucher. Au microscope, on reconnut que les grains étaient entourés plus ou moins complètement d'une enveloppe d'apparence sale, que la chaleur détruisait facilement et qui contenait, outre la matière organique, un peu de peroxyde de fer. L'essai bactérioscopique montra d'une manière positive que cet enduit était formé en majeure partie d'une agglomération de bactéries ou de leurs germes. Si dans un point quelconque du filtre on prenait un échantillon de sable, si on le lavait bien avec de l'eau stérilisée et si ensuite on examinait l'eau de lavage, on trouvait toujours dans celle-ci des quantités innombrables de germes. La couche de sable tout entière était par conséquent complètement infectée par ceux-ci. Mais ils étaient disséminés très irrégulièrement; la quantité allait d'abord en augmentant rapidement du haut en bas, et ensuite plus lentement. Voici, comme exemple, ce qui a été trouvé dans un des grands filtres en sable après fonctionnement de 1 an 1/2. L'épaisseur de la couche de sable qui restait s'élevait encore à 30 cm. En nettoyant le filtre, on trouva dans 1 kg. de sable pris :

1. Dans un amas de saletés.....	5 028 millions de germes.	
2. A la surface du filtre nettoyé.....	734	—
3. A 10 cm. de profondeur au-dessous de la surface...	190	—
4. A 20 cm. de profondeur au-dessous de la surface...	150	—
5. A 30 cm. de profondeur au-dessous de la surface...	92	—
6. Sur le gravier fin au-dessous de la couche de sable.	68	—

Le résidu déposé à la surface du sable dans la filtration de l'eau de la Sprée doit être considéré, à cause de sa composition spéciale, dans laquelle dominent les matières organiques, comme un milieu de culture, et celui-ci, sous l'influence des germes qui y sont déposés, est le siège d'un processus de putréfaction, dont la marche plus ou moins rapide est sous la dépendance de la température; une énorme multiplication des microorganismes est la conséquence immédiate de ce phénomène. Un grand nombre d'entre eux sont doués d'un mouvement propre, d'autres de la propriété de fluidifier un aliment riche en eau. Ils peuvent par suite, spontanément, rompre leurs rapports avec la couche de saletés et l'abandonner en grandes masses. Rien ne s'oppose plus maintenant à l'avancement ultérieur des germes. Le sable stérile ne peut leur offrir aucun appui, rien ne reste adhérent à ses grains lisses, et voilà pourquoi l'eau de la Sprée filtrée pendant longtemps à travers du sable stérile éprouvait au début, au lieu d'une diminution, une augmentation en microorganismes. Sur le filtre d'épreuve rendu complètement stérile par un fort chauffage, on versa de l'eau de la Sprée, après avoir rempli tout d'abord les pores avec de l'eau stérile, et la filtration fut commencée après un jour de repos. On trouva les nombres suivants de germes féconds :

	Avant la filtration.	Après la filtration.		Avant la filtration.	Après la filtration.
Le 2 ^e jour...	13 500	97 900	Le 12 ^e jour..	1 320	29 900
Le 6 ^e jour...	13 860	205 000	Le 16 ^e jour..	1 803	4 928
Le 10 ^e jour..	3 120	17 825	Le 22 ^e jour..	1 120	1.356

Des processus de ce genre ne peuvent plus se renouveler lorsque le sable s'est chargé de matières visqueuses. Car dès que les microorganismes ont abandonné leur terrain, la couche de saletés, ils s'engagent dans des zones qui, présentant partout des points où ils peuvent se suspendre, sont pour eux difficiles à traverser. Il résulte de là, abstraction faite de quelques exceptions, qu'ils ne peuvent pas pénétrer trop profondément dans le sable et qu'ils se rassemblent en grandes quantités dans les parties supérieures, où ils forment un excellent piège pour les microorganismes qui viennent après eux. La question de la *vitesse* que l'on doit donner à la filtration prend par suite

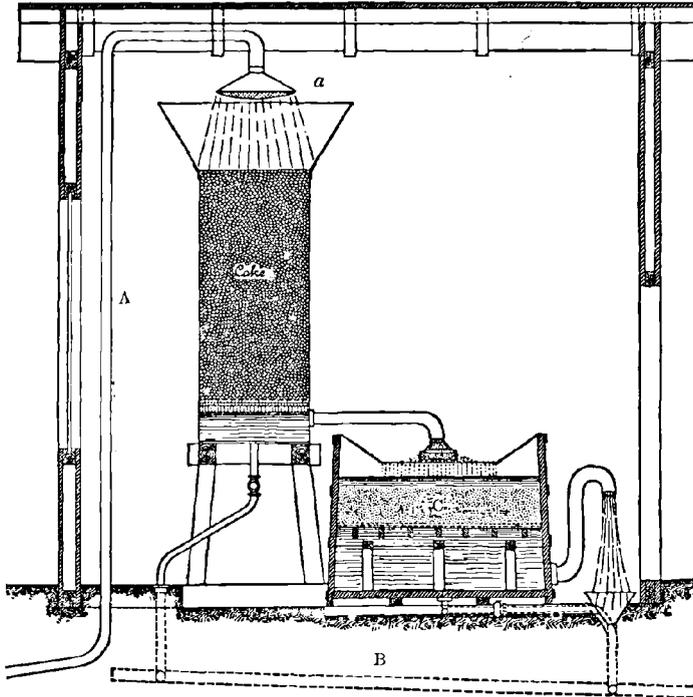


Fig. 342. — Appareil pour la séparation du fer contenu dans les eaux. — A, tuyau adducteur de l'eau; a, pomme d'arrosoir avec trous de 1 mm. de diamètre; B, tuyau abducteur de l'eau; C, sable avec 1-1,5 mm. de grosseur de grain.

une nouvelle importance : il ne faut pas laisser s'accroître le courant d'eau assez fortement pour qu'il puisse enlever au sable inférieur de grandes quantités de germes. Si l'on tient à éliminer les germes aussi complètement que possible, la vitesse de filtration ne doit pas dépasser 30 mm. à l'heure. De récentes expériences ont montré qu'une partie des bactéries ou des germes pathogènes passent à travers les filtres. Par conséquent, lorsqu'on n'a pas à sa disposition d'eau de source ou de puits profond non suspecte, il est convenable de faire bouillir l'eau, même filtrée, avant de s'en servir.

On a reconnu dans ces derniers temps qu'il était important de *séparer le fer* de l'eau chargée de bicarbonate ferrique, qui doit être employée pour les usages industriels ou pour l'approvisionnement des villes, etc. Pour enlever le fer à l'eau, on

fait tomber celle-ci, au moyen d'une pomme d'arrosoir, sur une couche de coke (voy. la figure 342); par suite de l'absorption d'oxygène, il se précipite de l'hydrate de fer, qui est retenu par un filtre en sable.

Précipitation chimique. — Pour purifier l'eau destinée aux usages industriels, on peut recommander les procédés suivants :

Lorsqu'on chauffe de l'eau, les bicarbonates de calcium et de magnésium sont décomposés, l'acide carbonique demi-combiné se dégage, et les carbonates de calcium et de magnésium se précipitent. Il ne reste en dissolution qu'environ 35 mgr. de carbonate de calcium et 100 mgr. de carbonate de magnésium.

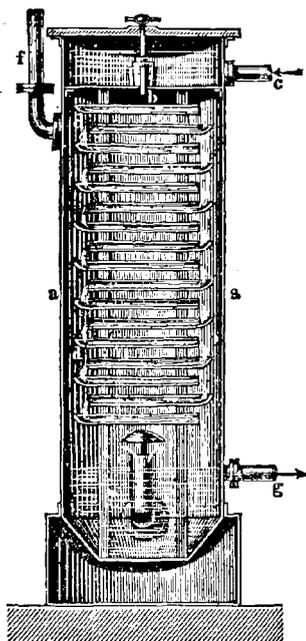
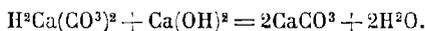


Fig. 343. — Appareil pour l'épuration de l'eau au moyen de la vapeur.

Par conséquent, la dureté dite temporaire de l'eau est généralement beaucoup diminuée. Le mouvement active la séparation. Si l'eau renferme du fer (sous forme de bicarbonate), ce dernier est précipité à l'état d'hydrate ferrique.

Si, comme c'est le cas dans la plupart des fabriques, on a de la vapeur à sa disposition, il est avantageux de mettre cette dernière en contact immédiat avec l'eau, comme le montre, par exemple, la figure 343. La vapeur pénètre par le tube *e* et celle qui ne s'est pas liquéfiée s'échappe par *f*. Le robinet *b* étant en position convenable, l'eau arrivant par le tube *c* s'écoule par *g*, convenablement purifiée, après avoir passé successivement dans les capsules superposées *d*.

On obtient le même résultat par une addition de lait de chaux :



Les combinaisons du magnésium sont aussi décomposées avec séparation d'hydrate de magnésium.

Une eau de puits, qui devait servir pour l'alimentation d'une chaudière à vapeur et pour fabriquer de la bière, fut d'abord chauffée à 40-50° au moyen de la vapeur d'échappement d'une petite machine et, dans une cuve ouverte contenant 6 m³, elle fut ensuite bien mélangée par agitation avec de la chaux éteinte en un lait épais, dont la proportion ajoutée avait été déterminée par des expériences préliminaires; elle fut employée immédiatement après le dépôt du précipité. Les analyses de cette eau, effectuées par F. FISCHER, ont donné, pour 1 litre, les résultats suivants :

	Avant la purification.	Après la purification.
Chlore.....	152 mgr.	153 mgr.
Acide sulfurique.....	216 —	208 —
Acide azotique.....	71 —	70 —
Acide azoteux.....	traces	traces
Ammoniaque.....	presque 0 —	0 —
Substances organiques.....	51 —	28 —
Chaux.....	322 —	172 —
Magnésie.....	45 —	7 —
Chaux précipitable par l'ébullition.....	176 —	traces

Il faut éviter d'ajouter trop de chaux, parce qu'une eau ainsi traitée donne facilement des incrustations, comme l'a montré F. FISCHER.

La soude caustique agit dans le même sens, seulement le carbonate de sodium formé décompose en même temps une quantité correspondante des autres sels de calcium. Mais, dans la plupart des cas, l'emploi du carbonate de sodium est plus avantageux. Le sulfate de calcium est décomposé par le carbonate de sodium de la manière suivante :



Les autres combinaisons de calcium et de magnésium sont aussi précipitées d'une manière analogue sous forme de carbonates, avec formation simultanée des sels de sodium solubles correspondants. Si l'eau contient beaucoup de bicarbonates et de combinaisons du magnésium, on en remplit à peu près à moitié le bac en tôle A (fig. 344), contenant chauffée, si c'est possible, avant moyende la vapeur d'échappement chaux éteinte nécessaire pour la précipitation complète, puis le carbonate de sodium pesé; cela fait, on ouvre la soupape à vapeur *b* de l'injecteur KÖRTING B, afin que l'air aspiré en *a* et se dégageant par le tube perforé *i* mélange énergiquement le liquide. Maintenant, on laisse couler le reste de l'eau et au bout de 5 minutes on ferme le robinet de l'injecteur. La clarification complète de l'eau s'achève ensuite dans l'espace de 10 à 20 minutes; si l'eau n'a pas été préalablement chauffée, 20 à 40 minutes sont nécessaires. La clarification est un peu accélérée si on laisse toujours dans le bac une partie du dépôt des précipitations précédentes.

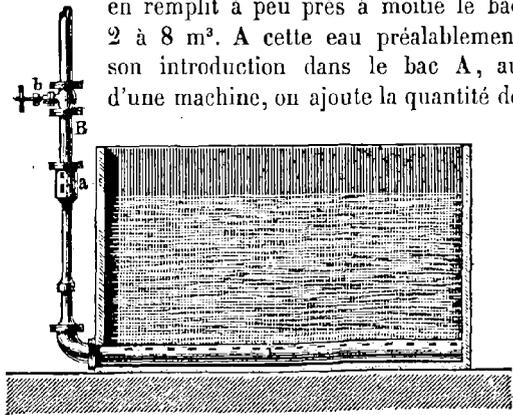


Fig. 344. — Bac pour l'épuration de l'eau au moyen de la chaux et du carbonate de sodium.

L'eau purifiée doit bleuir le bon papier rouge tournesol au bout de 20 secondes environ et donner tout au plus un léger trouble avec l'acide oxalique. Elle peut être employée non seulement pour l'alimentation des chaudières à vapeur, mais encore pour le lavage du linge, la coction des aliments, la fabrication de la bière et d'autres usages industriels, avantage que ne procurent pas les autres procédés de purification.

Distillation. — La purification de l'eau par distillation offre surtout de l'importance pour les travaux chimiques et l'approvisionnement des navires. En petit, on emploie, pour obtenir de l'eau réellement pure, un appareil distillatoire ordinaire, avec chaudière en cuivre bien étamé B (fig. 345), chapiteau en étain H et serpentín réfrigérant K, également en étain, qui sont réunis ensemble directement au moyen des collets *f*¹ et *f*²; *f*³ est l'ouverture, avec obturateur, par laquelle est versée l'eau à distiller. La chaudière, le chapiteau et le serpentín ne doivent jamais être nettoyés intérieurement mécaniquement, ni touchés avec les mains. On évite ainsi d'introduire

des matières grasses et autres substances dans l'appareil, qui avec le temps finit par se recouvrir d'un dépôt résistant à l'eau et à la vapeur d'eau. Lorsqu'on veut procéder à une distillation, on lave la chaudière avec de l'eau et on la charge avec celle qui doit être distillée. L'eau du vase réfrigérant est complètement éliminée par *c*. Maintenant on chauffe jusqu'à ce que la vapeur s'échappe du serpentin par *d*, pendant 5 minutes environ. Fermant ensuite le robinet *c*, on fait arriver l'eau de réfrigération par le robinet *a*, laquelle s'écoule ensuite par *b*. L'eau amenée par *a* doit être

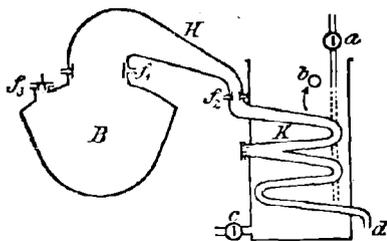


Fig. 345. — Appareil distillatoire.

conduite par le tube faisant suite au robinet dans le voisinage du point où le serpentin sort du vase réfrigérant. Le passage de la vapeur à travers le chapiteau et le serpentin tue les germes organiques et, en même temps, les matières solubles dans l'eau qui se trouvent à la surface interne de ces parties de l'appareil sont enlevées et les dépôts de poussière et autres matières sont aussi entraînés mécaniquement. Pendant que la vapeur est en pleine ébullition, on introduit par *f*³ une petite quantité de permanganate de potassium et on commence la distillation proprement dite. Les matières organiques sont ainsi oxydées. Du distillatum on recueille à part la première fraction, qui peut encore contenir des sels ammoniacaux volatils et de l'acide carbonique, après quoi on distille à un feu très doux la majeure partie du contenu de la chaudière. On rejette le reste, qui, si le permanganate a été convenablement dosé, doit avoir une coloration rouge rosé encore facile à reconnaître.

Lorsqu'il s'agit de *distiller sur les navires l'eau de la mer*, en vue de la rendre potable, il faut considérer que la consommation du combustible doit être aussi faible que possible, que l'appareil doit occuper un espace aussi petit que possible et que, en éliminant le goût dit de chaudière, on doit communiquer à l'eau obtenue une saveur agréable.

Les navires de la marine de guerre allemande sont munis d'appareils distillatoires qui, suivant l'importance de l'équipage, sont construits dans trois dimensions et fournissent par jour 1,25 à 5 m³ d'eau distillée. Comme le montrent les figures 346 et 347, ces appareils se composent de deux cylindres A et B de 40 cm. de diamètre. La vapeur de chauffage produite dans un générateur spécial pénètre par le tube *d* dans le réseau tubulaire *b* du cylindre A, lequel réseau est entouré par l'eau à distiller. L'eau de condensation se rassemble dans le réservoir *e* et de là coule dans le vase *g*, duquel, lorsqu'elle doit être employée chaude, on la retire par un robinet, tandis que le reste coule par le tube *v* dans le réfrigérant *o*.

L'eau à distiller, préalablement échauffée dans le vase réfrigérant B, arrive par le tube *l*; son niveau, que l'on observe à l'aide d'un tube de verre, est réglé de façon que la vapeur d'eau formée doive, afin de séparer l'eau de mer qui a pu être entraînée, traverser d'abord la plaque de cuivre perforée *a*, puis toucher la plaque *c* avant d'arriver par le tube *m* dans le réfrigérant tubulaire *n*. Afin de subir un refroidissement plus complet, l'eau condensée en *n* coule de *p*, en même temps que l'eau de condensation amenée par le tube *v* dans le système tubulaire *o*, pour être évacuée directement par le tube *r* ou être conduite par *s* à un filtre simple rempli de

noir animal. L'eau nécessaire pour la réfrigération arrive par le tube *i* et s'écoule par *k*, après que la portion nécessaire pour la distillation a été détournée au moyen d'un tube. L'air qui se dégage de l'eau de réfrigération pendant qu'elle s'échauffe est dirigé par le tube *t* dans le cylindre A, au milieu des vapeurs dégagées par l'eau qui distille, afin qu'il se dissolve dans l'eau résultant de la condensation de ces

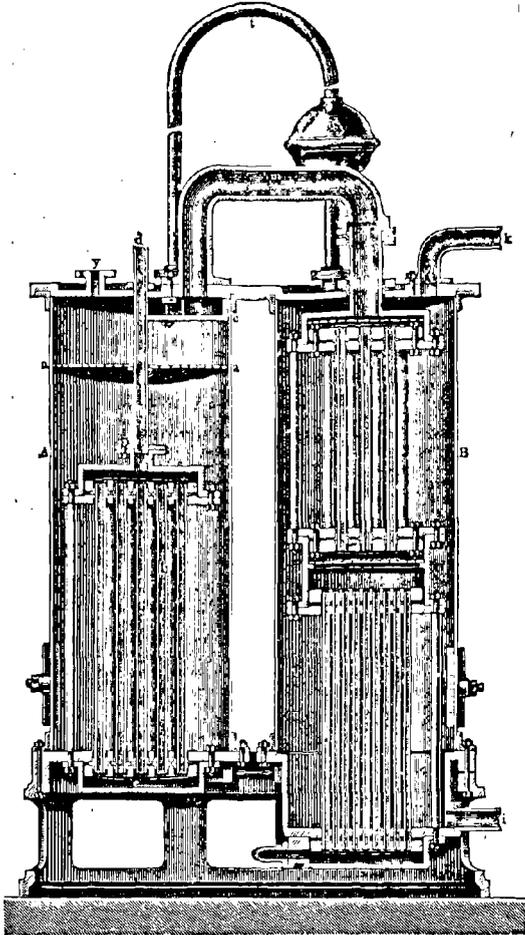


Fig. 346. — Appareil pour la distillation de l'eau de mer.

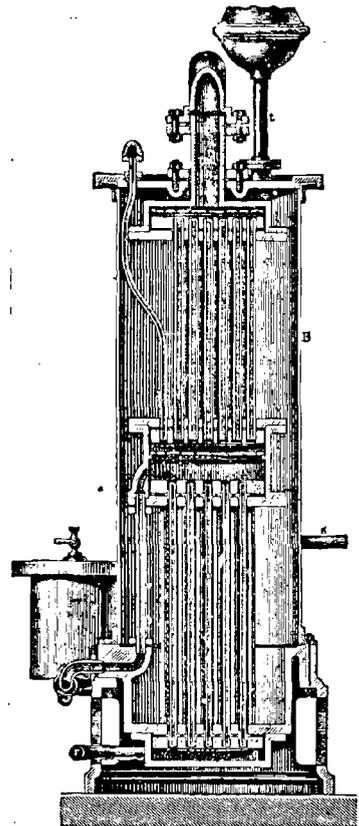


Fig. 347. — Appareil pour la distillation de l'eau de mer.

vapeurs et lui donne de la saveur. Par l'ajutage *y*, on fait en outre arriver la vapeur de retour de la pompe à vapeur, afin de l'utiliser aussi pour l'obtention de l'eau.

Avant d'envoyer l'eau ainsi distillée dans les caisses à eau potable, il fallait la faire passer sur un filtre rempli de charbon animal. Si elle était obtenue avec la vapeur de la chaudière principale, elle avait souvent une saveur légèrement douceâtre, fade, qui provenait de l'huile minérale avec laquelle sont graissés les organes des machines. Les vapeurs d'huile ainsi produites passent dans les condensateurs des

machines, s'y précipitent également, pénètrent dans la chaudière avec l'eau d'alimentation, repassent en partie à l'état de vapeurs et arrivent dans l'appareil distillatoire et dans l'eau potable obtenue, qui, malgré la filtration, en renferme encore des traces.

Cet inconvénient peut être évité avec les nouveaux appareils distillatoires de PAPE et HENNEBERG (fig. 348 et 349). La vapeur d'une des chaudières principales traverse un serpentin de chauffage en cuivre et vaporise l'eau de mer pure qui l'entoure. L'eau de condensation produite dans le serpentin aux dépens de la vapeur de la chaudière est de nouveau employée pour l'alimentation de celle-ci et elle s'écoule dans le réservoir à eau d'alimentation. La vapeur dégagée de l'eau de mer est dirigée dans un condensateur particulier et ensuite dans un filtre. Le condensateur (fig. 350 et 351) se compose d'un certain nombre d'éléments plats,

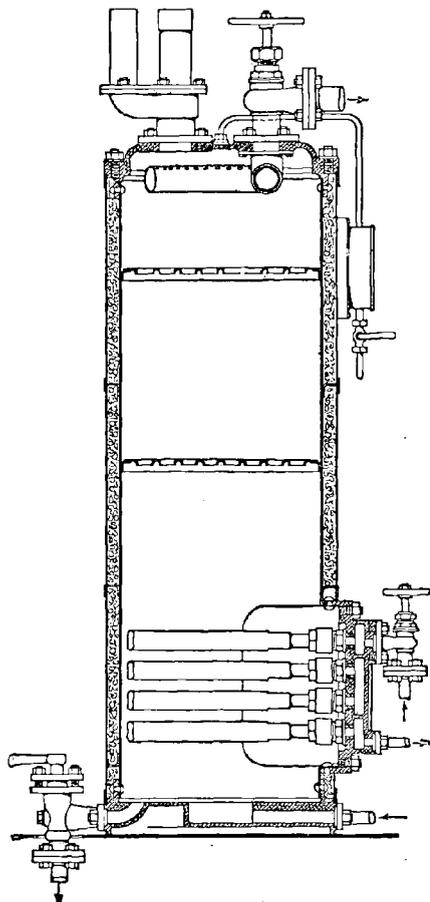


Fig. 348. — Appareil distillatoire de Pape et Henneberg; coupe verticale.

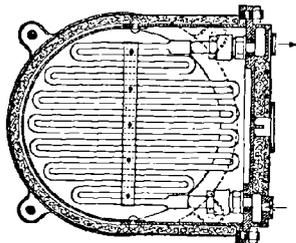


Fig. 349. — Appareil distillatoire de Pape et Henneberg; coupe horizontale.

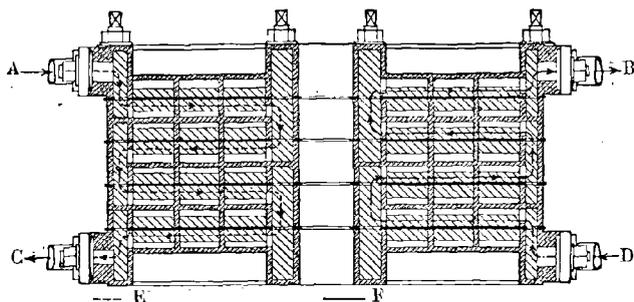


Fig. 350. — Condensateur de l'appareil de Pape et Henneberg; coupe verticale. — A, entrée de la vapeur; B, sortie de l'eau de réfrigération; C, sortie de l'eau condensée; D, entrée de l'eau de réfrigération; E, trajet de la vapeur; F, trajet de l'eau de réfrigération.

qui renferment des chambres séparées par une cloison médiane et disposées en

spirale en haut et en bas. Entre les différents éléments sont placés des disques minces en cuivre étamé. L'eau de réfrigération amenée par en bas passe de la périphérie jusque dans le milieu de la chambre en spirale inférieure de l'élément le plus bas; là elle monte par une ouverture de la plaque de cuivre séparatrice dans la chambre inférieure du deuxième élément, qu'elle traverse du milieu vers la périphérie, puis, par un canal qui se trouve en ce point, elle monte dans la chambre inférieure du troisième élément, jusqu'à ce qu'enfin elle sorte à la périphérie de la chambre supérieure. La vapeur pénétrant par en haut circule en sens inverse. Elle traverse les chambres supérieures des éléments et abandonne sa chaleur par l'intermédiaire des plaques de cuivre minces à l'eau de réfrigération qui se trouve sur ces plaques, jusqu'à ce qu'elle sorte inférieurement sous forme d'eau. Le fond des chambres n'est pas uni, mais muni de nervures obliques, par lesquelles l'eau ainsi que la vapeur sont maintenues dans une agitation continuelle, qui favorise beaucoup cet abandon de chaleur. Dans un condensateur contenant 4 plaques de 0,56 m² de surface de réfrigération, 270 kg. de vapeur à 116°,3 ont été transformés, par m² de surface réfrigérante et par heure, en eau à 13°,6, qui n'était que de 2°,9 plus chaude que l'eau de réfrigération pénétrant dans l'appareil.

L'eau distillée pénètre dans le filtre (fig. 352) par sa partie supérieure, et par les plaques de charbon dense elle est répartie uniformément sur le charbon en grains. Elle traverse l'espace annulaire extérieur, qui se trouve entre un vase en tôle émaillée et la boîte contenant le filtre, et elle passe ensuite dans l'espace annulaire intérieur formé par le vase en tôle émaillée et le bloc de charbon dense, pour enfin traverser aussi ce dernier, après avoir été purifiée par le charbon en grains.

[Le bouilleur Cousin, qui est un des appareils distillatoires les plus employés, consiste en un cylindre vertical en tôle, divisé en deux compartiments superposés.

Fig. 351. — Condensateur de l'appareil de Pape et Henneberg; coupe horizontale. — A, entrée de la vapeur; B, sortie de l'eau de réfrigération.

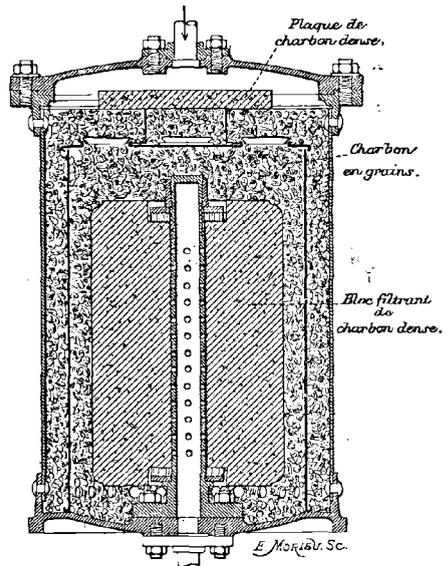
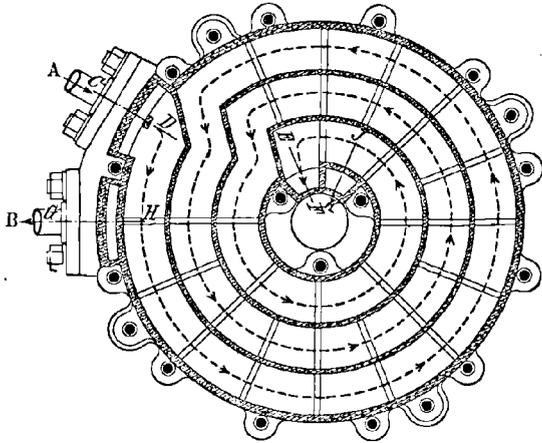


Fig. 352. — Filtre à charbon de l'appareil Pape et Henneberg.

L'eau de mer venant du dehors arrive dans le compartiment supérieur, tandis que le compartiment inférieur, le plus petit, reçoit la vapeur de chauffage. Le premier compartiment est partagé en deux parties par un double diaphragme, convexe en bas, concave en haut et perforé. Au-dessous du diaphragme inférieur se trouve l'eau de mer, dont l'admission est réglée au moyen d'un niveau. La vapeur de chauffage pénètre dans un système de tubes verticaux et celle qui résulte de la distillation de l'eau de mer, débarrassée de gouttelettes par l'action des diaphragmes perforés, s'échappe par le sommet de l'appareil et passe dans un serpentin condensateur à grande surface. Dans l'appareil MOURAILLE, les diaphragmes sont remplacés par un tronc de cône renversé, établi au-dessus d'un large tube en entonnoir dépassant un peu le niveau de l'eau. Comme dans le dispositif précédent, le condenseur est séparé du bouilleur, tandis que dans le système NORMANDY les deux parties de l'appareil sont accouplées. Dans ce dernier dispositif, la vapeur est admise dans un réchauffeur tubulaire, établi à la partie supérieure d'un cylindre vertical. La vapeur produite par l'eau de mer passe ensuite par un large tube dans un cylindre semblable, où circule d'abord l'eau de mer à chauffer. Le condenseur où se rend cette vapeur ne diffère du réchauffeur que par ses plus grandes dimensions et se compose également de tubes verticaux aboutissant à des coquilles en deux pièces réunies par des boulons et faciles à nettoyer, dans le cas où une obstruction viendrait à se produire. L'eau, à sa sortie du condenseur, passe dans un filtre et se rend ensuite dans le réservoir de la cale du navire.]

Tuyaux de conduite. — De bons tuyaux de conduite pour les eaux doivent être aussi indifférents que possible au point de vue chimique et physique. Ainsi la matière du tuyau ne doit communiquer à l'eau qui traverse ce dernier aucune propriété nuisible (métaux vénéreux) ou désagréable, et elle ne doit être attaquée ou détruite ni par l'eau elle-même, ni par l'humidité du sol et d'autres influences extérieures; il est bon qu'elle n'ait qu'un faible pouvoir conducteur pour la chaleur, afin que l'eau qui circule dans le tuyau soit autant que possible à l'abri de la chaleur en été et du froid en hiver. En outre, les tuyaux de conduite doivent être complètement étanches et offrir une solidité suffisante pour résister aux pressions intérieure et extérieure.

Les *tuyaux en bois* communiquent facilement à l'eau une saveur désagréable et ils sont de peu de durée. Ceux en *papier* sans fin, imprégné de goudron de houille ou d'asphalte, seraient excellents, mais jusqu'à présent ils sont très peu employés. Les *tuyaux en terre* doivent être recommandés, dans tous les cas où ils n'ont à supporter aucune secousse et où ils n'ont pas à subir une forte pression. Les *tuyaux en fonte* doivent être enduits de goudron chaud, parce que sans cela ils peuvent être rétrécis par la rouille au point de devenir inserviables ou même complètement détruits. Des tuyaux de fer zingués se conservent très bien avec beaucoup d'eaux; les chlorures favorisent la dissolution du zinc.

Les tuyaux en *étain* sont bons, mais chers; c'est pourquoi on emploie généralement dans les maisons des *tubes en plomb*. Les anciens Romains se servaient déjà de tubes en plomb, mais ils s'étaient aussi aperçus que le plomb était quelquefois attaqué par l'eau. Les tubes en plomb doivent être préservés du contact du mortier de chaux ou du ciment, qui les détruisent rapidement. L'eau qui traverse de pareils tuyaux dissout du plomb, lorsqu'elle contient de l'acide carbonique ou de l'ammo-

niaque libres; les chlorures, les azotates, les substances organiques favorisent la dissolution du plomb, le carbonate de calcium l'empêche. Quelquefois le plomb est attaqué par l'eau au début; mais bientôt il se forme une couche insoluble, qui préserve le plomb de toute attaque ultérieure. En général, l'emploi des tuyaux de plomb est tout à fait sans danger; mais la question de savoir si l'on peut s'en servir doit toujours être résolue par une analyse de l'eau.

Eaux minérales artificielles ¹. — On prépare généralement ces eaux en saturant sous pression, avec de l'acide carbonique, dans des appareils particuliers, de l'eau mélangée avec les principes qu'elle doit contenir et mettant ensuite l'eau minérale ainsi obtenue dans des bouteilles, qui sont immédiatement bouchées hermétiquement. L'acide carbonique est comprimé dans l'appareil à l'aide de pompes, ou bien on le dégage dans des vases clos, de sorte qu'il est comprimé par sa propre pression; depuis quelque temps, on emploie avec avantage l'acide carbonique liquide.

Parmi les matières nécessaires pour la préparation des eaux minérales artificielles, l'eau occupe le premier rang. Pour les eaux qui sont destinées à être employées comme médicaments, on ne peut naturellement employer que de l'eau distillée, tandis que pour les eaux gazeuses uniquement employées comme eaux de table il suffit de se servir d'une *bonne eau potable*. L'usage que les fabricants d'eaux minérales ignorants ou indécats font pour la préparation de ces eaux de l'eau la plus commode à se procurer ou souvent aussi d'eau de puits ou de rivière tout à fait impure devrait être interdit par une loi pénale, parce qu'on a reconnu, dans ces derniers temps, que les schizomycètes renfermés dans l'eau de Seltz peuvent encore se développer au bout de sept mois.

L'acide carbonique doit être pur. D'après l'équation :



84 gr. de magnésite et 98 gr. d'acide sulfurique donnent 120 gr. de sulfate de magnésium et 44 gr. ou 22,3 litres d'acide carbonique. On obtient la même quantité d'acide carbonique avec 100 gr. de marbre ou de craie purs, tandis qu'il ne faut que 90 à 95 gr. environ de dolomite, suivant la composition de celle-ci. Relativement

1. Comme toutes les eaux de source qui se rencontrent dans la nature renferment des substances minérales, elles doivent aussi à la rigueur être toutes regardées comme des eaux minérales. Cependant, dans la vie ordinaire, on ne désigne par ce nom que les eaux de source, auxquelles on attribue des effets curatifs sur l'organisme malade, que ces effets soient dus à la température élevée de l'eau ou aux principes qu'elle tient en dissolution. Si les eaux minérales ont une température plus élevée que celle qui correspond à la moyenne de l'année, comme cela a lieu, par exemple, à Aix-la-Chapelle, à Carlsbad, on les nomme *thermales*; si elles contiennent de l'hydrogène sulfuré ou des sulfures, on les appelle *eaux sulfureuses*; si elles sont riches en acide carbonique, on leur donne la dénomination d'*acidules*. On nomme aussi *eau amère* une eau contenant beaucoup de magnésie, *eau minérale alcaline* une eau contenant du bicarbonate de sodium, *eau ferrugineuse* une eau renfermant du fer, etc.

L'idée de préparer artificiellement des eaux minérales est attribuée à THURNEISSER (1560); mais on ne parvint à préparer un produit de quelque utilité que lorsque VEXEL (1750) eut proposé de mélanger en vases clos du carbonate de sodium et de l'acide chlorhydrique, afin d'obtenir de cette façon une solution saturée d'acide carbonique. PRIESTLEY proposa en 1772, de saturer directement l'eau d'acide carbonique et, en 1774, BERGMANN, après avoir analysé les eaux de Seltz et de Pymont, publiait déjà des recettes pour la préparation artificielle de ces eaux minérales. Il montrait que la saveur fraîche des eaux acidules provenait du *gaz méphitique* (acide carbonique) qui s'y trouvait en dissolution.

au choix de ces carbonates, il faut considérer que la magnésite donne le meilleur acide carbonique, que le marbre quelquefois, la dolomite fréquemment et la craie toujours renferment des substances organiques qui communiquent à l'acide carbonique une odeur et une saveur désagréables qu'il est difficile, quelquefois même impossible, d'éliminer complètement par le permanganate de potassium et le charbon. En outre, avec la magnésite et l'acide sulfurique, l'acide carbonique se dégage avec une régularité parfaite; la craie et le marbre doivent être réduits en poudre fine et brassés avec soin, si l'on veut que la décomposition par l'acide sulfurique soit à peu près complète. De plus, la magnésite n'exige qu'un espace libre de 50 à 60 p. 100, tandis que pour la craie il faut bien compter un espace égal à 75 p. 100 de la capacité totale de l'appareil à dégagement.

L'acide employé doit être exempt d'*arsenic*; l'acide sulfurique ne doit contenir ni acide sulfureux ni bioxyde d'azote. L'acide chlorhydrique est souvent plus cher que l'acide sulfurique; il produit cependant avec la craie et le marbre un dégagement plus régulier; mais, lorsqu'on le mélange avec de l'eau, il ne donne pas la chaleur désirée.

Les quantités d'acide carbonique que l'eau dissout aux différentes pressions et températures sont à peu près les suivantes :

	3 à 8°	10 à 15°	16 à 20°
1 atmosphère.....	1 1/4	1	1
2 —	2 1/2	2	1 3/4
3 —	3 1/2	3	2 3/4
4 —	4 1/2	3 3/4	4 1/3
5 —	4 3/4	4 1/4	3 3/4
6 —	5 1/4	4 2/3	4 1/8

Toutes les boissons chargées d'acide carbonique ne doivent être mises en contact ni avec le plomb ni avec le cuivre mal étamé, parce qu'elles dissoudraient des quantités notables de ces métaux vénéneux.

Eaux résiduelles. — L'élimination des eaux résiduelles est souvent une source de grandes difficultés pour les fabriques de produits chimiques, parce que (souvent à tort) on admet qu'elles contaminent les cours d'eau qui se trouvent dans le voisinage des fabriques. Un bref exposé de cette question sera donc bien placé ici.

La contamination des cours d'eau est surtout produite par les déjections humaines et les ordures ménagères, ainsi que par l'industrie et les fabriques.

Déjections humaines et ordures ménagères. — Les quantités de matières éliminées chaque année par 1000 personnes s'élèvent en moyenne aux chiffres suivants :

	MATIÈRES FÉCALES		URINE	
	Quantité.	Valeur.	Quantité.	Valeur.
Quantité totale.....	33 166 kg.		428 290 kg.	
Avec azote.....	489	733 fr. 50	3 432 —	5223 fr. 00
— phosphates...	687	128 85	1 725 —	323 50
		862 fr. 35		5546 fr. 50

Par conséquent, en tenant compte de la potasse et considérant que les éléments de l'urine ont un peu plus de valeur que les déjections solides, la valeur théorique des fèces de 1000 personnes s'élève en chiffres ronds à 875 fr., celle de l'urine à 5625 fr.

Malgré cette grande valeur *théorique* des déjections humaines considérées comme engrais, leur valeur pratique est généralement nulle, parce que les habitants des villes notamment doivent payer très cher les personnes (entrepreneurs ou autres) qui enlèvent ces matières. La transformation des déjections humaines en *poudrette*, etc., est sans aucun avenir, parce que les frais de traitement augmentent la valeur des produits obtenus (voy. *Engrais*).

L'épuration des eaux d'égout et des eaux ménagères des grandes villes par addition de chaux, d'alumine, etc. n'occasionne que des frais, parce que le dépôt obtenu est sans valeur. Le seul procédé de purification convenable, qui utilise en même temps en grande partie les éléments fertilisants, est l'*irrigation* ou *épandage*. Ce système d'épuration employé pour la première fois en Angleterre (à Norwood et à Croydon) a été adopté par la ville de Paris et est en bonne voie d'exécution, mais la meilleure et la plus grande installation de ce genre se trouve à Berlin. Des analyses de l'eau des égouts de cette ville ont donné les résultats suivants, en 1889-90 :

	I	II	III	IV	V	VI	VII
<i>Matières en suspension :</i>							
Résidu sec.....	865	1866	1283	918	925	6883	925
Perte par calcination.....	512	1063	874	762	673	4466	673
Acide phosphorique.....	25	36	12	10	13	9	15
<i>Matières dissoutes :</i>							
Résidu sec.....	1007	1058	971	1346	1265	1198	1482
Perte par calcination.....	311	349	286	263	377	405	430
KMnO ⁵ nécessaire.....	281	307	291	354	458	408	569
Ammoniaque.....	96	137	116	129	90	140	163
Amm. org. combinée.....							
Acide azoteux.....	0	0	0	0	0	0	0
Acide azotique.....	0	traces	0	0	0	traces	0
Acide sulfurique.....	50	30	84	119	168	45	60
Acide phosphorique.....	21	57	37	23	22	34	33
Chlore.....	241	261	198	191	233	195	385
Potasse.....	54	91	59	71	66	74	87
Soude.....	239	412	230	399	210	256	323

La quantité des éléments fertilisants s'élevait en moyenne par litre aux chiffres suivants :

	1888-89	1889-90
Acide phosphorique.....	42 mgr.	48 mgr.
Potasse.....	68 —	71 —
Ammoniaque.....	131 —	124 —

Il est à remarquer que l'azote des substances en suspension n'a pas été dosé et que celui des substances dissoutes ne l'a été qu'incomplètement. En se basant sur ces chiffres, les terres arrosées avec l'eau d'égout auraient reçu dans l'année (en chiffres ronds) :

	Quantité.	Valeur.
Ammoniaque.....	6150 t.	11 250 000 fr.
Acide phosphorique.....	2500	875 000
Potasse.....	3500	1 625 000
		<hr/>
		13 750 000 fr.

L'analyse de l'eau ayant servi à l'irrigation des prairies a donné par litre en mgr. :

	FALKENBERG		OSDORF		GROSSBEEREN	OSDORF
Résidu sec.....	1090	1346	1017	1441	722	1241
Perte par calcination.....	108	234	139	243	130	151
KMnO ⁴ nécessaire.....	19	42	27	22	33	32
Ammoniaque.....	0,9	0,4	0,8	0,4	0,9	0,8
Ammoniaque org. combinée.	0,6	0,8	0,4	traces	0,3	0,4
Acide azoteux.....	4	5	0	0	0	7
— azotique.....	88	228	180	231	81	146
— phosphorique.....	3	4	2	4	3	traces
Chlore.....	186	223	206	278	189	301
Potasse.....	—	—	—	—	19	—

Les substances en suspension sont complètement éliminées; les matières organiques en décomposition et l'ammoniaque sont partie oxydées, partie, comme l'acide phosphorique et la potasse, retenues par le sol et mises à la portée des végétaux. La richesse des récoltes est accrue en proportion des matières fertilisantes absorbées.

[D'après une analyse effectuée au laboratoire de l'École des ponts et chaussées, les eaux d'égouts de Paris renferment par m³ :

Azote.....	45 gr.
Matières organiques volatiles.....	678 —
Acide phosphorique.....	19 —
Potasse.....	37 —
Chaux.....	401 —
Magnésie.....	22 —
Soude.....	85 —
Résidu insoluble dans les acides.....	728 —
Matières minérales diverses.....	893 —
	<hr/>
	2908 gr.

DURAND-CLAYE a trouvé dans 1 m³ de cette même eau, en 1874, 2 kg. 300 de matières étrangères, dont la moitié en solution, et ces matières contenaient 33 gr. de potasse, 43 gr. d'azote et 17 gr. d'acide phosphorique.

Les eaux d'égouts de 32 villes différentes contenaient en moyenne :

Matières en dissolution :

Poids total.....	773,0 gr.
Carbone organique.....	44,4 —
Azote organique.....	20,9 —
Ammoniaque.....	60,7 —
Azote nitrique.....	0,3 —
— total combiné.....	70,9 —
Chlore.....	114,0 —

Matières en suspension :

Poids total.....	419,0 —
Matières minérales.....	209,9 —
— organiques.....	209,1 —

Contamination de l'eau par l'industrie et les fabriques. — Les eaux d'égout des mines de houille contiennent souvent, outre le charbon en suspension, du sel marin, ainsi que du sulfate de fer et quelquefois de l'acide sulfurique libre résultant de l'oxydation de la pyrite de fer contenue dans le charbon. D'autres eaux de mines, suivant le minerai que celles-ci renferment, contiennent du sulfate de zinc, du sulfate de cuivre, etc. L'industrie de la potasse fournit surtout de grandes quantités de lessives chargées de chlorure de magnésium, dont jusqu'à présent la majeure partie est envoyée dans les cours d'eau. La nature et la quantité des résidus liquides des fabriques de produits chimiques varient naturellement beaucoup avec le genre des produits qui y sont préparés. S'ils ne contiennent pas de grandes quantités de poisons (d'arsenic surtout), etc., ils contaminent beaucoup moins les cours d'eau que les eaux d'égout des villes. Il faut toujours considérer que les eaux résiduaires industrielles — abstraction faite de celles qui proviennent des abattoirs et des tanneries, ainsi que des fabriques de papier de chiffons (sang de rate) — ne peuvent pas contenir de germes pathogènes, et que par suite leur qualité ne peut être appréciée par le médecin que d'après l'analyse d'un chimiste habile¹.

Glacé². — La glace ou le froid sont indispensables dans les brasseries, les fabriques de paraffine, pour la préparation des matières colorantes azoïques, du sel de Glauber avec les eaux-mères des marais salants, des sels de Stassfurt et pour un grand nombre d'autres industries. La glace naturelle est généralement fortement chargée de bactéries, aussi devrait-elle être autant que possible remplacée par la glace artificielle.

Le changement de l'état d'agrégation et l'augmentation du volume sont les deux principaux phénomènes qui sont accompagnés d'un abaissement de température. On peut en se basant sur ces phénomènes produire du froid, d'après les trois procédés suivants :

1° Par liquéfaction d'un corps solide à l'aide d'un liquide (dissolution de sels) ou d'un autre corps solide (sel marin avec neige); c'est par conséquent la méthode des *mélanges réfrigérants*³.

2° En faisant passer un corps liquide (éther, ammoniaque) à l'état d'agrégation gazeiforme.

3° Par dilatation de l'air comprimé (*machines à air froid*).

Les deux derniers procédés sont les seuls convenables pour l'industrie chimique.

Machines à évaporation. — Le point d'ébullition des liquides dépend de la pression qu'ils supportent; si celle-ci est diminuée, la température à laquelle le liquide se transforme en vapeurs est aussi abaissée. Si l'on n'apporte pas de chaleur de l'extérieur, la quantité de chaleur nécessaire pour la gazéification doit être enlevée

1. Voy. OBLMÜLLER, *Guide pour l'analyse de l'eau*, édit. française par L. GAUTIER.

2. Voy. R.-E. DE MARCHENA, *Machines frigorifiques à air et à gaz liquéfiables*, Masson et C^{ie}.

3. Pour produire de basses températures dans des buts spéciaux, les mélanges de neige et d'acides étendus sont souvent avantageux. Ainsi, d'après Wirtz, un mélange de 250 gr. de neige et de 250 gr. d'acide chlorhydrique à 1,18 de densité et refroidi à zéro donne en une minute à peine une température de $-37,5$. 4 kg. d'acide azotique de la composition $HAzO_3$, 4 $\frac{1}{2}$ H $_2$ O (60 p. 100 Az 20) à 0° produit, lorsqu'on le mélange avec le double de son poids de neige, une absorption de 122 calories et un abaissement de température de -56 . Avec de l'acide sulfurique dilué et de la neige, on obtient des températures encore plus basses; FAUDEL est descendu jusqu'à -60 .

au liquide lui-même, et par suite sa température devra descendre d'autant plus bas que la pression est plus faible et le point d'ébullition du liquide plus bas.

Les plus importantes machines à glace sont celles avec ammoniaque liquide, acide sulfureux et acide carbonique¹. Elles se composent essentiellement, comme le montre la figure schématique 353, du vaporisateur A, dans lequel l'ammoniaque, l'acide sulfureux, etc., se volatilisent et empruntent la chaleur nécessaire pour cela à la solution de chlorure de magnésium circulant dans les tubes. La pompe B aspire le gaz, le refoule dans le réfrigérant C, où il se liquéfie de nouveau et transmet la chaleur ainsi rendue libre à l'eau de réfrigération. Le robinet D sert pour régler le retour dans le vaporisateur A.

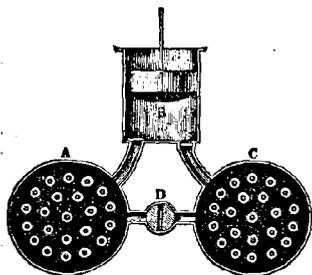


Fig. 353. -- Schéma d'une machine à glace.

Comme exemple, nous décrivons la machine de PICTET, qui emploie un mélange d'acide sulfureux et d'acide carbonique.

La pompe à double effet est directement actionnée par le cylindre *a* (fig. 354) de la machine à vapeur. Le corps de la pompe est muni à ses deux extrémités de deux soupapes d'aspiration et de deux soupapes de refoulement *d*. Les soupapes d'aspiration, aussi bien que les soupapes de refoulement, sont reliées

entre elles des deux côtés par des tuyaux. Au-dessus de chacun de ces deux tuyaux sont adaptées des soupapes V^1 et V^2 , qui peuvent être fermées hermétiquement. Au moyen du tuyau en caoutchouc *g*, on établit un courant d'eau dans la double enveloppe du corps de la pompe et dans la tige creuse du piston, afin de s'opposer à leur échauffement. Le réfrigérant *C* se compose de deux réservoirs en tôle et de serpentins. Les premiers sont établis l'un dans l'autre de façon à avoir une paroi et le fond communs. Les serpentins en fer ou en cuivre sans soudure se terminent chacun en haut et en bas dans deux gros tuyaux horizontaux h^1 et h^2 , qui communiquent entre eux à l'aide de deux tubes perpendiculaires h^3 et h^4 . Le liquide venant du condensateur est introduit dans la partie inférieure du réfrigérant par le tube *r*; il remplit le tuyau inférieur horizontal, une partie du tube vertical et du serpentin, et il est aspiré sous forme gazeuse par le tube r^1 par l'action de la pompe à double effet. La soupape V^3 et le robinet V^4 permettent de fermer hermétiquement tout le système des serpentins. L'eau salée qui entoure ces derniers est maintenue en mouvement par l'hélice *e*. Refroidie par l'abaissement de température qui se produit dans les serpentins, cette eau est amenée par des conduits particuliers dans les caves à fermentation et dans les caves de garde, où, après avoir été échauffée de plusieurs degrés, elle retourne dans le réfrigérant. Entre les serpentins on peut suspendre des cellules, dans lesquelles on fait congeler de l'eau. Dans l'espace qui existe entre les deux réservoirs se trouve de l'eau douce *F*, qui, en partie, sous forme de glace (*G*), recouvre la

1. L'eau, qui à 0° a une tension correspondant à 4,6 millimètres de mercure, ne refroidit dans le vide presque complet que jusqu'à 0°. Malgré cela, on a construit dans ces derniers temps de grandes machines à glace, dans lesquelles l'eau est congelée par évaporation rapide. A cet effet, l'air est aspiré des réservoirs contenant l'eau aussi complètement que possible, puis les vapeurs aqueuses qui se forment sont absorbées par de l'acide sulfurique concentré.

surface externe du réservoir intérieur. Cette eau froide sert pour refroidir le réfrigérant et les cuves à fermentation.

Le condensateur D se compose également d'un réservoir en tôle et d'un système de serpentins. Les serpentins parallèles s'ouvrent aussi en haut et en bas dans les tubes collecteurs horizontaux h^5 et h^6 . Les gaz refoulés passent par le tube r^2 dans le condenseur et s'y liquéfient. Le liquide se rassemble au fond du tube h^7 et il monte dans le tube plus étroit r , qui descend jusqu'au fond du tube h^7 ; r conduit le liquide par le régulateur E, dans le réfrigérant. Les serpentins condensateurs peuvent être fermés tout à fait hermétiquement au moyen de la soupape V^5 et du robinet V^6 . L'eau de réfrigération arrive par le tube i dans la partie inférieure du condenseur, elle circule autour de tous les serpentins et s'écoule inférieurement par un tuyau collecteur perforé K. Le régulateur est placé dans le tube qui conduit du condenseur dans le réfrigérant le liquide volatil après qu'il s'est liquéfié. Les deux robinets accessoires V^7 et V^8 qui se trouvent sur ce robinet principal permettent d'introduire le liquide dans l'appareil et de le retirer de la machine.

La chaleur de vaporisation de 1 kg. des agents de réfrigération les plus usités s'élève aux chiffres suivants :

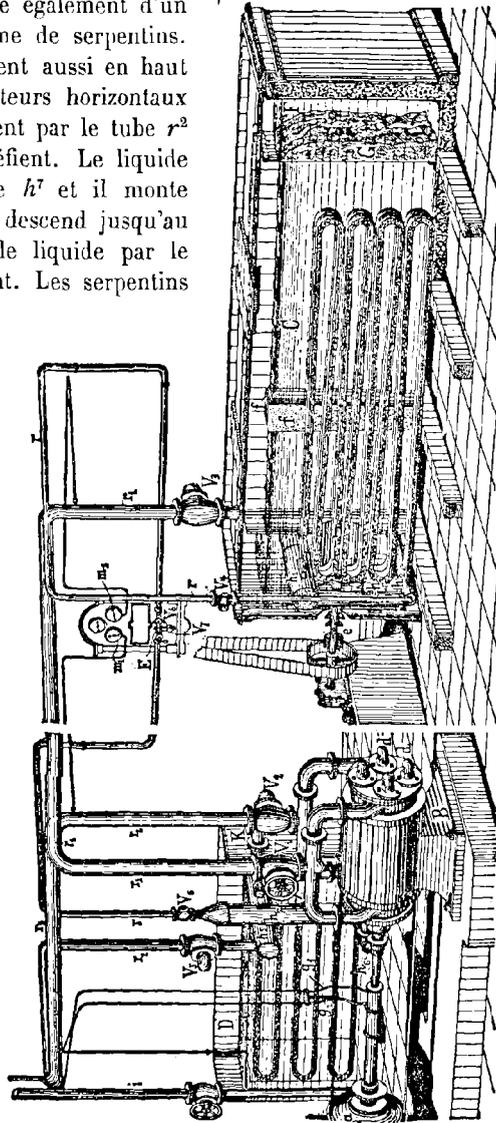


Fig. 354. — Machine à glace de Pictet.

CHALEUR DE VAPORISATION EN CALORIES

TEMPÉRATURE	AzH ³	SO ²	CO ²
- 10°	322,3	93,4	61,5
0	316,1	91,2	55,5
+ 10	309,6	88,3	47,7
+ 20	299,9	84,7	36,9

La pression absolue en kg. par cm^2 est égale à :

TEMPÉRATURE	PRESSION		
	AzH ³	SO ²	CO ²
— 10°	2,92	1,04	27,1
0	4,35	1,58	35,4
+ 10	6,27	2,34	45,7
+ 20	8,79	3,35	58,1

Les machines à acide carbonique exigent donc une très haute pression; c'est pour cela que jusqu'à présent elles ne sont que peu employées. On se sert plus fréquemment des machines à acide sulfureux ou de celle de PICTET avec SO² + CO². Les machines à ammoniacque avec compression (LIXNE) sont les plus souvent employées, tandis qu'on ne se sert que peu de celles avec absorption.

Les machines à air froid ne doivent être préférées que lorsqu'il s'agit de refroidir et en même temps d'aérer les locaux.

SOUFRE

État naturel. — Le soufre se rencontre à l'état natif dans le gypse et dans les dépôts d'argile et de marne qui accompagnent ce minéral, dans les terrains secondaires et tertiaires, rarement en dépôts et en filons. Il se trouve surtout sous forme de produit de sublimation volcanique, comme, par exemple, dans les *solfatares* des environs de Naples. Sous forme de filons et de dépôts profonds, il se rencontre en abondance en Sicile, au Caucase, en Égypte sur les côtes de la mer Rouge, dans les îles Ioniennes (Corfou), sur les bords du *Clear-lake* ou *Borax-lake* dans l'État de Nevada, sur le Popocatepelt et dans le district du soufre de Krisuvik, en Islande; à Swoscowice, on trouve du soufre en dépôts dans les marnes. Les sources sulfureuses (par exemple, l'eau d'Aix-la-Chapelle) laissent aussi déposer du soufre. Ce métalloïde se rencontre en outre combiné aux métaux sous forme de fer sulfuré, de cuivre sulfuré, de galène, de blende, d'argent antimonié sulfuré, etc.

Extraction du soufre volcanique. — L'extraction du soufre en Italie, surtout en Sicile, d'où l'on retire la majeure partie du soufre consommé en Europe, a lieu presque exclusivement par chauffage et fusion du soufre de la roche sulfurifère qui se rencontre en couches puissantes de 5 à 30 m. et contient 12 à 30 p. 100 de soufre. Cette opération était primitivement pratiquée dans des meules construites avec la roche sulfurifère, dont le soufre était fondu par la chaleur résultant de la combustion d'une partie de ce dernier. La perte en soufre ainsi produite s'élevait à 40-50 p. 100

Au moyen des fours en forme de meules, désignés sous le nom de *calcaroni*, on parvient à réduire les pertes en soufre à 30 p. 100. Les *calcaroni* sont des fours de 10 m. de diamètre et de 2,5 à 3 m. de hauteur. On commence par établir sur le fond incliné du four une couche de grosses roches, que l'on place de façon qu'elles forment des canaux pour l'entrée de l'air; ces derniers sont remplis de menu bois, qui sert pour l'allumage du four; sur cette base, on dépose ensuite des couches successives de morceaux de roche de plus en plus petits; la couche supérieure est couverte avec des fragments de roche épuisée et ensuite le four est allumé. Il brûle

pendant 8 à 10 jours. Le soufre fond à 125° et coule par des canaux sur la sole du four dans un récipient placé plus bas, duquel il est versé dans des moules en bois humides ou en tôle, ayant environ 75 cm. de longueur, 25 cm. de largeur et 20 cm. de hauteur.

Depuis quelque temps, on emploie pour l'extraction du soufre par fusion des fours annulaires, qui contiennent généralement six chambres. La perte en soufre dans ces fours ne s'élève plus qu'à 25 p. 100 de la quantité contenue dans le minerai; en outre, ils ont considérablement amoindri l'influence nuisible qu'exerçaient les anciens fours sur la végétation ambiante.

Les différents procédés qui ont été proposés pour l'extraction du soufre par fusion au moyen de vapeur à environ trois atmosphères de tension ou par traitement de la roche au moyen d'une solution de chlorure de calcium concentré, de même que l'extraction à l'aide du sulfure de carbone et distillation, n'ont pas donné de résultats qui méritent d'être signalés.

Raffinage du soufre. — Afin de débarrasser le soufre brut des matières étrangères qu'il renferme, on le soumet au *raffinage* et on le livre au commerce, soit sous forme de *soufre en canons*¹, soit sous forme d'une poudre fine ou *fleurs de soufre*. Le raffinage du soufre s'effectue surtout en France, à Marseille, à Paris et à Rouen, ainsi qu'en Belgique. En Sicile, il n'existe que deux ou trois petites raffineries (à Calane et à Porto Empedochi).

L'appareil de MICHEL et LAMY, qui est employé pour le raffinage du soufre se compose essentiellement d'un ou de deux cylindres en fonte B (fig. 333), qui tiennent lieu de cornues, et d'une grande chambre G, qui sert de récipient. La flamme du foyer au-dessus duquel se trouve le cylindre contourne celui-ci et se dégage par la cheminée E, après avoir abandonné par le carneau C une partie de sa chaleur à la chaudière D, dans laquelle le soufre fond, pour s'écouler ensuite par le tube F dans le cylindre B. A la partie inférieure de la chambre G se trouve un trou rond pratiqué dans une plaque de fonte et qui peut être fermé ou ouvert au moyen de la tige H. Le soufre qui s'écoule par cette ouverture tombe dans la chaudière L, à côté de laquelle se trouve un baquet tournant M divisé en compartiments, dans lequel sont placés les moules en bois légèrement coniques, qui servent à mouler le soufre en canons; les canons de soufre sont rangés en N.

Si l'on doit préparer du *soufre en canons*, on procède de la manière suivante : On charge chaque cylindre avec du soufre brut, on lute les obturateurs et l'on chauffe les cylindres; dès que la distillation est à moitié achevée, on commence à chauffer le deuxième cylindre. Aussitôt que la distillation dans le premier cylindre est achevée, on charge celui-ci de nouveau en y faisant couler par le tube F le contenu de la chaudière D. Chaque distillation dure quatre heures; avec les deux cylindres on obtient en vingt-quatre heures, en six opérations, 1800 kg. de soufre. Comme la température de la chambre reste toujours au-dessus de 112°, le soufre se maintient liquide. Dès que la couche de soufre fondu est devenue suffisamment épaisse, on fait couler le liquide dans la petite chaudière L, d'où on le puise pour le verser dans les moules.

1. Le soufre de Nevada ne se rencontre pas dans le commerce sous forme de canons, mais coulé dans des caisses en bois du poids de 100 kg.

Si l'on veut préparer des *fleurs de soufre*, la température de la chambre ne doit pas dépasser 110° , parce que, sans cela, le soufre fond. Afin d'obtenir cette tempé-

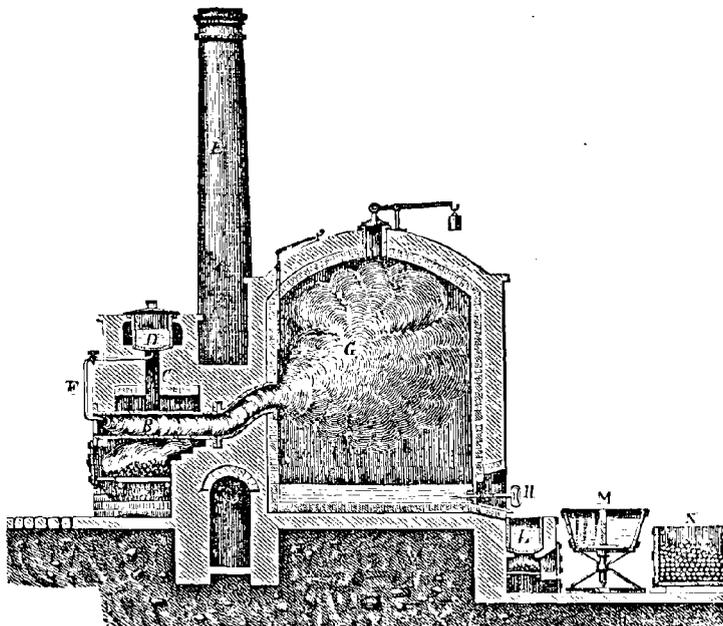


Fig. 355. — Appareil de Michel et Lamy pour le raffinage du soufre.

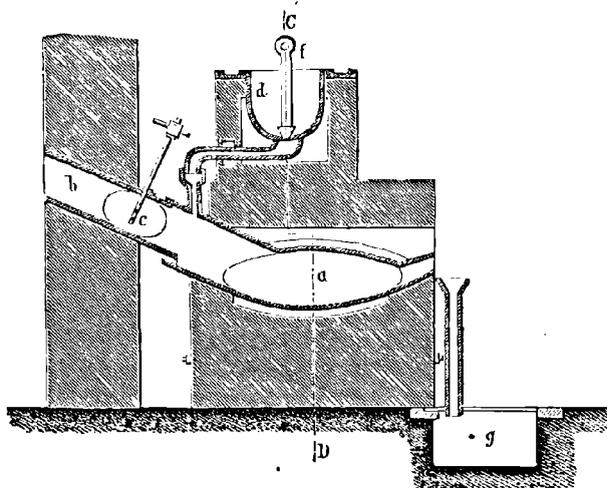


Fig. 356. — Appareil de Dujardin pour le raffinage du soufre.

rature plus basse, on n'exécute dans l'espace de vingt-quatre heures que deux distillations à 150 kg.

Dans l'appareil à raffiner de DUJARDIN, la distillation a lieu dans une cornue lenti-

culaire *a* (fig. 356), qui est reliée à un ajutage *b* et peut être fermée à l'aide de la soupape *c*, afin que l'air ne puisse pas pénétrer lorsqu'on vide la cornue. Au-dessus de celle-ci se trouve une chaudière ovale *d*, qui est chauffée par la flamme venant du foyer et qui communique avec la cornue au moyen du tube *e*, lequel peut être fermé à l'aide du bouchon *f*. Cette chaudière contient 600 kg. de soufre, qui, aussitôt qu'il est fondu, est évacué dans la cornue. Lorsque le soufre a distillé pendant quatre heures environ, on ferme la soupape *c* et on vide le résidu dans le réservoir *g*. On fait ordinairement 6 distillations en vingt-quatre heures et l'on emploie pour cela 500 kg. de charbon. Pour obtenir des fleurs de soufre, on ne distille par jour que 400 kg. de soufre brut. Dans la fabrique WYNDT-ARERTS, à Merxem, près Anvers, la perte totale ne s'élève pas à plus de 2,23 p. 100 et les résidus sont complètement exempts de soufre.

Les fleurs de soufre que l'on rencontre dans le commerce contiennent toujours de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, dont la plus grande partie peut être enlevée par des lavages à l'eau.

Autres matières employées pour l'extraction du soufre. — Le soufre brut volcanique n'est pas la seule matière employée pour l'extraction du soufre; on peut aussi extraire de grandes quantités de ce métalloïde des matières suivantes :

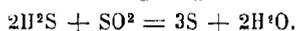
Fer sulfuré (pyrite), FeS². — Pour expulser à l'aide de la chaleur la moitié du soufre contenu dans le fer sulfuré, il faudrait employer une température à laquelle le protosulfure de fer résultant de la décomposition entrerait en fusion, pénétrerait dans les cylindres d'argile employés pour la distillation et altérerait ceux-ci. C'est pourquoi on se contente de ne séparer que 13 à 14 p. 100 du soufre du fer sulfuré, et l'on obtient alors un résidu pulvérulent : on chauffe la pyrite dans des tubes coniques en terre réfractaire, qui sont disposés en pente au-dessus d'un foyer. Ces tubes sont chargés avec du fer sulfuré en fragments grossiers et ensuite chauffés. Le *soufre brut* recueilli dans un récipient est de couleur vert gris et il est purifié en partie par fusion; le soufre ainsi obtenu est livré au commerce en fragments sous le nom de *soufre fondu*. Afin de le débarrasser du sulfure d'arsenic qui altère sa pureté, on le soumet à la distillation. Le résidu de la purification du soufre brut est le *soufre cabalin*, qui est employé dans la médecine vétérinaire. Le soufre extrait du sulfure de fer doit sa couleur jaune orangé plus fréquemment au thallium qui s'y trouve mélangé qu'à l'arsenic.

Mélange de Laming. — Dans la purification du gaz de houille avec le *mélange de Laming*, une quantité de soufre pouvant s'élever à 40 p. 100 s'accumule dans ce dernier, d'après l'équation : $Fe^2O_3 + H^2S = 2FeO + H^2O + S$. Le soufre est extrait par le sulfure de carbone ou la masse est grillée pour produire de l'acide sulfureux destiné à la préparation de l'acide sulfurique.

Résidus de soude. — Voy. *Soude*.

Acide sulfureux et acide sulhydrique. — DUMAS avait observé, dès 1830, que lorsqu'on brûle 1/3 de gaz hydrogène sulfuré et qu'on dirige dans une chambre maintenue humide l'acide sulfureux produit avec 2/3 d'hydrogène sulfuré, on peut obtenir presque du soufre : $SO^2 + 2H^2S = 3H^2O + 3S$.

A Zalatna, en Transylvanie, l'hydrogène sulfuré, produit par la dissolution dans l'acide sulfurique de la matte d'emplombage obtenue dans l'usine de cette localité, est décomposé par des gaz provenant du grillage de schliechs pyriteux :



Afin que le soufre se sépare sous une forme grenue, facile à isoler par filtration, les tours où a lieu la réaction sont arrosées, d'après SCHAFFNER-HELBIG, avec une solution de chlorure de calcium. Ces tours sont munies de tablettes horizontales en bois a_1 (fig. 357) superposées, disposées en chicanes et au niveau desquelles se trouve une ouverture d_1 , de 15 à 20 cm. de largeur, avec tampon en bois, par

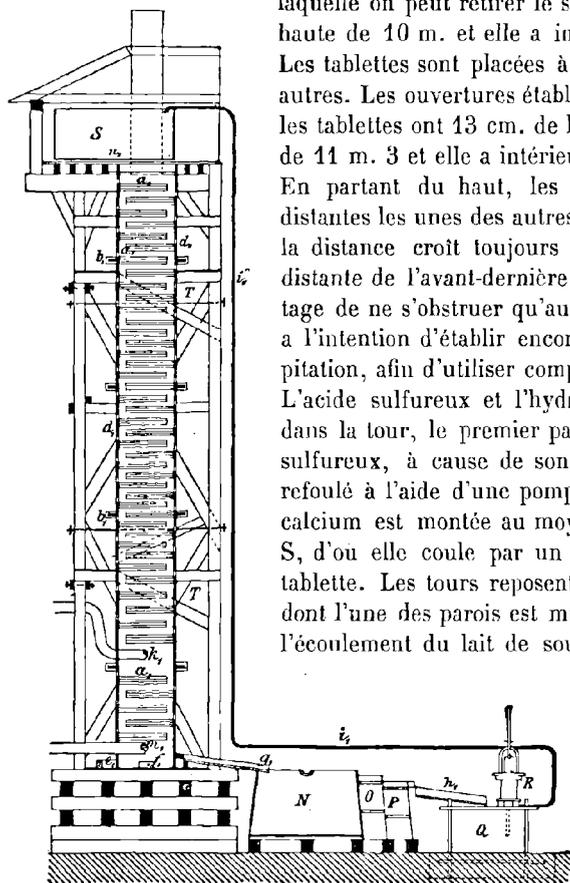


Fig. 357. — Appareil pour la préparation du soufre avec l'acide sulfureux et hydrogène sulfuré (Zalatna).

laquelle on peut retirer le soufre déposé. La tour n° 1 est haute de 10 m. et elle a intérieurement 64 cm. de côté. Les tablettes sont placées à 4 cm. les unes au-dessus des autres. Les ouvertures établissant les communications avec les tablettes ont 13 cm. de largeur. La tour n° 2 est haute de 11 m. 3 et elle a intérieurement 78 et 80 cm. de côté. En partant du haut, les tablettes jusqu'à la 18^e sont distantes les unes des autres de 4 cm. ; à partir de ce point, la distance croît toujours de 3 cm. ; la plus basse est distante de l'avant-dernière de 13 cm. Cette tour a l'avantage de ne s'obstruer qu'au bout de 2 ou 3 semaines. On a l'intention d'établir encore une troisième tour à précipitation, afin d'utiliser complètement l'hydrogène sulfuré. L'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré sont introduits dans la tour, le premier par m_1 , le second par k_1 , l'acide sulfureux, à cause de son poids spécifique élevé, étant refoulé à l'aide d'une pompe. La solution de chlorure de calcium est montée au moyen de pompes dans le bassin S, d'où elle coule par un robinet en grès de tablette en tablette. Les tours reposent sur des cuvettes en bois e_1 , dont l'une des parois est munie d'une ouverture f_1 pour l'écoulement du lait de soufre. Elles sont protégées par

une charpente en bois, munie d'un escalier T. La solution de chlorure de calcium chargée de soufre coule par la gouttière g_1 , dans les cuves de clarification N, O, P, ayant chacune 3,5 m³. de capacité. Du bac Q, la solution clarifiée est refoulée à l'aide d'une pompe R par

le tube i_2 dans le bassin S. La pompe élève par minute 41,66 litres de solution.

Lorsqu'on doit commencer le travail, on bouche d'abord bien exactement toutes les ouvertures correspondant à chaque tablette, en ayant soin de luter les tampons avec du soufre. On fait ensuite couler la solution de chlorure de calcium, qui doit marquer 3° B. et, lorsque la cuvette e_1 en est remplie, on laisse arriver l'acide sulfureux et presque au même moment également l'hydrogène sulfuré. Les gaz montent dans la tour en la parcourant en ziz-zag à l'encontre de la solution de chlorure de calcium. Le soufre précipité est entraîné des tablettes par la solution. Il est absolument indispensable que l'écoulement de celles-ci soit toujours par-

faitement uniforme; s'il n'en est pas ainsi, le soufre forme sur les tablettes de minces pellicules, qui empêchent le tirage et doivent être enlevées. Dans ce travail, autant que cela est possible, on doit se servir de vases non pas en fer, mais en bois, parce que les ustensiles en fer se couvrant promptement de rouille salissent le soufre. Le liquide jaune, laiteux, saturé de soufre, s'écoulant de la cuvette e_1 arrive par la gouttière g_1 dans les caisses de clarification N, O, P, où le soufre se dépose presque complètement.

La solution de chlorure de calcium dépouillée de soufre coule par la gouttière h_1 , dans le bac A. h_1 est remplie de pierres calcaires, afin de saturer l'acide chlorhydrique résultant de la séparation du sulfate de calcium. Au bout de trois ou quatre semaines les tablettes sont recouvertes d'une quantité de soufre telle que les gaz ne peuvent plus monter; il faut alors mettre la tour hors de travail et se servir de l'autre.

Le soufre retiré de la tour et des caisses de clarification passe dans des cuves de lavage remplies d'eau, ou, après un brassage énergique, il est abandonné à un repos prolongé, à la suite duquel l'eau de lavage est décantée et ajoutée à la solution de chlorure de calcium. Après avoir retiré des cuves le dépôt de soufre, on se sert pour la fusion d'un cylindre en fonte, qui est entouré d'un second cylindre en fer doux. Lorsque le cylindre intérieur a été chargé de soufre, on injecte entre les deux parois de la vapeur d'eau à 1 atmosphère $1/4$ de tension, le soufre fond à 115° , tombe au fond du cylindre, tandis que le sulfate de calcium surnage l'eau. On ajoute aussi dans le bac 1 hectolitre environ de lait de chaux, afin d'éliminer les acides sulfurique et chlorhydrique qui peuvent être présents. Le cylindre est muni d'un agitateur, afin que le soufre ne se dépose pas sur les parois et que la chaleur soit uniformément répartie. La fusion dure trois heures; lorsqu'elle est achevée, on laisse la vapeur s'échapper par une soupape qui se trouve sur la coupole de l'appareil, tandis qu'on vide l'eau condensée par un robinet placé dans son point le plus bas. Par une ouverture débouchant dans le vase intérieur, on évacue le soufre fondu, tout en continuant l'injection de la vapeur et maintenant l'agitateur en mouvement. Pour enlever le reste du soufre, ainsi que celui qui s'est déposé sur les parois, on agit à plusieurs reprises et on introduit de la vapeur. Pendant la fusion, il ne faut pas omettre de maintenir l'agitateur dans un mouvement continu, autrement le soufre liquide se solidifie et est très difficile à éliminer. Le soufre est refondu encore une fois au contact de l'air. En douze heures, on extrait 130 kg. de soufre en morceaux. Pour 100 kg. de soufre il faut 120 kg. de chlorure de calcium. On obtient par an environ 100 tonnes de soufre.

Par une réaction analogue à celle qui est appliquée dans la méthode précédente, on obtient aussi du soufre comme *produit secondaire* dans le *traitement du kelp* pour sels potassiques et iode. Dans la fabrique d'iode de PATERSON, à Glasgow, la quantité du *soufre extrait du kelp* s'élève annuellement à 100 tonnes environ. — D'après E. Kopp, on peut encore obtenir économiquement du soufre en brûlant incomplètement l'hydrogène sulfuré ($H^2S + O = H^2O + S$).

Acide sulfureux et charbon. — Si l'on dirige un courant d'acide sulfureux sur des charbons ardents, ceux-ci brûlent en se transformant en acide carbonique et le soufre se sépare. On obtient de cette manière, lors du grillage de la blende, par exemple à Borbeck (près d'Essen), des quantités notables de soufre.

Propriétés et usages du soufre. — Le soufre possède dans son état ordinaire une couleur jaune, qui à 100° devient plus foncée et disparaît presque entièrement à — 50°; il peut être facilement pulvérisé, il a un poids spécifique qui varie de 1,98 à 2,06; à 113-113°,5 il fond en un liquide jaune très fluide, à 160° il commence à devenir plus épais et jaune orangé, à 220° il devient visqueux et rougeâtre, entre 240 et 260° il est très visqueux et brun rouge, au-dessus de 340° il redevient un peu plus fluide, jusqu'à ce que, sans perdre sa couleur foncée, il commence à entrer en ébullition à 448° et qu'il se transforme en vapeurs brun rouge foncé. Si on refroidit subitement du soufre chauffé à 230° en le plongeant dans l'eau, on obtient un soufre mou et plastique qui dans cet état peut servir pour prendre l'empreinte de médailles, etc. Comme, au bout de quelques jours, il reprend sa dureté primitive, les empreintes qu'il fournit peuvent servir de matrices pour la confection de moules très exacts. Lorsqu'on chauffe le soufre au contact de l'air à 260°, il brûle en se transformant en acide sulfureux. Il est insoluble dans l'eau, il ne se dissout qu'en petite quantité dans l'alcool absolu et dans l'éther, il est beaucoup plus facilement soluble dans les huiles grasses chaudes et dans les huiles volatiles (en donnant naissance à des *baumes de soufre*) et il se dissout facilement dans le sulfure de carbone ¹.

On emploie le soufre pour la fabrication de l'acide sulfurique, pour la préparation de la poudre à tirer, des allumettes et des mèches soufrées, pour le soufrage du houblon, du vin et de la vigne malade, pour la préparation de l'acide sulfureux, des sulfites et des hyposulfites, du sulfure de carbone, du cinabre, de l'or mussif et d'autres sulfures métalliques, pour la préparation de l'outremer, pour sceller le fer dans la pierre, pour vulcaniser et durcir le caoutchouc et la gutta-percha, etc.

Statistique. — La *production annuelle du soufre* en Europe s'élève actuellement à peu près aux chiffres suivants :

Italie.....	400 000 tonnes.
Espagne.....	6 000 —
Autriche.....	1 000 —
Empire d'Allemagne (sans le soufre régénéré).....	1 000 —
Autres États européens.....	1 000 —

SULFURE DE CARBONE

Le *sulfure de carbone*, CS₂, découvert par LAMPADIUS, en 1796, se produit lorsqu'on met de la vapeur de soufre en contact avec des charbons rouges, ou bien lorsqu'on distille avec du charbon certains sulfures métalliques, tels que le fer sulfuré, l'antimoine sulfuré, la blende, etc.

Fabrication du sulfure de carbone. — On se sert pour la préparation du sulfure de carbone d'une cornue en fonte ou en argile vernissée A (fig. 358), ayant environ 1,70 m. de hauteur; cette cornue repose sur le massif B et est entourée

1. D'après A. COSSA :

100 parties de sulfure de carbone à	15° dissolvent	37,15 parties de soufre.
100 — — —	à 38° —	94,57 —
100 — — —	à 48°,5 —	146,21 —

d'une chemise en maçonnerie réfractaire C, de façon qu'il reste entre les deux un intervalle d'environ 1 cm. Le four D, revêtu intérieurement de briques réfractaires, est muni d'une grille E et d'un cendrier E'. La porte du four F est formée d'une plaque réfractaire *b*, mobile dans un châssis *a*; en *d* est un regard. Au-dessus de la tubulure G est maintenu à l'aide d'un levier un tube abducteur H, qui débouche au-dessus du toit et est destiné, lors du chargement de la cornue par G, à éconduire les vapeurs, après que l'on a enlevé le couvercle de G et mis en place le tube H. L'espace N, fermé par la porte *n*, est destiné à recevoir la cendre retirée par le tube latéral M; les vapeurs nuisibles s'échappent par *m*. Dans la chaudière O (que dans le dessin on a un peu soulevée), on fond le soufre, et par la soupape *c'* et le tube *o* on le fait passer dans le tube M, c'est-à-dire dans la cornue A. Le sulfure de carbone

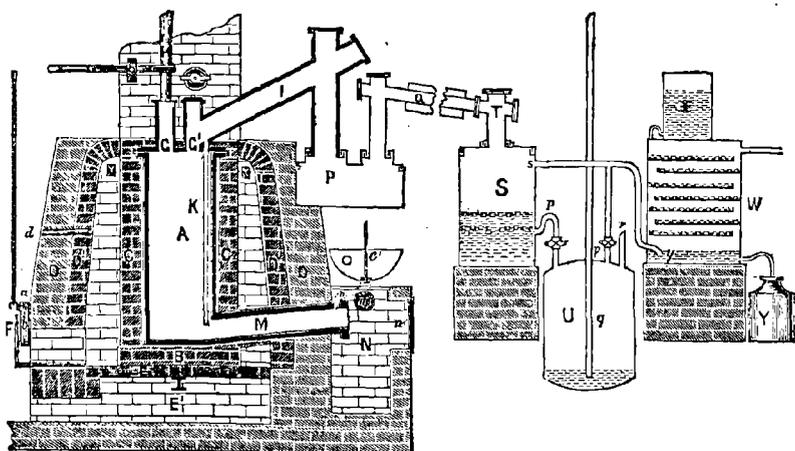


Fig. 358. — Appareil pour la fabrication du sulfure de carbone.

formé se dégage par le tube I; le soufre qui s'y liquéfie retombe par le tube K au fond de la cornue. Le reste du soufre en excès se rassemble dans le récipient P, dont les ajutages tubulaires sont munis de fermetures hydrauliques. Les vapeurs de sulfure de carbone passent par le réfrigérant Q, de 9 m. environ de longueur, dont la partie T, facile à démonter, est réunie au moyen d'une fermeture hydraulique avec le récipient S, duquel le sulfure de carbone coule par le tube *p* dans la chaudière U. De temps en temps, en injectant de l'air sous pression par le tube *r*, on refoule le sulfure de carbone dans le tube *q*, qui le conduit au réservoir collecteur.

Les gaz non condensés (essentiellement composés d'hydrogène sulfuré) se rendent par le tube *s*, qui en *r* débouche au-dessous d'huile, dans l'appareil laveur W, sur les tablettes duquel coule de l'huile venant du réservoir X, afin d'absorber le reste de sulfure de carbone, qui est récupéré par distillation de l'huile rassemblée dans le récipient Y, tandis que l'huile qui reste est retournée dans X. Les derniers gaz sont rendus inoffensifs à l'aide d'un épurateur chargé de chaux et de sesquioxyde de fer.

Au-dessus de la tubulure G' de la cornue A est établie horizontalement dans la cheminée une petite cornue que les gaz venant du foyer chauffent encore assez pour

que des déchets de bois, de bois de teinture épuisés, etc. puissent être carbonisés et ensuite chargés suivant les besoins dans la cornue A. Celle-ci doit être maintenue au rouge cerise, parce qu'à une température plus haute ou plus basse on obtient de mauvais rendements en sulfure de carbone. Toutes les 5 minutes, on ajoute par le tube M 600 à 800 gr. de soufre, et toutes les 8 heures du charbon. Une fois par

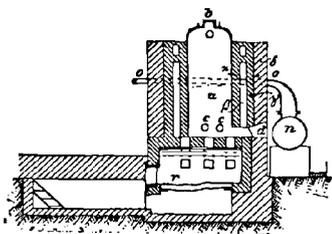


Fig. 359. — Appareil pour la préparation du sulfure de carbone à Zalatna; coupe verticale par le grand diamètre de la cornue.

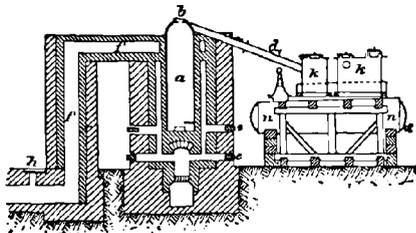


Fig. 360. — Appareil pour la préparation du sulfure de carbone à Zalatna; coupe verticale par le petit diamètre de la cornue.

semaine, on nettoie la cornue A par M, après avoir fermé le réfrigérant. Une cornue fournit par jour 200 à 320 kg. de sulfure de carbone.

Pour *purifier* le sulfure de carbone ainsi obtenu, on le verse dans un cylindre de 2 m. de hauteur et d'environ 70 cm. de diamètre et, à l'aide d'un serpentín en plomb perforé reposant sur le fond du cylindre, on y fait passer sous pression de l'eau de chaux limpide, jusqu'à ce que celle-ci s'écoule claire à la partie supérieure du vase. On envoie ensuite le sulfure de carbone, ainsi dépouillé d'hydrogène sulfuré, etc., dans une chaudière à distillation; on y ajoute environ 1 p. 100 d'huile grasse, on verse par-dessus environ 2 cm. d'eau et on rectifie au bain-marie.

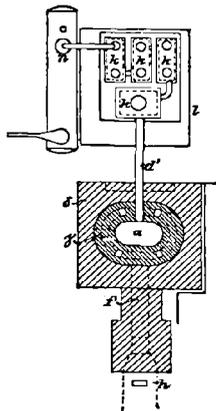


Fig. 361. — Appareil pour la préparation du sulfure de carbone à Zalatna; coupe horizontale.

A *Zalatna*, en Transylvanie, les cornues en fonte *a* (fig. 359 à 361) ont 252 cm. de hauteur, leur section est elliptique avec diamètres de 100 et 56 cm. et une épaisseur de paroi de 4 cm. Elles sont munies d'une chemise réfractaire de 13 cm. d'épaisseur, et afin que la cornue soit chauffée uniformément de tous les côtés dans toute sa longueur, on a ménagé quatre carnaux β de 12 cm. La cornue est en outre entourée d'une maçonnerie réfractaire γ et enfin d'une autre maçonnerie δ , en matériaux ordinaires.

Les ouvertures de chargement du charbon ζ , larges de 20 cm., sont munies de fermetures hydrauliques; le soufre est chargé par *c*; *d* est l'ouverture par laquelle la cornue est vidée. Le foyer est muni d'une grille plane *r*. Les gaz de la combustion passent par le canal en maçonnerie *f* dans la cheminée. Leur température, et par suite celle de la cornue, peut être déterminée par l'ouverture *h*, munie d'un couvercle. Les cornues en fer sont pourvues intérieurement, avant le commencement du travail, d'un revêtement parfaitement réfractaire; dans ce but, on introduit dans la cornue un manchon en tôle, plus petit de 2,5 cm., puis avec une

masse chaude et fluide, formée de poudre de briques réfractaires et de sirop, on remplit l'intervalle de 2,5 cm. qui reste entre le manchon et la cornue. En même temps, on réchauffe la cornue, et à mesure que la température s'élève, la masse devient plus fluide et remplit uniformément l'intervalle. Afin que le manchon ne se déplace pas, on l'assujettit à l'aide de chevilles en fer et on remplit l'intérieur de la cornue avec des morceaux de chaux de la grosseur du poing. Lorsqu'après un chauffage de 2 à 3 jours la masse réfractaire est complètement solidifiée, on retire la chaux et le manchon en tôle est peu à peu rongé pendant le travail. L'installation d'une cornue et son réchauffage durent 1 mois à 1 mois 1/2. On obtient en 8 mois avec une cornue 86 400 kg. de sulfure de carbone.

Lorsque la cornue a été convenablement chauffée et débarrassée de chaux, on la remplit complètement, par l'ouverture *b*, avec des morceaux de charbon de 6 à 7 cm. de grosseur; lorsque, ayant élevé lentement et d'une manière continue la température, on voit apparaître à l'extrémité du tube réfrigérant des vapeurs blanches (traversant les condensateurs), on ajoute aussi du soufre par les ouvertures *c*. Lorsque les tubes courts infundibuliformes fixés dans les ouvertures *c* de 10 cm. de diamètre, qui se trouvent à 20 cm. au-dessus du fond de la cornue, viennent à s'obstruer, il suffit de les enlever et de les remplacer par d'autres. Le soufre est ajouté dans la cornue soit à l'état pulvérulent, soit en morceaux de 1 cm. de grosseur; en marche régulière cette opération dure 20 minutes. On ferme ensuite les ouvertures *c*, au moyen de tampons d'argile, afin qu'elles ne puissent pas donner issue aux vapeurs de sulfure de carbone.

Le charbon, dans le sulfure de carbone, CS_2 , est au soufre comme 13,8 : 84,2 ou en chiffres ronds comme 1 : 5; mais, afin de combiner autant que possible tout le soufre, on ajoute un peu plus de charbon, de façon que le rapport soit comme 1 : 4. C'est ainsi que l'on charge dans l'appareil pour 4 à 4,5 hectolitres de charbon (= 90 kg. en nombre rond, le poids spécifique étant supposé égal à 0, 241) 400 kg. de soufre, ce qui donne en moyenne 250 à 300 kg. de sulfure de carbone brut. Avant de charger le charbon dans la cornue, on le dessèche ou on le recuit dans des chaudières de 145 cm. de largeur et 200 cm. de longueur, qui sont chauffées par la chaleur perdue du four. Malgré cela, il renferme toujours de l'hydrogène et de l'oxygène libres; aussi se forme-t-il non seulement du sulfure de carbone, mais encore de l'hydrogène sulfuré et d'autres gaz, qui consomment aussi du soufre. Ces gaz apparaissent au début de la distillation et ce n'est qu'après leur disparition que le sulfure de carbone se condense dans les récipients. On employait autrefois du charbon de bois de sapin; plus tard, on se servit aussi de charbon de bois de hêtre, qui offre l'avantage d'être plus riche en carbone à volumes égaux. Avec le bois de hêtre, on ne charge qu'une fois par jour, avec l'autre toutes les douze heures. Mais avant d'ajouter le charbon, il faut chauffer la cornue à vide pendant deux heures, afin que tout le soufre se transforme en sulfure de carbone, que lors du chargement il ne se dégage pas de sulfure de carbone, qui serait perdu, et que l'ouvrier soit préservé de l'action de ses vapeurs. Il résulte de ce qui précède qu'en employant du charbon de hêtre, on réalise une économie de temps de quatre heures par jour et qu'on peut avec le même salaire et la même quantité de charbon obtenir un plus grand rendement en sulfure de carbone. C'est pour cela que depuis 1890 on emploie exclusivement le charbon de bois de hêtre. Le sulfure de carbone se condense dans les récipients et

lorsque la condensation s'arrête, c'est l'indice que tout le soufre est consommé. La température de la cornue est élevée jusqu'au rouge; une température plus haute, de même qu'une température plus basse nuisent au rendement en sulfure de carbone.

A neuf heures du soir, on remplit la cornue de charbon, ce qui demande cinq minutes environ, et, sans ajouter du soufre, on la chauffe au rouge pendant deux heures (afin d'éliminer autant que possible toute l'eau). Au bout de ce temps, on commence à ajouter le soufre. Comme avant de charger le charbon on a chauffé pendant deux heures, sur vingt-quatre heures, il y en a quatre pendant lesquelles le chauffage a lieu sans soufre et à vide et pendant les vingt autres heures on ajoute du soufre. La température (1000° environ) doit cependant être maintenue au même degré pendant tout le jour. Il faut pour le travail avec deux fours, cinq ouvriers. — Les résidus doivent être retirés de la cornue tous les huit ou quinze jours, parce que, sans cela, la poudre de charbon et la cendre s'accumulent en quantités telles que les ouvertures de chargement du soufre elles-mêmes finiraient par s'obstruer. Lorsqu'on veut procéder à cette opération, on bouche avec un tampon d'argile le tube *d* établissant la communication avec les condensateurs, afin d'empêcher l'introduction de l'air, qui donnerait lieu à des explosions. On arrose avec de l'eau le charbon extrait de la cornue, afin que les vapeurs de sulfure de carbone ne remplissent pas l'atelier. Le charbon desséché et tamisé peut être employé de nouveau.

Les récipients *k* placés sur de l'eau servent pour la *condensation* des vapeurs de sulfure de carbone. Ces cloches en tôle sont établies dans une cuvette *l* remplie d'eau. Pour la cornue n° 1, il n'y a que deux condensateurs, dont l'on a 0,52 et l'autre 0,864 m³ de capacité. Pour les autres cornues, on emploie, afin d'obtenir une meilleure condensation, quatre récipients, dont trois avec 0,32 et un avec 0,384 m³ de capacité. Les condensateurs sont pourvus chacun d'un couvercle hydraulique circulaire de 20 ou 40 cm. de diamètre, suivant leur grandeur. Pour la fermeture, on se sert d'eau et de sable tamisé fin. — De la cornue, les vapeurs de sulfure de carbone passent dans le tube *d* et de là dans les récipients. Les vapeurs qui ne se sont pas condensées dans ces derniers se rendent d'abord dans la chaudière *n*, longue de 3 m. et de 70 cm. de diamètre, puis elles passent dans trois tubes réfrigérants horizontaux en forme d'U, qui se trouvent dans un bassin plein d'eau avec ceux de l'appareil à raffiner. Au-dessous de l'extrémité libre de cette conduite tubulaire est placé un vase en zinc de 0,16 m³ de capacité, dans lequel peut tomber le sulfure de carbone, si dans ces parties de l'appareil il pouvait encore y avoir des vapeurs non condensées. Le sulfure de carbone liquide est retiré tous les matins des chaudières *l* et déversé dans des vases en fer.

Raffinage du sulfure de carbone. — Le sulfure de carbone brut contient toujours en dissolution 5 à 10 p. 100 de soufre; il a une couleur brunâtre, une odeur pénétrante; c'est pour cela qu'on lui fait subir un *raffinage*, qui consiste en une distillation simple. On se sert dans ce but d'une chaudière en tôle *r* (fig. 362), à section horizontale circulaire et munie d'une enveloppe en bois; cette chaudière a une hauteur de 105 cm. et un diamètre de 180 cm. L'intervalle entre l'enveloppe en bois et la chaudière est rempli de cendre. La température de 48° nécessaire pour la distillation est obtenue par injection de vapeur d'eau dans le double fond *f*. La vapeur de sulfure de carbone passe par le tube *x* et va se condenser dans une série de quatre tubes à deux branches, qui se trouvent dans le bassin déjà mentionné

précédemment, et est recueillie sous l'eau dans un appareil condenseur. Z est une ouverture de chargement et en même temps de nettoyage. Lorsque la chaudière a reçu encore 4000 à 4500 kg. de sulfure de carbone brut, on commence à introduire de la vapeur à 0,3-0,5 atmosphère de tension dans le double fond et l'on porte le sulfure de carbone à l'ébullition. Au bout de deux heures, la distillation commence, ce que l'on reconnaît à l'échauffement des tubes en fer; en même temps il se produit un bruissement dans les condensateurs; il se dégage d'abord de l'hydrogène sulfuré. Le raffinage dure environ six heures.

Propriétés et usages du sulfure de carbone. — A l'état pur, le sulfure de carbone est un liquide clair comme de l'eau, très fluide et très mobile; il décompose très fortement la lumière, il a une odeur particulière rappelant celle du chloroforme et un goût aromatique. Son poids spécifique = 1,2684. Il bout à environ 46°,5 et il émet par conséquent

d'une manière très notable des vapeurs à la température ordinaire. Sa température d'inflammation est à 130° environ. Il se dissout dans l'eau dans la proportion de 1 p. 100; il se mélange en toutes proportions avec l'alcool, l'éther et les liquides analogues, il dissout en grande quantité les résines, les huiles grasses et volatiles, le caoutchouc, la gutta-percha, la cire, le camphre, le soufre, le phosphore et l'iode. Il s'enflamme avec une extrême facilité et brûle avec une flamme bleu rougeâtre. Un mélange de sa vapeur avec l'air atmosphérique donne une composition fortement explosible.

Le sulfure de carbone est employé pour la vulcanisation et la dissolution du caoutchouc, pour l'extraction de la graisse des os et de l'huile des graines oléagineuses, ainsi que du *soufre* des roches sulfurifères et des masses d'épuration du gaz. Le sulfure de carbone est également employé pour la fabrication du *prussiate de potasse*, d'après le procédé de TCHERNIAK et GÜNTZBURG, et du sulfoeyanure d'ammonium. Le *feu fenian* ou *feu liquide* est une dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone, avec laquelle on remplit les projectiles incendiaires pour les canons rayés. On emploie avec beaucoup de succès le sulfure de carbone pour la destruction des rats, des chareçons, des teignes. On a en outre employé avec avantage contre le phylloxera les *sulfocarbonates* en solution aqueuse [combinaisons des alcalis métalliques avec l'acide sulfocarbonique, $\text{CH}^2\text{S}^2 = \text{CS}(\text{SH})^2$.]

Chlorure de soufre. — Le *chlorure de soufre* (ClS), qui est employé pour la vulcanisation du caoutchouc, est un liquide oléagineux, d'une densité de 1,60, d'une couleur brunâtre et d'une odeur suffocante; il répand des vapeurs à l'air et bout à 144°. Il se décompose très promptement au contact de l'eau, en donnant naissance à de l'acide sulfureux, à de l'acide chlorhydrique et à un peu d'acide sulfurique et de soufre.

Le chlorure de soufre est un bon dissolvant du soufre; l'huile de colza est transformée par le chlorure de soufre en une masse semblable à du caoutchouc, et l'huile de lin en un vernis. On l'obtient en faisant passer un courant de chlore lavé et desséché dans du soufre fondu et chauffé à 125-130°. Il se produit immédiatement du chlorure de soufre, qui distille dans un récipient refroidi, en entraînant des vapeurs de soufre. Afin de débarrasser le produit ainsi obtenu du soufre qui s'y trouve mélangé mécaniquement, on le distille, et le soufre reste comme résidu.

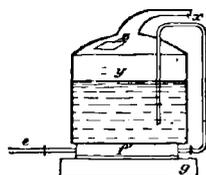


Fig. 302. — Appareil pour le raffinage du sulfure de carbone.

ACIDE SULFUREUX

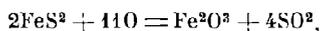
On obtient l'*acide sulfureux*, SO_2 , en brûlant du soufre, grillant des sulfures métalliques (pyrites et blendes) ou bien encore par réduction de l'acide sulfurique.

Pour préparer l'acide sulfureux avec le soufre, on introduit ce dernier dans un four à sole plate et on l'enflamme. Pour obtenir un courant gazeux uniforme, on fait couler d'une manière continue le soufre fondu sur la plaque où il doit être brûlé et on l'y laisse brûler.

Préparation de l'acide sulfureux par grillage des sulfures métalliques. —

La majeure partie de l'acide sulfureux est produite par grillage de la *pyrite de fer* et de la *blende*. Les fours employés pour cela (kilns) consistaient autrefois en une cuve sans grille; ils sont encore usités dans quelques usines métallurgiques pour le grillage des minerais.

Pour griller la pyrite en morceaux, on emploie des fours bas, dont la sole est formée d'une grille à barreaux mobiles. La chaleur qui se produit pendant le grillage :



suffit pour maintenir les pyrites en combustion. Lorsque la couche inférieure est grillée, on l'élimine en tournant les barreaux de la grille et l'on charge une nouvelle couche de pyrite.

R. HASENLEVER (1896) indique comme tout à fait convenable le dispositif représenté par les figures 363 à 366. L'air pénètre dans le four en traversant la grille et l'acide sulfureux résultant du grillage de la pyrite se rend par *h* à la tour de GLOVER. Lorsque le four doit être chargé à nouveau, on en retire les résidus ou cendres en imprimant des secousses aux barreaux de la grille et recevant les cendres dans des wagonnets amenés au-dessous de celle-ci.

Lorsque la pyrite grillée a été éliminée d'un compartiment du four, on ferme le registre *b, c, d, e* (fig. 365) et l'on ouvre le registre S placé dans le canal *g, f*, qui se trouve derrière le four et conduit à une cheminée ne correspondant à aucun foyer et débouchant juste au niveau du toit de l'usine. En ouvrant ce registre, on fait communiquer l'espace qui se trouve au-dessous du four, par le canal *f, g*, avec la cheminée. L'air qui arrive sous la grille par le registre *b, c, d, e* ne fermant pas hermétiquement est alors aspiré partiellement par le canal *g, f* dans la cheminée et la pyrite brûle si lentement qu'il ne s'échappe pas d'acide sulfureux par les portes de travail *a* ou *a'*, *a''*, *a'''*. Deux ouvriers jettent en même temps la pyrite sur la couche incandescente de minerai; ils l'étaient aussi complètement que possible, puis ils referment les portes de travail, abaissent le registre S, relèvent le registre *b, c, d, e*, et le dégagement de l'acide sulfureux recommence. Il est d'autant plus régulier que le four a plus de compartiments.

Le four de HASENLEVER et HELBIG (fig. 367) permet de griller des minerais en poussière, sans mélange de pyrite en roche. Le minerai chargé dans les entonnoirs *a* descend entre des dalles inclinées et, après le grillage, il est enlevé en *h*. L'air pénètre alors par en bas et circule sur les quatre premières dalles inférieures, où il achève le grillage; il est ensuite forcé, par une dalle occupant toute la section du four, de

passer dans un canal particulier, traversé par des caniveaux dans lesquels passent les gaz chauds, qui lui cèdent une partie de leur chaleur, puis il rentre par en haut dans la cuve, descend entre les dalles et sort de la cuve pour traverser les caniveaux

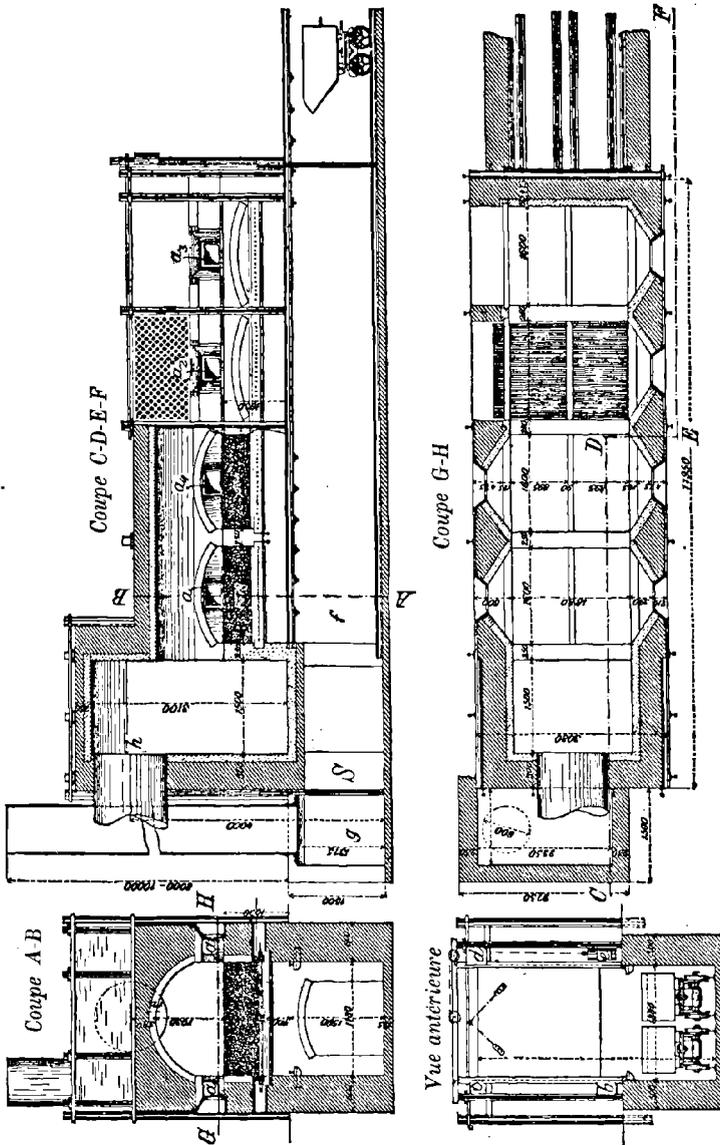


Fig. 363 à 365. — Four à pyrites; coupes transversale, longitudinale et horizontale et vue antérieure.

dont nous venons de parler; enfin il se rend dans la chambre de plomb avec les gaz du grillage. Ce four n'est plus guère employé.

Le four à tablettes imaginé par MALETRA est très répandu en France et à l'étranger. Dans ce four (dont la figure 368 représente une coupe longitudinale), la

pyrite descend d'étage en étage à l'encontre du courant gazeux. Pour mettre le four en activité, on se sert du foyer à grille *a, b*, dont on bouche la porte dès que le four est devenu rouge. On charge la tablette supérieure avec de la pyrite fine et par les portes de travail *h, i* et *k*, on la fait tomber toutes les demi-heures sur une tablette immédiatement inférieure, jusqu'à ce qu'enfin les résidus abandonnent la dernière plaque en *u*. Les gaz résultant du grillage parcourent en sens inverse tous les étages. Ce four convient surtout pour la pyrite fine.

Dans le four d'OLIVIER et PERRET, on peut griller les pyrites aussi bien en roches qu'en poussière. Dans la partie inférieure de ce four, qui est disposée en forme de cuvé et munie d'une grille à barreaux mobiles, s'effectue le grillage du minerai en roche. Au-dessus de la cuvé se trouve une série de tablettes horizontales en terre réfractaire, laissant des ouvertures alternativement à droite et à gauche et sur

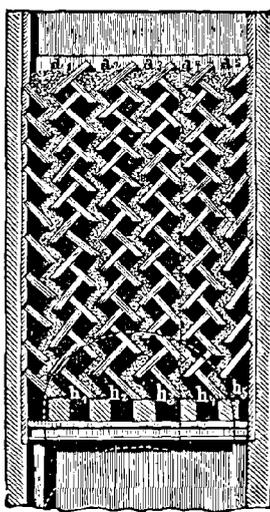


Fig. 367. — Four à pyrites de Hasenclever et Helbig.

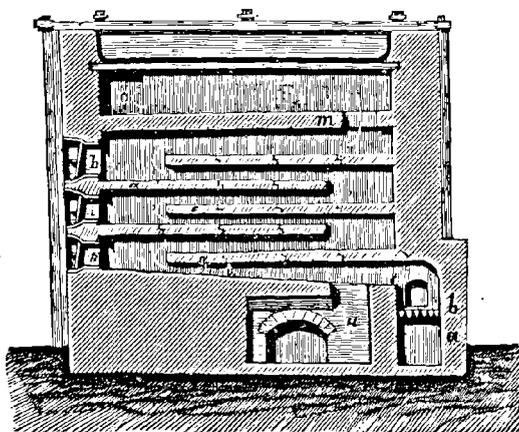


Fig. 368. — Four à pyrites de Malétra. •

lesquelles on étend la poussière en couches d'une épaisseur uniforme de 5 cm. Les gaz chauds dégagés par la combustion de la pyrite en roche circulent en zigzag sur les différentes tablettes; la poussière déposée sur celles-ci devient incandescente, brûle peu à peu, et les gaz qui en résultent se rendent, avec ceux de la cuvé, dans un carneau qui retient les poussières entraînées, et de là dans les chambres de plomb.

Grillage des blendes. — Le four d'EICHORN et LIEBIG convient pour le grillage de la blende. Il se compose d'un grand nombre de chambres *r* (fig. 369 et 370), à six ou un plus grand nombre de soles, complètement séparées les unes des autres et qui sont chauffées extérieurement par les gaz d'un générateur *G*, circulant dans les carnaux *n*. Afin de pouvoir distribuer une quantité suffisante de chaleur dans ces longs carnaux, on fait arriver par des canaux *l*, en trois endroits différents, de l'air chaud, qui vient se mélanger avec les gaz du générateur.

La blende, préalablement chauffée sur le four par la chaleur rayonnante de la maçonnerie, tombe par l'entonnoir *t* sur la sole supérieure de chaque chambre de

grillage, où elle est étendue en une couche uniforme. Lorsque le minerai a séjourné six à huit heures sur cette sole, on le fait tomber sur la seconde, puis au bout du même temps sur la sole qui se trouve immédiatement au-dessous, en le faisant passer par les ouvertures *a* situées alternativement en arrière et en avant; pendant ce temps, les soles supérieures sont toujours rechargées avec du minerai cru. Le

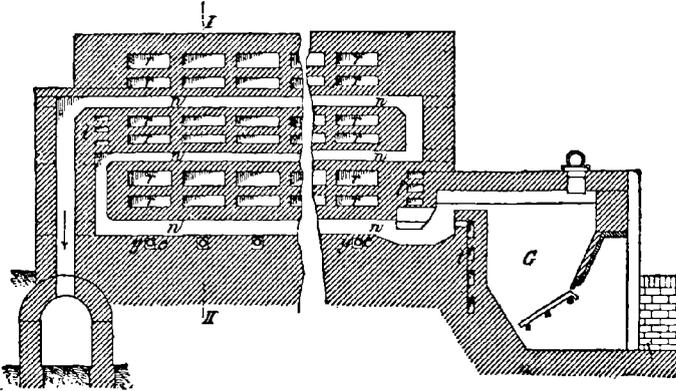


Fig. 369. -- Four d'Eichhorn et Liebig pour le grillage de la blende; coupe suivant III-IV (fig. 370).

minerai séjourne dans le four trente-six à quarante-huit heures, suivant sa qualité, avant d'en sortir grillé par le canal *k* et de tomber en *o*, où on le laisse se refroidir.

Pour obtenir un grillage complet sur la sixième sole, l'air introduit dans le four doit être fortement chauffé. A cet effet, les ouvertures du four sont fermées aussi hermétiquement que possible, de façon que l'air du grillage soit forcé de passer à travers un tube *e* établi au-dessous de chaque chambre et passant alors dans les petits canaux *γ* ménagés dans la sole du carneau le plus bas, il est ainsi fortement chauffé. L'afflux de l'air peut pour chaque chambre de grillage être exactement réglé au moyen d'un registre adapté à l'origine du tube *e*. L'air chaud pénètre par le canal *k* et

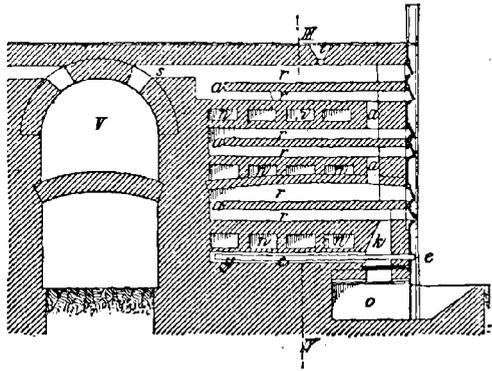


Fig. 370. — Four d'Eichhorn et Liebig; coupe suivant I-II (fig. 369).

circule sur les couches du minerai, en sens inverse du mouvement de celui-ci; dans sa marche ascendante, il rencontre des couches de plus en plus riches en soufre, par l'oxydation desquelles il se sature d'acide sulfureux, et enfin il arrive par le canal *s* dans la chambre à poussière *V*, commune à toutes les chambres de grillage, et de laquelle les gaz se rendent où ils doivent être utilisés.

L'emploi de ce four dans l'usine la Rhenania, près d'Aix-la-Chapelle, a montré, rapporte HASENCLEVER (1886), que l'on est obligé de changer souvent les plaques des chambres de grillage.

Les fours de la *Rhenania*, à Stolberg, se composent d'une série de mouffles superposés, qui sont entourés par les gaz provenant d'un foyer. La chaleur indirecte suffit pour le grillage complet de la blende. Les minerais sont déposés sur le four après avoir été réduits en poudre fine, puis par une trémie on les fait tomber sur la sole supérieure; de là l'ouvrier les fait passer peu à peu d'un moufle à l'autre en les agitant fréquemment, et lorsqu'ils arrivent à l'extrémité de la sole inférieure ils sont complètement désoufrés. L'air pénètre par les portes de travail; au contact du minerai incandescent, il donne naissance à de l'acide sulfureux, qui monte dans des canaux particuliers établis vis-à-vis des portes de travail, et arrive finalement dans les chambres de plomb.

Ce four donne en vingt-quatre heures 3000 à 5000 kg. de blende grillée, suivant la qualité de celle-ci. La quantité de combustible consommé s'élève par jour à 980 kg. de charbon tout venant. Les fours sont chauffés soit à l'aide de gaz de générateurs, soit à l'aide d'un foyer à grille plane. La décomposition de la blende a lieu peu à peu et la teneur en soufre du minerai cru éprouve la diminution suivante :

	TENEUR EN SOUFRE DE LA BLENDE CRUE		
	19,2 p. 100	23,8 p. 100	26,5 p. 100
A l'extrémité du premier moufle..	17,6	19,7 à 21,9	15,4 à 21,3
— du second —	12,00	11,2 à 14,3	9,9 à 12,4
— du troisième —	3,4	1,02 à 1,48	0,75 à 1,06
Blende grillée.....	0,6	0,35 à 1,02	0,75 à 1,06

La température varie avec la teneur en soufre du minerai : elle s'élève dans le premier moufle à 580-690°, dans le second et dans le troisième à 750-900°. Avec les minerais riches, le moufle moyen est le plus chaud, avec les minerais pauvres la plus haute température règne inférieurement.

À Stolberg et à Oker, dans le Harz, on a dans ces derniers temps établi, pour les minerais à teneurs en soufre élevée et moyenne, des fours avec trois mouffles immédiatement superposés, de façon que les gaz du foyer ne touchent que les mouffles inférieur et supérieur. Ce n'est qu'avec des minerais à teneur en soufre relativement faible que l'on fait repasser les gaz autour des différents mouffles. Afin de retenir la chaleur, deux fours sont adossés l'un à l'autre.

Le four à mouffles de la *Rhenania* pour le grillage de la blende, etc., mérite d'attirer l'attention. Les mouffles J, K, L, M (fig. 371) sont superposés et entourés par les flammes. Les axes B, B reposent d'un côté dans des tourillons supportés par des poteaux a, tandis que de l'autre côté, à l'avant du four, les axes B, B s'appuient sur un chariot établi entre les poteaux a¹ et c et peuvent être déplacés horizontalement. Sur les axes B sont fixées les poulies polygonales D, D et D², et sur ces poulies s'enroule une chaîne sans fin. Au moyen de poids qui, à l'aide de poulies et de chaînes, sont en relation avec les axes B⁴ et B⁵, la chaîne sans fin est constamment maintenue en tension, afin qu'elle passe sur les soles toujours en position horizontale. Les chaînes F et F¹ sont reliées entre elles par les pièces G, G¹, sur lesquelles sont aussi fixés des agitateurs et des palettes, et de façon que ces agitateurs et ces palettes fonctionnent, malgré le changement de position qu'elles subissent par suite de la rotation des chaînes autour des poulies polygonales. Les palettes sont adaptées sur les

pièces G, les agitateurs sur les pièces G'. Afin que l'on puisse changer facilement les agitateurs et les palettes endommagés, l'extrémité par laquelle les pièces G et G' sont fixées dans le chaînon est en forme de queue d'aronde. Le four est clos à ses extrémités par des portes à clapet T, qui se ferment d'elles-mêmes lorsqu'un agitateur ou une palette a quitté le four ou est rentré dans ce dernier, et ces portes sont établies de façon qu'elles s'ouvrent dans la direction du mouvement des chaînes F, F'. L'appareil est actionné par l'intermédiaire de la poulie R. — Ce four n'a pas encore été construit.

Four mécanique de la Vieille-Montagne.

— Ce four à blende, qui est employé à Oberhausen, se compose de plusieurs soles de grillage superposées A (fig. 372 et 373), en communication avec une surface de grillage quadrangulaire B. Le minerai broyé, versé dans l'entonnoir *a*, est poussé peu à peu au moyen de deux cylindres dans les canaux *k*, d'où il tombe sur la sole supérieure, et de celle-ci les agitateurs mécaniques le font tomber successivement sur les soles moyenne et inférieure. Les gaz du foyer F circulent sur la sole B, puis sur les soles A, A, A et, après avoir traversé la chambre à poussière C, ils se dégagent par le canal S. L'appareil agitateur se compose d'un axe *b* traversant perpendiculairement le four et dont les bras horizontaux *e* portent des ringards. Entre l'axe et les parties du four qu'il traverse la fermeture est assurée au moyen d'une garniture d'amiante. L'axe *b* se trouve lui-même dans un étui en fer *g*, auquel il est fixé en différents endroits. L'intervalle entre *b* et *g* est traversé de bas en haut par un courant d'air froid, qui empêche une destruction trop rapide de l'étui *g*. Les ringards avec dents *m*

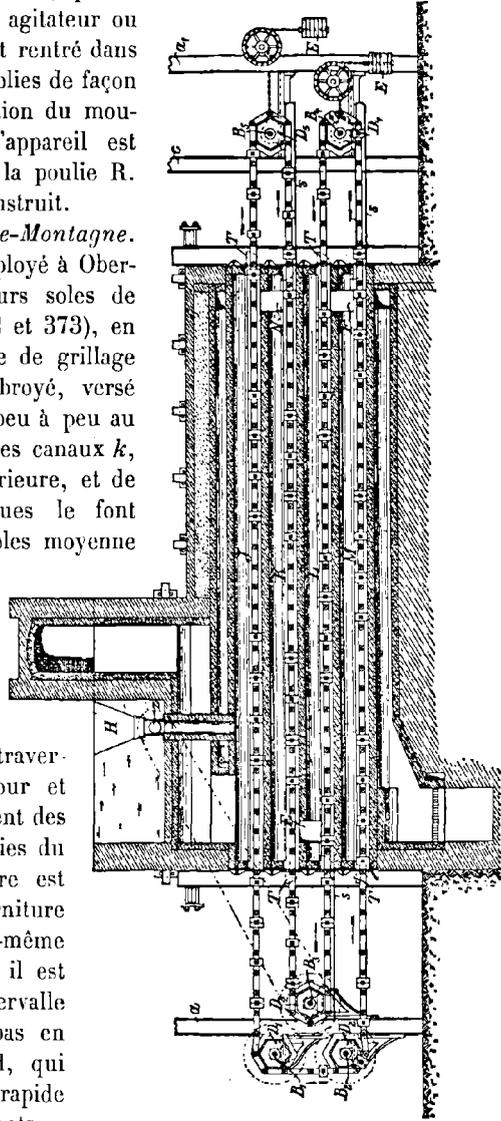


Fig. 371. — Four à moules de la Rhénania.

sont fixés dans la direction radiale sur les bras *e* et ils servent uniquement à brasser le minerai. Les ringards en forme de lames *f* sont établis obliquement à la direction radiale des bras *e* et, suivant leur position, ils effectuent le transport du minerai brassé du milieu à la périphérie de la sole de grillage circulaire ou inversement. Par une ouverture pratiquée au milieu ou à la périphérie de la sole, suivant la

position des ringards *f*, le minerai tombe sur la sole qui se trouve immédiatement au-dessous de la première; là, il est de nouveau brassé par les ringards *m*, et les ringards *f* le font passer sur la troisième sole A, d'où il est finalement poussé sur la sole B, où il est grillé à mort.

Le four mécanique de FRASCH (1894), qui serait employé avec succès en Amérique, est analogue au précédent, tandis que les fours à blendes de PREIS (1892) et de LANDSBERG (1899) ont une longue sole. On s'occupait en 1899 de construire le dernier dispositif dans une usine à zinc de la Haute-Silésie.

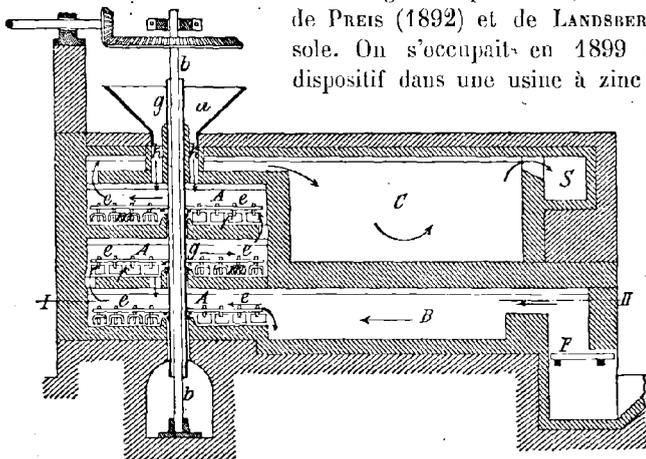


Fig. 372. — Four mécanique à blende de la Vieille-Montagne.

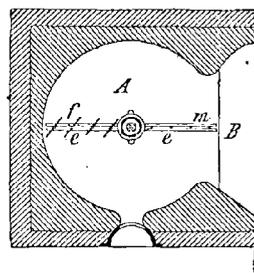


Fig. 373. — Four de la Vieille-Montagne (section suivant I-II).

Composition des gaz de grillage. — D'après l'équation :



480 kg. de sulfure de fer exigent $(11 \times 32) = 352$ kg., ou $(11 \times 22,3) = 245,3$ m³ d'oxygène et donnent $(8 \times 64) = 512$ kg. ou $(8 \times 22,3) = 178,4$ m³ d'acide sulfureux. Par conséquent, on n'obtient pas — comme lorsqu'on brûle du soufre — le même volume d'acide sulfureux, mais pour 100 litres d'oxygène seulement 72,7 litres d'acide sulfureux. Avec la blende :



on n'a même, pour 100 litres d'oxygène, que 66,7 litres d'acide sulfureux.

En brûlant du soufre dans l'air atmosphérique, le mélange gazeux obtenu peut donc contenir théoriquement 21 vol. p. 100 d'acide sulfureux, tandis que les gaz de grillage de la pyrite de fer peuvent en renfermer tout au plus 16 p. 100 et ceux de la blende 13 p. 100.

Mais, dans la pratique, cette teneur n'est pas atteinte, parce que toujours une partie de l'acide sulfureux se transforme en acide sulfurique (SO³, ou H²SO⁴ s'il absorbe l'humidité atmosphérique). Lorsqu'on brûle du soufre, il ne se produit généralement qu'une faible quantité d'acide sulfurique, quantité qui avec la pyrite de fer peut s'élever à 20 p. 100 du volume total de l'acide sulfureux (voy. p. 355).

Si celui-ci doit être employé tel quel, il en résulte naturellement de grandes pertes.

Acide sulfureux liquide. — Le meilleur procédé pour la préparation de l'acide sulfureux liquide est celui de HAENISCH et SCHROEDER. Par le tuyau *a* (fig. 374), on fait arriver les gaz de grillage ou autres dans la cuve *b*, qui est remplie de coke et dans laquelle tombe une pluie continue d'eau froide, qui dissout l'acide sulfureux. Les gaz non dissous (azote et oxygène) s'échappent par le tube *c*. La solution aqueuse d'acide sulfureux coule continuellement par le tube *d* dans une série de chaudières en plomb closes *e*, où elle est chauffée à l'ébullition. Les vapeurs d'acide sulfureux qui s'en dégagent se rendent par le tube *f* dans le serpentin réfrigérant *g*, qui est entouré d'eau froide, et là dans la chaudière *i*, où est injecté de l'acide sulfurique, afin de priver d'eau complètement l'acide sulfureux. De la chaudière *i* les gaz passent par le tube *k* dans la pompe *l*. — Le liquide des chaudières en plomb *e*, qui contient encore en dissolution de petites quantités d'acide sulfureux, se rend par le tube *m*, pour subir un traitement ultérieur, dans le réservoir *n* muni de réseaux en fils de plomb, et là il coule sous forme d'une pluie à l'encontre d'un jet de vapeur, qui

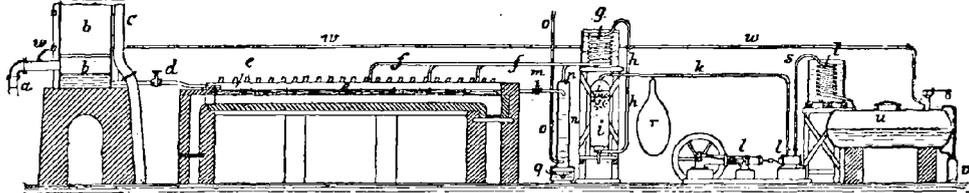


Fig. 374. — Appareil pour la préparation de l'acide sulfureux liquide.

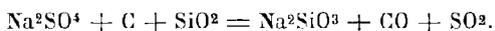
est introduit par le tube *o*. Les vapeurs d'acide sulfureux ainsi rendues libres sont entraînées par le tube *p* communiquant avec *f*; elles traversent également le serpentin *g* et la chaudière *i* et se réunissent dans la pompe *l* aux autres vapeurs d'acide sulfureux. — L'eau condensée dans le serpentin *g* s'écoule par le tube *p* dans le réservoir *n* et, lorsque cela est nécessaire, on l'évacue par le tube *q*, avec le liquide que pouvait déjà contenir ce réservoir. Pour régler la pression dans l'appareil, on a adapté au tube *k* un sac en taffetas *r*, et c'est d'après le volume de ce sac qu'est réglé le mouvement de la pompe. Les gaz poussés par la pompe *l* passent par le tube *s* dans le serpentin *t*, où ils se liquéfient. Du serpentin *t*, l'acide s'écoule dans la chaudière *u*, de laquelle on le décante dans des bouteilles très solides, convenables pour le transport.

Afin de pouvoir au besoin évacuer les gaz entraînés avec l'acide sulfureux (azote et oxygène), la chaudière *u* est pourvue d'un tube à soupape *w*, par lequel ils peuvent être dirigés dans la tour à absorption *b*.

Ce procédé a été introduit, par exemple, dans l'usine à zinc de Hamborn, près d'Oberhausen. De là, l'acide sulfureux est expédié dans des wagons-réservoirs d'une capacité de 10 000 kg. ou dans des vases appelés *bombes*, d'une contenance de 500 kg., et il est employé avantageusement dans les fabriques de glace (voy. p. 518), dans les sucreries pour la saturation, ainsi que dans les fabriques de papier pour la préparation de la cellulose.

Le procédé mérite aussi la plus grande attention relativement à l'utilisation de

l'acide sulfureux qui se dégage dans la fabrication de l'*outrigger*, d'après le procédé au sulfate de sodium :



Propriétés et usages de l'acide sulfureux. — L'acide sulfureux est un gaz incolore, d'une odeur piquante, qui se liquéfie par compression ou sous l'influence d'un refroidissement énergique (p. 520); 1 litre d'eau dissout, à 0°, 79,8 litres (= 229 gr.), à + 10°, 56,6 litres et à + 20°, 39,4 litres d'acide sulfureux.

L'acide sulfureux est un *poison du sang*. D'après LEHMANN (1893), un air qui renferme 0,012 p. 1000 d'acide sulfureux n'incommode pas encore beaucoup, mais s'il en contient 0,03 p. 1000, il devient très désagréable. L'air ne peut renfermer que 0,01 p. 100 tout au plus d'hydrogène sulfuré, et il tue rapidement avec 0,10 p. 100 seulement.

L'acide sulfureux sert surtout pour la fabrication de l'acide sulfurique, dans la fabrication du papier, pour la fabrication du sulfate avec le chlorure de sodium; pour la désagrégation des schistes alumineux destinés à la fabrication de l'alun; pour la conservation des fruits confits, de la bière et du vin, du houblon, de la viande, du sirop de dextrine, des jus sucrés, dans la fabrication du sucre; comme désinfectant; pour la préparation de la glace, pour le blanchiment des substances animales (soie, laine, éponges, plumes, colle, cordes de boyaux, colle de poisson), des objets d'osier, des tissus de paille, etc.

L'acide sulfureux, sous forme de *fumée d'usines*, etc., exerce sur les plantes une action extrêmement nuisible; les conifères surtout sont extrêmement sensibles à l'acide sulfureux. Parmi les procédés qui ont été proposés pour remédier à ce grave inconvénient, celui de HAENISCH et SCHROEDER (voy. p. 539) et l'absorption par la chaux se sont seuls montrés efficaces.

Sulfite de calcium. — Le sulfite de calcium, CaSO_3 (ou le bisulfite de calcium) s'obtient en faisant passer de l'acide sulfureux, préparé en brûlant du soufre ou grillant des pyrites de fer, dans une tour remplie de pierres calcaires et dans laquelle tombe de l'eau sous forme de pluie, mais il vaut mieux diriger le gaz sulfureux dans un lait de chaux. La solution acide est employée en grandes quantités pour la préparation de la cellulose dans les fabriques de papier¹.

1. Le dosage de l'*acide sulfureux libre* à côté des sulfites s'effectue par titrage avec une solution d'iode, conformément aux équations suivantes :

1. $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{I} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{IH}$.
2. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{I} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{IH}$.
3. $\text{CaSO}_3 + \text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{I} = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{IH}$.

Il se forme une quantité d'acide iodhydrique équivalente à l'iode employé, l'acide sulfureux est transformé en acide sulfurique. Si l'acide sulfureux est libre, il se produit une quantité d'acide sulfurique libre correspondante; s'il est combiné, l'acide sulfurique reste aussi combiné. Si maintenant, à la fin du titrage avec l'acide, on détermine la quantité des acides libres par voie alcalimétrique et si de cette quantité on retranche celle de l'acide iodhydrique, on a la proportion de l'acide sulfurique libre formé et par suite aussi celle de l'acide sulfureux libre. — Le procédé convient aussi pour le *dosage de l'acide sulfurique* dans les gaz des fours à pyrites; il suffit de titrer avec la soude décime la solution d'iode décolorée provenant du dosage de l'acide sulfureux dans les gaz. Ce qu'on emploie en plus que ce qui correspond à l'acide formé aux dépens de SO_2 et de l'iode indique l'acide sulfurique renfermé dans les gaz de grillage (voy. p. 555). — LUNGE dose l'acide total alcalimétriquement.

Bisulfite de sodium. — Pour *préparer le bisulfite de sodium*, BASSE et FAURE traitent par l'acide sulfureux une solution de carbonate de sodium. Ils emploient pour cela une cuve A (fig. 375) munie d'un double fond perforé E, destiné à recevoir les cristaux de soude, et d'un couvercle fermant hermétiquement, pourvu lui-même d'une trémie F pour l'introduction de la soude. A travers le couvercle passe un tuyau B, qui, traversant le double fond, descend à une faible distance du fond proprement dit et sert pour amener le gaz acide sulfureux. Un second tube D pénètre latéralement dans la cuve au-dessous du double fond et se recourbe supérieurement dans l'axe de celle-ci, pour aboutir tout près du double fond; il sert pour l'introduction de vapeur d'eau. Du couvercle part un tube abducteur C pour l'acide carbonique dégagé, l'acide sulfureux en excès ou les gaz altérant la pureté de ce dernier. Un robinet de vidange G est adapté au fond de la cuve.

Le bisulfite de sodium, NaHSO_3 , aussi nommé *leucogène*, est employé à la place de l'hyposulfite de sodium, comme antichlore pour les matières blanchies au chlore (papier, paille, chiffons, fils et tissus de chanvre, de lin, de coton et de jute), ainsi que pour le blanchiment et le lavage de la laine. On s'en sert également pour la conservation de la bière, du vin, de la viande, des jaunes d'œufs employés dans la mégisserie.

Hyposulfite de sodium — L'*hyposulfite de sodium* (dithionate de sodium), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, peut être obtenu de la manière suivante, d'après E. KOPP : On prépare d'abord de l'hyposulfite de calcium, en faisant agir l'acide sulfureux sur le sulfure de calcium, résidu de la lixiviation de la soude brute, et l'on décompose le sel calcaire ainsi obtenu par une dissolution de sulfate de sodium; du sulfate de calcium se précipite et de l'hyposulfite de sodium reste en dissolution.

L'hyposulfite de sodium possède une propriété très importante au point de vue industriel : il forme avec l'oxyde d'argent un sel double facilement soluble (hyposulfite d'argent et de sodium, NaAgS^2O_3) et il dissout par conséquent avec facilité les combinaisons d'argent insolubles, telles que l'iode et le chlorure, d'où son emploi dans le daguerréotype et la photographie et pour l'extraction hydrométallurgique de l'argent (voy. p. 390). L'hyposulfite de sodium dissout l'iode en grandes quantités; c'est sur cette propriété que repose son emploi dans les procédés iodométriques. Il est quelquefois employé dans les fabriques d'acide sulfurique pour l'élimination de l'acide arsénique de l'acide des chambres, parce que avec l'acide arsénique il donne du sulfure d'arsenic et du sulfate de sodium. Enfin, on se sert aussi de l'hyposulfite de sodium pour la préparation des cinabres de mercure et d'antimoine, du vert d'aniline ou à l'aldéhyde (éméraldine), pour *teindre* la laine avec l'éosine, ainsi que comme mordant (d'après LATHÉ) dans la teinture de la laine avec le vert de méthyle. L'hyposulfite de plomb est employé maintenant avec succès dans la préparation de la pâte d'allumettes sans phosphore. La combinaison de cuivre a été aussi proposée pour le même usage.

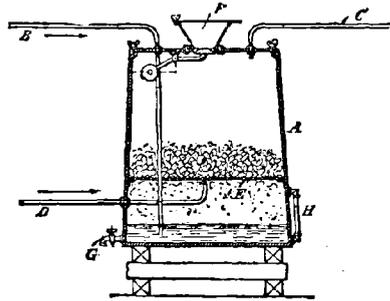


Fig. 375. — Appareil de Basse et Faure pour la préparation du bisulfite de sodium.

ACIDE SULFURIQUE

ACIDE SULFURIQUE FUMANT OU HUILE DE VITRIOL

Préparation de l'acide sulfurique fumant. — Tous les sulfates, à l'exception des sulfates alcalins et alcalino-terreux, se décomposent au rouge, en dégageant des vapeurs d'acide sulfurique (ou de l'acide sulfureux et de l'oxygène). Le sulfate de protoxyde de fer se décompose au rouge en sesquioxyde de fer, acide sulfurique anhydre et acide sulfureux : $2\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}^3 + \text{SO}^2$. On obtiendrait de l'acide sulfurique anhydre par la calcination du sulfate de protoxyde de fer, s'il était possible de déshydrater celui-ci complètement. Il reste toujours de l'eau et l'on obtient pour cette raison l'*acide sulfurique dit fumant*, qui est un mélange en proportions variables d'acide sulfurique anhydre (anhydride ou trioxyde SO^3) avec de l'acide sulfurique (H^2SO^4), ou d'acide sulfurique avec de l'*acide pyrosulfurique*, $\text{H}^2\text{S}^2\text{O}^7$. Dans les fabriques de Bohême, on se sert pour la préparation de l'huile de vitriol de sulfate de fer très impur, qui renferme beaucoup de sulfate de sesquioxyde de fer. La décomposition du sel anhydre a lieu de la manière suivante : $\text{Fe}^2(\text{SO}^4)^3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}^3$.

La *préparation de l'acide sulfurique fumant* en Bohême avec les schistes pyriteux s'effectue de la manière suivante : On laisse les schistes s'effleurir en les abandonnant à eux-mêmes au contact de l'air humide et ensuite on les lessive. La solution obtenue est évaporée à sec et déshydratée le plus possible dans des chaudières. La masse saline (*Pierre de vitriol*) est encore chauffée dans un four à réverbère, afin de la déshydrater et de transformer en ferrisulfate le sulfate ferreux qu'elle renferme encore en grande quantité. La pierre de vitriol calcinée, ainsi obtenue, est ensuite chauffée dans un fourneau de galère. Ce dernier contient deux séries de cornues en terre réfractaire dont les cols sont disposés dans la maçonnerie, de telle sorte que les orifices des récipients puissent y être introduits commodément et lutés. Lorsque les cornues (chacune d'elles renferme 1,250 kg. de la masse) ont été chargées, on commence à chauffer; l'acide sulfureux, contenant de l'acide sulfurique hydraté qui passe d'abord, n'est pas ordinairement recueilli. Mais lorsque des nuages blancs d'acide sulfurique anhydre commencent à se montrer, on place les récipients, qui renferment environ 30 gr. d'eau, et l'on commence la distillation après avoir luté les joints avec un mastic. Au bout de vingt-quatre ou trente-six heures, la distillation est terminée. Les cornues sont remplies de nouveau, et lorsque la distillation commence on remet en place les mêmes récipients avec l'acide déjà distillé. Après quatre distillations, l'huile de vitriol a le degré de concentration voulu. Le résidu contenu dans les cornues est du sesquioxyde de fer rouge, renfermant encore un peu d'acide sulfurique (*colcothar, caput mortuum vitrioli, rouge de Paris*). — Ce mode de préparation de l'acide sulfurique fumant a perdu toute son importance, depuis l'emploi du nouveau procédé à l'anhydride (voy p. 580).

Lorsqu'on chauffe le bisulfate de sodium, NaHSO^4 , jusqu'à fusion, il donne de l'eau et se transforme en pyrosulfate de sodium : $2\text{NaHSO}^4 = \text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^7 + \text{H}^2\text{O}$, qui, sous l'influence d'une plus haute température (600° environ), se dédouble en anhydride sulfurique et sulfate neutre : $\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^7 = \text{SO}^3 + \text{Na}^2\text{SO}^4$. On reçoit l'anhydride sulfurique qui se dégage dans de l'acide sulfurique.

WOLTERS recommande pour la préparation de l'anhydride de chauffer un mélange de sulfate de magnésium et de pyrosulfate de sodium. Bien au-dessous du rouge, le trioxyde de soufre devient libre et il reste un sel double, $MgSO^4 + Na^2SO^4$, que l'on dédouble en ses composants et qui retourne ensuite dans le cercle de la fabrication.

Propriétés et usages de l'acide sulfurique fumant. — C'est un liquide épais, huileux, de couleur brun clair et de 1,86 à 1,89 de densité. A froid, si la concentration est suffisante, il s'en sépare de l'acide pyrosulfurique, sous forme de masses cristallines, fondant à 35°, qui, sous l'influence d'une douce chaleur, se dédoublent en anhydride sulfurique et acide sulfurique ($H^2S^2O^7 = SO^3 + H^2SO^4$). On se sert de l'acide sulfurique fumant pour dissoudre l'indigo (4 parties d'acide fumant dissolvent 1 partie d'indigo); depuis quelque temps, il est employé en grandes quantités dans le traitement de l'ozokérite et dans la préparation de différentes couleurs de goudron (voy. ces couleurs).

L'huile de vitriol solide ou acide pyrosulfurique, $H^2S^2O^7$, se forme par dissolution de 1 molécule d'anhydride (voy. p. 580) dans une molécule d'acide sulfurique : $SO^3 + H^2SO^4 = H^2S^2O^7$.

ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE

Presque tout l'acide sulfurique¹ est encore préparé par oxydation, au moyen de l'acide azotique, de l'acide sulfureux résultant de la combustion du soufre (p. 532),

1. *Historique.* — Au commencement du XVII^e siècle, ANGELES SALA observa qu'en brûlant du soufre avec un excès d'air dans un vase humide il se formait de l'acide sulfurique; ce procédé fut employé par les pharmaciens pour préparer l'acide sulfurique. Quelque temps après (vers 1620), on ajouta au soufre, d'après le conseil de LÉFÈVRE et LEMERY, de Paris, une certaine quantité de salpêtre pour favoriser la combustion. Cette méthode fut appliquée pour la première fois sur une grande échelle en Angleterre, où elle avait été importée par CORNELIUS DREBBEL. Un certain WARD fonda à Richmond, près de Londres (vers 1740), une fabrique d'acide sulfurique basée sur ce principe; les ballons en verre dont WARD se servait avaient une capacité de 300 litres. Le procédé de WARD amena une baisse de prix de cet acide, qui, vendu jusqu'alors 31 fr. 25 le kilogramme, tomba à 6 francs. Vers 1746, ROEBUCK et GARBETT remplacèrent les ballons de verre par de grandes chambres de plomb, au milieu desquelles on amenait un wagonnet roulant sur des rails et sur lequel se trouvait une grande capsule en tôle; dans celle-ci on brûlait un mélange de soufre et de salpêtre. L'usage des chambres de plomb fit tomber le prix de l'acide sulfurique à 75 centimes. — En France, la première fabrique d'acide sulfurique avec chambres de plomb fut érigée à Rouen, en 1766, par un ancien filateur anglais du nom de J. HOLKER; c'est dans cette usine que DE LAVOISIER introduisit pour la première fois, en 1774, de la vapeur d'eau dans les chambres pendant la combustion du soufre. En Allemagne, la première usine à acide sulfurique avec chambres de plomb fut établie à Ringkuhl, près de Cassel, et en 1820 une autre fabrique fut érigée par REICHARD, à Döhlen, près de Dresde (le prix de l'acide sulfurique s'élevait à Dresde, en 1826, à 2 fr. 50 le kilogramme). — En 1827, GAY-LUSSAC perfectionna beaucoup la fabrication de l'acide sulfurique en faisant absorber les vapeurs nitreuses par de l'acide sulfurique dans les tours à coke; en outre, il employa le premier, pour l'oxydation de l'acide sulfureux, l'acide azotique à la place du salpêtre. — J. GLOVER établit dans une usine de Newcastle, en 1861, la tour qui porte son nom et qui a pour objet la dénitrification de l'acide sulfurique nitreux et sa concentration par la chaleur de l'acide sulfureux se dégageant des fours de grillage. — En 1832, PENNET, de Lyon, employa les pyrites pour la production de l'acide sulfureux; WEHRLE et BRAUN, en Autriche, s'en servirent à partir de 1837. En Angleterre, les pyrites ne sont employées que depuis 1838, bien que, dès 1817, HILL se fût servi à Delford de la pyrite de fer, à la place du soufre. L'acide sulfurique dit métallurgique (obtenu par grillage de la galène, de la pyrite de cuivre, de la blende, etc.) parut pour la première fois, vers 1840, en Saxe, dans le Harz et sur les bords du Rhin.

mais surtout du grillage des pyrites ou des blends (p. 532 et 534). D'après l'équation :



64 kg. de soufre exigent 67 m³ d'oxygène ou 320 m³ d'air atmosphérique et 36 kg. de vapeur d'eau pour former 196 kg. d'acide sulfurique. Des explications qui seront données page 560, il résulte en outre que pour préparer de l'acide sulfurique les gaz de grillage doivent contenir, pour 100 volumes d'acide sulfureux, 50 volumes *au moins* d'oxygène. Il doit y avoir en réalité un excès d'oxygène pour que les réactions dont il sera question plus loin ne se produisent pas trop lentement. En tenant compte de l'acide sulfurique déjà formé, les gaz introduits dans les chambres de plomb contiennent donc pour 100 environ 12 volumes, 7 volumes ou 6 à 7 volumes d'acide sulfureux, suivant qu'ils résultent de la combustion de soufre, du grillage de pyrite de fer ou de blende.

Le dispositif employé pour la fabrication de l'acide sulfurique (voy. la figure 388 et le texte correspondant, p. 553) comprend, indépendamment des fours à soufre ou à pyrites où est produit l'acide sulfureux, des chambres en plomb dans lesquelles a lieu la formation de l'acide sulfurique, une tour remplie de coke ou autres matières (tour de GAY-LUSSAC), dans laquelle tombe de l'acide sulfurique destiné à enlever aux gaz sortant de la dernière chambre les composés nitreux qu'ils renferment, et enfin un autre appareil (tour de GLOVER) dans lequel a lieu la dénitrification de l'acide venant de la tour de GAY-LUSSAC.

Chambres de plomb. — Les chambres de plomb fournissent encore la majeure partie de l'acide sulfurique ¹.

Des expériences faites par CALVERT et JOHNSON (1863) ont montré que le plomb était d'autant plus attaqué par l'acide sulfurique qu'il était plus pur. COOKSON (1882) a trouvé que les acides concentrés attaquent à haute température le plomb contenant de l'antimoine plus fortement que le plomb pur, mais que l'acide plus faible, à basse température, l'attaque moins fortement que le plomb sans antimoine. BURGMEISTER (1890) a observé une usure de 0,7 mm. à la suite de 16 années de fabrication.

D'après les expériences de LUNGE (1892), dans la fabrication de l'acide sulfurique, le plomb mou le plus pur est presque toujours la matière la plus convenable pour la construction des appareils, d'abord pour les *chambres de plomb*, les *réservoirs*, les *tours*, etc., et ensuite pour les *chaudières à concentration*, si toutefois ces dernières sont disposées de façon que le feu ne rencontre pas tout d'abord les chaudières les plus épaisses, que par conséquent la température ne puisse jamais, pas même quelques instants, monter à 200° ou au-dessus. Le plomb mou le plus pur est attaqué par l'acide étendu et par l'acide concentré, par l'acide pur et par l'acide nitreux à un degré moindre que les autres sortes de plomb, du moins aux températures au-dessus de l'ordinaire jusqu'à 200°.

L'addition d'une toute petite quantité d'*antimoine* (0,2 p. 100) n'est pas du tout ou seulement très peu nuisible; à froid, un pareil plomb se montra même, dans

1. Dans la fabrique de FOUCHÉ-LEPELLETIER, à Javel, on se servait en 1860 d'une chambre en gutta-percha.

nombre de cas, plutôt plus résistant que le plomb sans antimoine mais toutefois à un faible degré. Lorsqu'il importe de donner au plomb un peu plus de dureté et de résistance à la traction, on peut donc y ajouter une petite quantité d'antimoine, mais seulement lorsque le plomb ne doit être en contact qu'avec de l'acide froid. Avec une teneur plus élevée en antimoine, le plomb est plus fortement attaqué que le plomb mou et la différence devient beaucoup plus grande à mesure que la température s'élève. Pour les appareils qui doivent être exposés au-dessus de la température ordinaire, le plomb antimonieux doit donc être tout à fait rejeté. Il est vrai qu'une teneur de 1 p. 100 en antimoine élève la température à laquelle le plomb se transforme tumultueusement en sulfite de 20° environ; mais comme cette réaction tumultueuse ne semble se produire qu'avec une teneur exceptionnellement élevée en bismuth et à des températures comme celles qui peuvent exister au maximum dans les chaudières de concentration les plus chaudes, et comme le cuivre a aussi pour ce cas une action protectrice beaucoup meilleure, tandis que la présence de l'antimoine à la température normale des chaudières occasionne une usure beaucoup plus rapide du plomb, on doit aussi déconseiller absolument l'emploi du plomb antimonieux, surtout pour les *chaudières à concentration*. Le plomb antimonieux ne peut être recommandé que pour les cas où de l'acide froid doit être conservé dans des réservoirs hermétiquement clos.

Le *cuivre* ne peut pas se mélanger au plomb en grandes quantités en donnant un alliage homogène; pour la pratique, 0,2 p. 100 serait le maximum que l'on pourrait atteindre. Une teneur en cuivre beaucoup au-dessous de 0,1 p. 100 a peu d'influence utile ou nuisible sur la résistance du plomb à l'acide sulfurique froid; il en est de même des teneurs de 0,1 à 0,2 p. 100 à chaud jusqu'à 100°. A 200°, un plomb contenant 0,1 à 0,2 p. 100 de cuivre est en moyenne un peu moins attaqué que le plomb pur; cependant les différences sont toujours faibles, et en présence d'un acide sulfurique nitreux, elles disparaissent le plus souvent ou se présentent en sens inverse; il est donc inutile, même pour les *chaudières à concentration*, dans les circonstances ordinaires, d'ajouter du cuivre au plomb. Mais si ce dernier (probablement par suite de la présence de bismuth) offre la propriété d'être détruit subitement par l'acide sulfurique beaucoup au-dessous de la température à laquelle cela a lieu normalement (260°), une addition de 0,1 à 0,2 p. 100 de cuivre peut remédier à ce grave inconvénient. Si donc, en ce qui concerne les chaudières les plus chaudes, on veut marcher en toute sécurité, on peut donner au plomb cette teneur en cuivre. Au-dessus de 200°, une pareille teneur en cuivre protège réellement le plomb de la manière la plus efficace contre l'usure, ce qui mérite d'être pris en considération pour les cas, il est vrai assez rares, dans lesquels le plomb doit être chauffé au contact d'acide sulfurique à de pareilles températures. — La teneur du plomb en *oxygène* (en oxydes) est toujours très peu importante, et elle ne présente aucune relation avec l'intensité avec laquelle le plomb peut être attaqué par l'acide sulfurique. Le dégagement de gaz observé pendant un contact prolongé avec l'acide sulfurique n'a pas le moindre rapport avec l'usure réelle des différentes sortes de plomb; c'est avec le plomb mou qu'il s'en dégage le plus, tandis que le dégagement présente la plus faible intensité avec le plomb dur, qui est beaucoup plus attaqué.

L'attaque du plomb par l'acide sulfurique augmente avec la concentration, lentement jusqu'à celle de l'acide sulfurique ordinaire (dit anglais et avec une teneur de

96 p. 100 environ en H^2SO^4), mais ensuite avec une très grande rapidité. Déjà un acide à 99 p. 100 H^2SO^4 environ (monohydrate industriel) ne doit pas du tout être traité dans des vases en plomb, encore moins l'acide fumant.

L'*acide azotique* à 1,37-1,40 de densité n'attaque que peu le plomb à froid; l'acide plus concentré, un peu plus, mais à peine plus que l'acide sulfurique à 96 p. 100; des mélanges d'acide sulfurique et d'acide azotique concentrés n'ont que très peu d'action sur le plomb. — L'*acide sulfurique nitreux* à l'état concentré attaque toutes les sortes de plomb et à toutes les températures plus fortement que l'acide sulfurique pur. Avec l'acide dilué (1,72 à 1,76), l'attaque est un peu plus faible qu'avec l'acide pur, par suite de la formation d'une couche dense de sulfate de plomb. Avec des acides encore plus étendus, dans lesquels il se forme aux

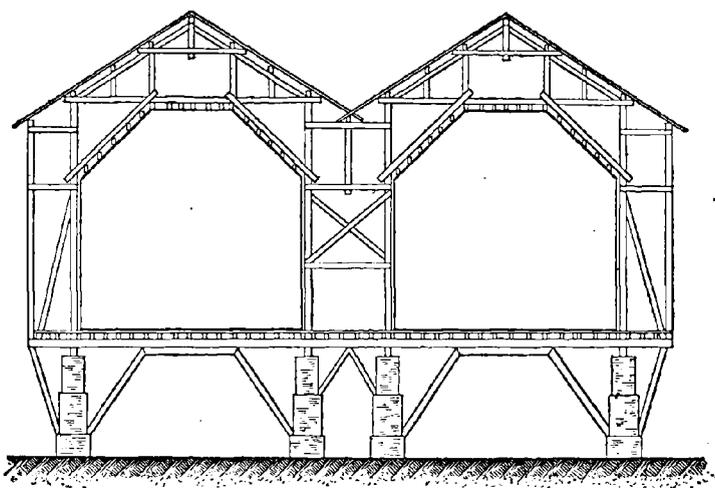


Fig. 376. — Chambres de plomb; coupe transversale à travers un double système de chambres (la Rhenania, près Stolberg).

dépens de l'acide nitrosylsulfurique de l'acide azoteux et de l'acide azotique libres, l'attaque devient plus intense. Si l'on compare entre eux les acides nitreux, on trouve que le plomb est le moins attaqué à 65-70°, lorsque leur concentration est entre 1,60 et 1,50, par conséquent dans les limites qui, la marche des chambres de plomb étant normale, sont toujours observées pour l'*acide des chambres*; aussi bien avec des acides concentrés qu'avec des acides étendus, le plomb souffre plus dans le dernier cas proportionnellement avec l'acide azotique présent (ou en voie de formation).

Les *insectes* de l'ordre des coléoptères peuvent aussi perforer les plaques des chambres de plomb, ainsi que cela a été observé plusieurs fois. Dans l'usine de Mulden, des guêpes des bois ont aussi percé des plaques de plomb. D'après G. LUNGE (1897), les coléoptères *Tretopium luridum* et *Hylotrupes Bajolus* perforent aussi le plomb.

Les *chambres* se composent du *fond*, qui est en forme de cuvette et relevé sur ses quatre côtés de façon à former des bords de 36 à 54 cm. de hauteur, et des

parois latérales, avec le toit ou plafond. Ces différentes parties sont faites avec un grand nombre de plaques de plomb soudées les unes aux autres. Les chambres sont fixées dans une charpente en bois qui se compose de poteaux, d'entretoises, de contrefiches et de sablières. On garnit d'abord les poteaux latéraux avec des plaques de plomb, que l'on soude ensemble. Lorsque les parois sont terminées, on couvre le fond, ainsi que le toit avec des plaques de plomb. On soude sur les plaques de plomb (du côté extérieur de la chambre) des bandes de même métal et on les fixe sur la charpente. En général, les plafonds des chambres sont plans; HASENCLEVER (1899) recommande de disposer les parties supérieures des chambres en forme de toits. La figure 376 représente en coupe transversale les chambres principales d'un double système de chambres de plomb de la Rhenania, à Stolberg. — La capacité d'un système de chambres oscille entre 1000 et 12 000 m³.

Le fond de la chambre est toujours recouvert d'acide; le bord inférieur des parois latérales suspendues librement plonge dans le liquide. Des thermomètres destinés à se rendre compte de la température sont placés en différents points des parois des chambres. Afin de pouvoir prendre de temps en temps des échantillons de l'acide formé, on soude sur la face intérieure des parois des chambres, à 1 m. environ au-dessus du fond, des gouttières en plomb; l'acide qui s'est rassemblé dans ces gouttières s'écoule à l'extérieur, par un tube en plomb, dans une éprouvette, où l'on détermine son degré. Les chambres de plomb sont presque toujours en communication avec des tours de GAY-LUSSAC, afin d'enlever aux gaz et aux vapeurs se dégageant des chambres leurs éléments nitreux (acides azoteux et hypoazotique), et généralement aussi avec des tours de GLOVER.

Tour de Gay-Lussac. — Cet appareil se compose d'un cylindre en plomb haut de 10 m. environ, qui supérieurement est hermétiquement fermé et qui inférieurement, comme dans les chambres de plomb, repose dans une cuvette en plomb remplie d'acide. Le cylindre est rempli de

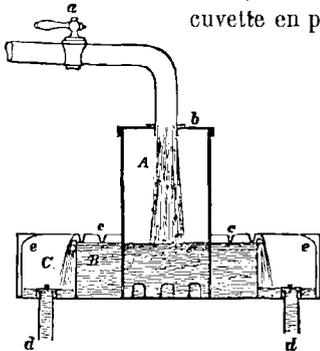


Fig. 377. — Appareil de Lunge pour la distribution de l'acide sulfurique dans la tour de Gay-Lussac; coupe verticale.

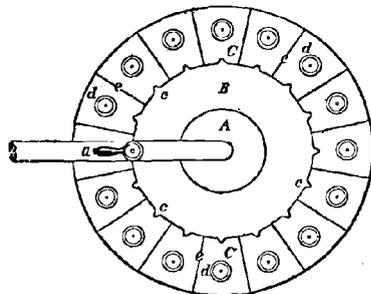


Fig. 378. — Appareil de Lunge pour la distribution de l'acide sulfurique dans la tour de Gay-Lussac; plan.

coke en fragments grossiers, ou de briques (voy. p. 530). La distribution uniforme sur le coke de l'acide sulfurique destiné à absorber les vapeurs nitreuses est généralement obtenue à l'aide de la roue à réaction de SEGNER ou au moyen du dispositif recommandé par G. LUNGE.

Ce dernier dispositif est représenté par les figures 377 et 378. Du robinet *a*, le

liquide s'écoule dans le vase médian A; le couvercle *b* n'est que posé sur le vase A, de façon que l'intérieur de ce dernier demeure facilement accessible. A porte inférieurement des échancrures, afin qu'il communique librement avec l'auge B, plus large, mais beaucoup plus basse. Celle-ci est munie sur son bord inférieur de becs *c*, *c*, *c*, qui peuvent être assez rapprochés les uns des autres. Dès que B est plein, les becs doivent couler uniformément, ce qui s'établit une fois pour toutes en donnant au vase une bonne position et aux becs une forme convenable. L'auge B est entourée par le vase plus large G, qui est partagé en autant de chambres qu'il y a de becs *c*. Chaque chambre est munie dans son fond d'un tube *d*, pourvu d'une fermeture hydraulique, aboutissant à la partie supérieure de la tour à coke, de la tour à tablettes ou autre dispositif. La fermeture hydraulique est obtenue de la manière suivante : les tubes *d* se prolongent un peu au-dessus du fond de *c* et ils sont couverts d'un capuchon ne fermant pas hermétiquement en bas. Les cloisons *e* qui séparent les différentes chambres sont découpées de façon que lorsque l'un des tubes *d* vient à s'obstruer, ce qui entraîne le remplissage rapide de la chambre correspondante, le contenu de celle-ci ne se déverse pas extérieurement, mais dans les deux chambres qui se trouvent de chaque côté. Tout le dispositif est ordinairement construit en plomb et il peut alors être réglé de la manière la plus facile, parce que dans ce cas rien n'est plus aisé que de modifier la forme du bec *c*; mais il est évident que l'appareil peut aussi être construit en fer, en grès, etc.

Les gaz venant des chambres de plomb pénètrent dans la tour à coke par sa partie inférieure; ils cèdent à l'acide sulfurique tombant de la partie supérieure leurs combinaisons nitreuses, et se rendent dans une cheminée, tandis que l'acide (nitreux) est amené à la tour de GLOVER.

D'après G. LUNGE (1899), la réaction entre l'acide sulfurique et l'acide hypoazotique est une réaction à répétition, l'acide azotique qui prend naissance agissant sur l'acide nitrosylsulfurique en formant de l'acide sulfurique et de l'acide hypoazotique; il résulte de là que dans des mélanges d'acide hypoazotique et d'acide sulfurique il se produit un état d'équilibre qui fait que l'acide sulfurique, l'acide hypoazotique, l'acide nitrosylsulfurique et l'acide azotique existent tous les quatre l'un à côté de l'autre. Avec l'acide sulfurique concentré (66° B), la transformation de l'acide hypoazotique en acide nitrosylsulfurique et acide azotique est la *réaction principale*; la réaction opposée ne se produit que lorsque la quantité de l'acide sulfurique est très faible en comparaison de celle de l'acide azotique.

L'affinité de l'acide sulfurique pour l'acide hypoazotique diminue très rapidement avec l'augmentation de la teneur en eau, de sorte qu'avec de l'acide sulfurique à 1,65 de densité l'action de l'acide azotique sur l'acide nitrosylsulfurique occupe la première place; c'est pour cela que de l'acide hypoazotique ajouté, une grande partie reste libre, bien que la quantité de l'acide azotique qui se forme lors de la réaction soit très faible. — Dans la pratique de la fabrication de l'acide sulfurique, la quantité de l'acide sulfurique dépasse celle de l'acide azotique dans des proportions telles que tout l'acide hypoazotique existe pour ainsi dire quantitativement à l'état d'acide nitrosylsulfurique et d'acide azotique. Une température de 100° empêche non seulement l'absorption de Az^2O^3 , mais encore détruit même les combinaisons nitreuses supérieures.

G. LUNGE a montré que le coke détruit les combinaisons nitreuses en donnant

naissance à de l'acide carbonique et à du bioxyde d'azote, de sorte qu'il vaudrait mieux employer, au lieu de coke, des plaques d'argile, par exemple.

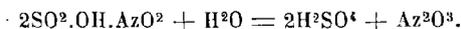
Dans la fabrique de FIKENTSCHER, à Zwickau, l'appareil à absorption se compose de trois tubes de grès superposés, de 80 cm. de diamètre et de hauteur, tous ouverts supérieurement et munis d'un fond perforé. Chaque tube renferme trois plaques de grès placées dans une position inclinée, sur laquelle tombe goutte à goutte de l'acide sulfurique à 60° B.

Les *tours à plaques* de LUNGE et ROHRMANN (fig. 379) se composent d'une chemise en plomb *a* et de plaques d'argile perforées *b*; ces dernières sont soutenues librement par des supports *c*, qui peuvent sans aucune difficulté être disposés de façon qu'ils couvrent, si on le désire, toute la surface interne de la chemise et que par conséquent ils protègent le plomb contre l'usure par les agents chimiques. Il est ainsi beaucoup plus facile de donner à la section de la tour la forme que l'on désire avec la chemise en plomb qu'avec des tuyaux en argile. L'appareil est alimenté à l'aide du réservoir *f* et du tourniquet à réaction *d*, *e*; les tuyaux *g* et *h* (ce dernier muni d'un regard) servent pour l'introduction et la sortie des gaz. Ce dispositif, dans lequel les réactions sont beaucoup plus rapides que dans les tours à coke, par suite des contacts plus nombreux et plus intimes des gaz et des liquides, a donné, dans différentes fabriques, d'excellents résultats.

Dénitrication de l'acide sulfurique nitreux.

— L'acide qui sort du Gay-Lussac, l'acide sulfurique nitreux, est une dissolution d'acide nitrosulfonique, $\text{SO}^2.\text{OH}.\text{AzO}^2$, dans l'acide sulfurique. Il faut maintenant décomposer cet acide en combinaisons nitreuses et acide sulfurique pur, afin de restituer les premières à l'atmosphère des chambres de plomb.

Les anciens appareils dénitrificateurs sont tous basés sur la dilution de l'acide sulfurique nitreux avec de l'eau chaude. L'acide nitrosulfonique de l'acide sulfurique nitreux se dédouble alors en acide sulfurique et acide azoteux :



Ces appareils (appareils à étages, dénitrificateur, colonne dénitrante) ne sont plus maintenant employés que dans les fabriques où il n'y a pas d'appareil de GLOVER.

L'appareil dénitrificateur de J. GLOVER est maintenant en usage presque partout sous le nom *tour de GLOVER*.

Le principal rôle de la tour de GLOVER est celui d'un *appareil concentrateur et réfrigérant*, dans lequel l'acide sulfureux chaud et l'acide des chambres sont introduits en sens inverse. L'acide sulfureux est ainsi refroidi et l'acide des chambres

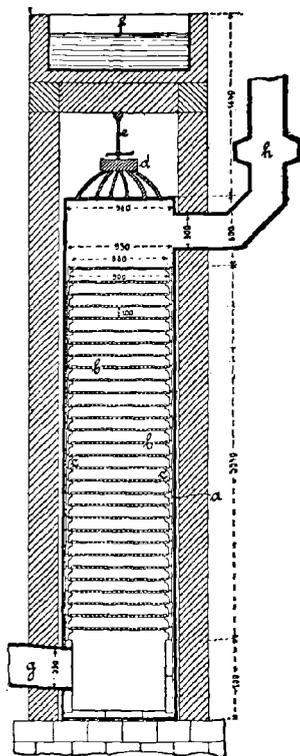
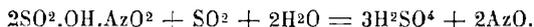


Fig. 379. — Tour à plaques de Lunge et Rohrmann.

concentré. Les vapeurs aqueuses qui se dégagent pénètrent dans les chambres de plomb, ce qui décharge d'autant les générateurs de l'usine. La tour de GLOVER sert en outre de *dénitrificateur* pour l'acide sulfurique nitreux, qui est décomposé par la vapeur d'eau avec le concours de l'acide sulfureux, de sorte que l'acide sulfurique qui s'écoule par en bas est dénitrifié et le bioxyde d'azote devenu libre rentre dans les chambres de plomb, où il provoque de nouveau la formation de l'acide sulfurique :



Indépendamment de l'acide formé dans les chambres il se sépare aussi, dans la tour de GLOVER, la majeure partie de l'acide sulfurique existant déjà dans les gaz de grillage, de sorte que par ce dispositif le rendement des chambres de plomb se trouve notablement augmenté. Depuis quelque temps, on emploie également la tour de GLOVER pour introduire l'acide azotique nécessaire à la formation de l'acide sulfurique sans aucun appareil, tout simplement en même temps que l'acide sulfurique nitreux.

La tour de GLOVER est construite avec des plaques de plomb épaisses, soutenues par une charpente en bois. Afin de protéger ses parois, elle est pourvue intérieurement d'un revêtement en briques réfractaires, qui dans la moitié inférieure de la tour est plus épais que dans la supérieure. La tour était autrefois très souvent garnie intérieurement de gros morceaux de quartz, qui plus tard furent presque partout remplacés par des briques normales ou des plaques résistant aux acides, jusqu'à ce que finalement, vers la fin de 1870, on eût recommandé l'emploi de cylindres en poterie à minces parois inattaquables par les acides, lesquels sont maintenant préférés dans presque toutes les grandes usines. Tandis que, avec la garniture en quartz, 12 à 13 p. 100 environ de la capacité de la tour de GLOVER étaient au début libres pour l'admission du gaz, espace qui était très rapidement réduit à moins de 10 p. 100 par les entraî-

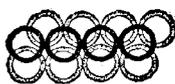


Fig. 380 et 381. — Cylindres en poterie pour le garnissage des tours de Glover.

nements inévitables de matières solides, les incrustations, etc., on pouvait déjà, avec une garniture en briques convenablement disposée, laisser un espace libre de 35 p. 100 environ, et avec l'emploi de cylindres on arrivait, le remplissage étant bien construit, à obtenir un espace utile de presque 58 p. 100 de la capacité de la tour (fig. 380 et 381). A la suite de l'adoption des cylindres comme matière de garnissage, de nombreuses fabriques d'acide sulfurique ont été désillusionnées, et aujourd'hui encore il y a des fabriques dans lesquelles on ne veut pas entendre parler de ce système, parce qu'on a obtenu avec lui de mauvais résultats.

Le garnissage de la tour de GLOVER doit être fait de façon qu'il puisse recevoir des quantités d'acide correspondant aux quantités de gaz. Si l'on employait des cylindres à surface vernissée, le liquide amené à la partie supérieure de la tour, coulant sur ces surfaces, arriverait très rapidement à la partie inférieure, sans les mouiller d'une manière durable et sans avoir été exposé pendant un temps suffisant à l'action des gaz ascendants. En outre, si les cylindres sont disposés dans la tour de façon qu'il en résulte un système de tubes droits, les gaz chauds arri-

pourtour du Glover. Les espaces vides entre les plaques ont 16 cm. de largeur. Sur ce support, on commence par établir deux couches de plaques réfractaires de $34 \times 8 \times 20$ cm., qui sont disposées comme le montre la figure 382, puis deux nouvelles séries de plaques de $25 \times 12,5 \times 6$ cm. Il ne reste plus maintenant qu'à consolider cette grille au moyen de pierres radiales de 25 cm. de longueur.

Pour une tour de 10 m. de hauteur totale, l'épaisseur de la paroi est de 25 cm. sur une hauteur de 6,25 m. au-dessus de la grille. De ce point au sommet de la tour, l'épaisseur de la paroi n'est plus que de 14 cm. Quant au garnissage avec les cylindres mentionnés précédemment, il est disposé comme le montrent les figures 380 et 381 et il s'élève jusqu'au niveau de la conduite de dégagement des gaz.

ROHRMANN et NIEDENFÜHR (1898) recommandent une tour de Glover avec double

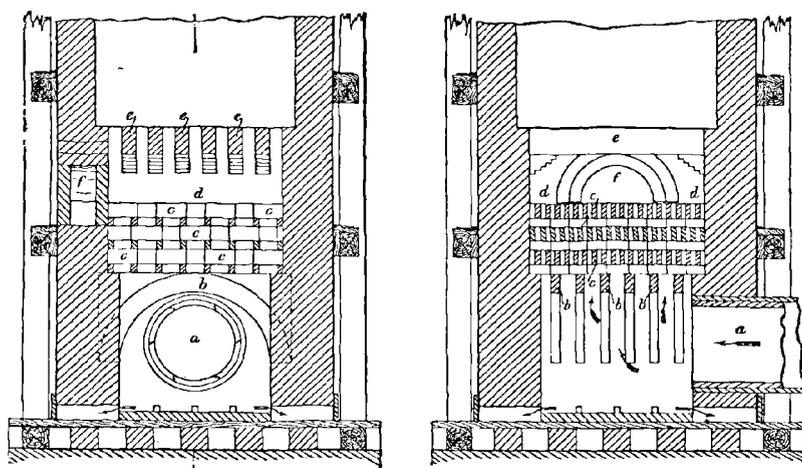


Fig. 385 et 386. — Tour de Glover, système Rohrmann et Nidenführ.

support, afin de séparer le garnissage en deux parties superposées, dont l'inférieure joue le rôle de chambre à poussière, et comme on a ménagé entre les deux compartiments un espace libre accessible par une ouverture particulière, cette partie peut être vidée et nettoyée indépendamment de la supérieure. Les poussières entraînées venant se déposer dans la tour de Glover sur les premières surfaces solides et liquides qu'elles rencontrent, la tour est munie au-dessus de l'entrée des gaz *a* (fig. 385 et 386) d'un garnissage en briques *c* inattaquables aux acides et disposées en forme de treillis sur des supports *b* de construction quelconque, garnissage dans lequel se précipite la majeure partie de la poussière, après que les gaz venant du four se sont mis d'abord en même temps en contact avec un liquide et des surfaces solides. La hauteur de ce garnissage n'a pas besoin d'être bien grande, deux ou trois couches de briques sont tout à fait suffisantes.

Au-dessus de ce garnissage *c*, il reste un espace libre *d*, au-dessus duquel est établi, sur un autre support *e*, le garnissage proprement dit de la tour. Dans la partie des parois de la tour entourant l'espace libre *d*, on a ménagé une ou plusieurs ouvertures *f*, qui sont bouchées pendant le travail. Ces ouvertures, qui communiquent avec l'espace libre *d*, servent pour vider et nettoyer le garnissage inférieur *c*,

sans que l'on soit obligé, comme jusqu'à présent, de retirer le garnissage tout entier.

Dans le garnissage des tours de GLOVER avec les briques perforées de ROHRMANN (fig. 387), chacune de celles-ci est disposée de façon que l'acide ne coule pas librement dessus, mais soit forcé de séjourner dans les godets dont la brique est munie; sept briques retiennent 1 litre environ d'acide sulfurique, avant que celui-ci déborde. Les différentes couches de briques sont établies comme dans le garnissage avec les plaques, c'est-à-dire de façon que le trou d'une brique soit toujours couvert par les godets de deux autres plaques. La distance des couches de briques superposées est déterminée par des briques-supports particulières qui sont perforées. Ce garnissage est disposé dans la tour de manière que l'on puisse nettoyer facilement celle-ci sans déranger la majeure partie des briques. Comme ordinairement la partie inférieure de la tour est fermée après un garnissage de 1 m. environ au-dessus de la grille, on fait (comme dans le dispositif précédent) une interruption et l'on remplit la partie supérieure en soutenant les matériaux par une construction suffisamment robuste. Au moyen d'une ouverture ménagée latéralement, on peut pénétrer dans l'espace laissé libre, afin de détruire les obstructions qui ont pu se produire et nettoyer la partie inférieure de la tour.

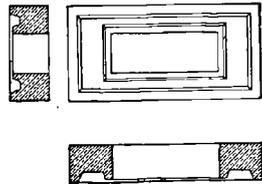


Fig. 387.
Briques de Rohrmann.

Sur le sommet de la tour de GLOVER se trouvent deux réservoirs en bois doublé de plomb, dont l'un contient l'acide sulfurique nitreux, l'autre l'acide des chambres à concentrer. Pour distribuer uniformément les deux acides (l'acide des chambres et l'acide sulfurique nitreux), il y a pour chacun d'eux une petite roue de SEGNER en verre, qui est mise en mouvement par l'écoulement de l'acide et déverse ce dernier. On peut aussi se servir du dispositif décrit p. 547. Les gaz de grillage traversent la tour de bas en haut, puis pénètrent dans les chambres de plomb.

La tour de GLOVER est l'appareil à concentration et à dénitrification le moins coûteux, parce qu'on peut de la manière la plus simple y pousser la concentration de l'acide jusqu'à 62° et même 64°

La figure (schématique) 388 montre la *disposition générale d'une ancienne fabrique d'acide sulfurique*. Les gaz chargés d'acide sulfureux, produits dans le four S avec du soufre, de la pyrite (p. 532) ou de la blende (p. 534), pénètrent par le tube *r* dans la partie inférieure de la tour de GLOVER G, et, sur son garnissage, se déversent, à l'aide d'un dispositif convenable, l'acide sulfurique nitreux et — si l'acide azotique n'est pas produit dans le four S avec du salpêtre et de l'acide sulfurique — la quantité nécessaire d'acide azotique. L'acide concentré s'écoule par en bas et il est recueilli (à moins qu'on ne l'envoie au moyen d'un monte-acide dans la tour de GAY-LUSSAC L).

Les gaz entrent, en même temps que la vapeur d'eau pénétrant par le tube *v*, dans la première chambre de plomb A; ceux qui ne s'y sont pas condensés passent par le tube *b* dans la deuxième chambre B (qui est plus grande, mais qui, sur le dessin, se trouve fortement raccourcie), puis de la même manière dans la troisième chambre C, pour de là se rendre dans la tour de GAY-LUSSAC L et finalement se dégager par *n*. Les chambres de plomb sont séparées ou plus rarement construites ensemble (comme le montre la figure). L'acide formé (*acide des chambres*), qui s'est rassemblé sur le

fond des chambres, est retiré de celles-ci pour être ensuite soumis à un nouveau traitement. L'acide sulfurique nitreux produit dans la tour de GAY-LUSSAC L, munie d'un dispositif pour la distribution de l'acide sulfurique, coule par le tube *o* dans le

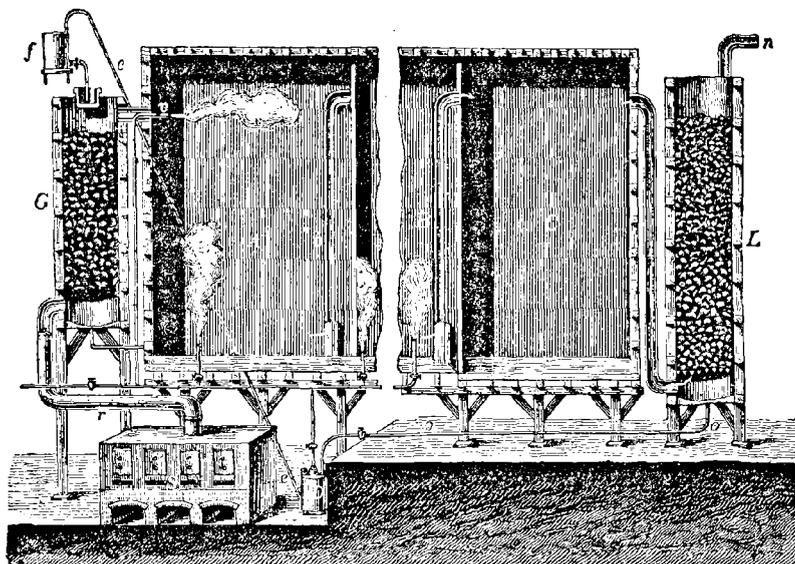


Fig. 388. — Disposition générale d'une fabrique d'acide sulfurique.

monte-acide D à air comprimé ou à vapeur (ce qui est moins convenable), qui l'envoie par le tube *e* dans le réservoir *f*, duquel il coule dans le distributeur de la tour de GLOVER G.

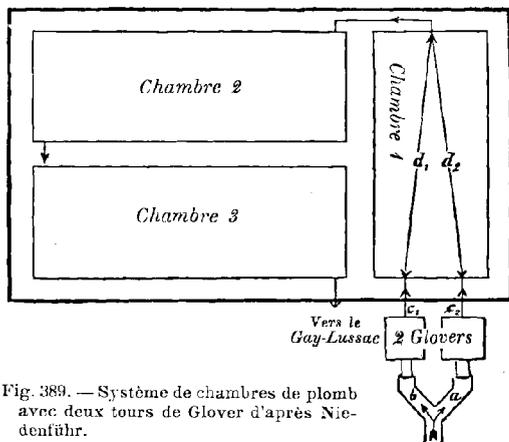


Fig. 389. — Système de chambres de plomb avec deux tours de Glover d'après Niedenführ.

Pour faciliter le passage de l'acide sulfurique nitreux de la tour de GAY-LUSSAC dans la tour de GLOVER et celui de l'acide sulfurique concentré de la tour de GLOVER dans celle-là, ces deux tours sont construites l'une à côté de l'autre et les gaz de la dernière chambre de plomb sont amenés par un long tube à la tour de GAY-LUSSAC. La disposition d'un système à acide sulfurique de 3000 m³, dans lequel cette longue conduite de gaz est

aussi supprimée, est encore meilleur (fig. 389). Les gaz venant des fours de grillage sont amenés aux deux tours de GLOVER *c*₁ et *c*₂ à l'aide de deux branchements *a* et *b* partant de la conduite principale; ces branchements sont de même longueur et de même section et les tours mesurent intérieurement (de plomb à

plomb) $2,75 \times 2,75$ m. Deux tubes de mêmes dimensions font communiquer les tours avec la première chambre, dont l'orifice de sortie des gaz est disposé de façon que les chemins d_1 et d_2 parcourus respectivement par les gaz venant de l'un et de l'autre GLOVER soient égaux.

Un rendement de 3 kg. d'acide à 60° ($= 2,34$ kg. H^2SO^4) en quatorze heures par m^3 de capacité de chambre passe aujourd'hui pour un bon rendement normal.

Frais d'établissement d'une fabrique d'acide sulfurique. — Les frais d'établissement d'un système de chambres de plomb normal pour 11 tonnes de monohydrate, avec deux Gay-Lussac de 10,50 m., un Glover et trois chambres, ayant chacune 8,4 m. de largeur et 7,75 m. de hauteur, s'élèvent, d'après LÛRY (1897), aux chiffres suivants :

975 m^3 de maçonnerie à l'étage inférieur du bâtiment des chambres,	fr. c.
fondation des piliers des chambres, fondation des tours, à 22 fr. 50.	21 937,50
1005 m^2 de travaux en bois, charpente, piliers, etc., à 68 fr. 75.....	69 093,75
64 m^2 de surface pour les passages autour des tours, couvertures de celles-ci, etc., travaux en bois à 18 fr. 75.....	1 200,00
Pièces en fer de l'armature des Glover et du Gay-Lussac et grille pour le coke, 20 000 kg., plus la main-d'œuvre, à 31 fr. 25 les 100 kg.....	6 250,00
112 000 kg. de plomb de 3 mm. d'épaisseur, à 37 fr. 50 les 100 kg., y compris la soudure.....	42 000,00
26 500 kg. de plomb plus fort et tubes à 36 fr. 25 les 100 kg., soudure comprise.....	10 331,25
Briques inattaquables aux acides et main-d'œuvre pour le garnissage des tours.....	11 875,00
	<hr/>
	163 587,50

Les frais d'établissement d'une fabrique de même rendement avec tour à plaques de LUNGE et ROHRMANN (voy. p. 549) ne reviendrait d'après LÛRY qu'à 106 920 francs. ; l'installation coûterait donc 56 667 fr. 50 ou environ 34 p. 100 de moins que le système ordinaire des chambres.

Conduite de la fabrication. — La conduite de la fabrication consiste surtout à observer les chambres plusieurs fois par jour, en portant principalement son attention sur leur température, le degré et la nature de l'acide condensé et sur la composition des gaz à leur entrée et à leur sortie.

Ordinairement, on ne détermine dans les gaz entrants que la teneur en SO^2 , à l'aide de la solution d'iode, d'après REICH. F. FISCHER a analysé à plusieurs reprises, en 1876, les gaz résultant du grillage de pyrites en poudre fine dans des fours à tablettes (p. 534). Pour déterminer la teneur en vapeur d'acide sulfurique et en acide sulfureux, il versa dans son appareil pour l'analyse des gaz des foyers (voy. p. 67), au lieu d'eau, de l'huile de pétrole; il fit ensuite passer aussi rapidement que possible dans le tube à potasse l'échantillon de gaz aspiré à l'aide d'un tube en porcelaine et préalablement mesuré, puis, après dissolution des acides, dans le pyrogallate, afin de doser l'oxygène. Dans un échantillon aspiré en même temps l'acide sulfureux fut déterminé par la méthode de REICH.

Une série d'expériences ainsi exécutées le 19 juillet 1876 dans la fabrique d'acide sulfurique de MEYER et RIEMANN, à Hanovre, a donné les résultats suivants :

LIEU DE LA PRISE D'ESSAI	SO ²	ACIDES	OXYGÈNE
	DOSÉ PAR L'IODE	EN TOTALITÉ	
Deuxième tablette à partir du bas.	0,96	1,4	18,4
Quatrième — —	1,52	2,2	16,6
Sixième — —	3,81	4,6	12,5
Canal collecteur.....	7,53	6	7,5

Les gaz sortant du Gay-Lussac contenaient, par exemple, 0,4 p. 100 de gaz acides et 4,4 p. 100 d'oxygène.

On ne prétend pas avec ce procédé volumétrique arriver à une grande exactitude, la teneur réelle en acide sulfurique sera plutôt un peu plus grande (voy. p. 535), mais on a l'avantage de pouvoir connaître dans l'espace de 4 à 5 minutes *approximativement* la quantité totale des acides et l'oxygène à environ 0,2 p. 100 près.

Dans la grande chambre, le thermomètre placé à peu près à 1,50 m. au-dessus du fond, doit marquer 50 à 70°. Si les chambres sont trop chaudes, on prend moins de salpêtre (ou d'acide azotique), si elles sont trop froides, on ajoute plus de salpêtre. La *consommation de salpêtre* pour 100 kg. de soufre s'élève généralement à 2 et 3 kg. NaAzO₃. Si la vapeur d'eau est en excès, il se forme un acide trop étendu, qui absorbe de l'acide azotique et de l'acide azoteux, et alors qui attaque le plomb et absorbe même de l'acide sulfureux. Si, au contraire, il manque de vapeur d'eau, il se forme un acide trop concentré, qui absorbe de l'acide azoteux, ce qui donne lieu à la formation des cristaux des chambres de plomb. La force de l'acide produit doit varier de 50 (= 1,53) à 52° Baumé.

En Allemagne, d'après les prescriptions légales du 1^{er} juillet 1898, les gaz sortant des chambres ne doivent pas contenir par m³ plus de 5 gr. SO², lorsque l'acide sulfureux est produit au moyen de pyrite, et 8 gr. SO³ lorsqu'on emploie la blende. Pour le dosage, on fera passer les gaz acides à travers une lessive de soude caustique et après avoir titré l'acidité totale (SO², SO³ et gaz nitreux) on indiquera la teneur calculée en SO³.

Formation de l'acide sulfurique. — D'après les expériences de LUNGE et NAEF, la marche des chambres étant normale, la teneur en acide sulfureux diminue très rapidement depuis l'entrée jusqu'au milieu de la première chambre, elle tombe de 7 à 4,7 ou 4,9 p. 100 environ; par conséquent, ici il s'est déjà transformé en acide sulfurique environ 70 p. 100 de l'acide sulfureux, comme l'avaient aussi trouvé les observateurs précédents et ce qui s'accorde très bien avec la théorie de HURTER. Du milieu à l'extrémité de la première chambre, SO² diminue très peu, 4 p. 100 seulement de la quantité initiale étant transformés en acide sulfurique. Lorsque les gaz arrivent dans la deuxième chambre, la transformation éprouve une augmentation subite; dans le milieu de cette chambre, il n'y a plus que 0,2 à 0,4 p. 100 d'acide sulfureux, de sorte que dans ce trajet 20 p. 100 de ce dernier sont convertis en acide sulfurique. Jusqu'à la fin du système, les gaz étant très dilués, l'oxydation marche très lentement et, pour qu'elle atteigne la limite pratique possible (elle ne sera jamais absolument complète), la chambre doit avoir une capacité encore assez grande. Lorsqu'il n'entre pas assez de vapeurs nitreuses, l'acide sulfureux

diminue moins rapidement et il se forme plus d'acide sulfurique dans les deuxième et troisième chambres. Il résulte de ce qui précède que la *formation de l'acide sulfurique* dans la première chambre a lieu d'abord avec une grande énergie, mais que dans sa partie postérieure elle est déjà très ralentie et que la réaction à l'entrée de la deuxième devient de nouveau plus vive. Le passage répété à travers des tubes de communication et le mélange qui en résulte semblent avantageux. Dans l'atmosphère de la dernière chambre, on n'a jamais trouvé en marche normale que Az^2O^3 (1).

REYER (1891) a étudié un système composé de deux chambres de grandes dimensions, suivies d'une troisième chambre plus petite (fig. 390). Les deux grandes chambres avaient ensemble 2004 m³ de capacité (chaque chambre avait : 21,5 m. de longueur, 7,2 m. de largeur, 4,5 m. de hauteur); le système comprenait en outre une tour de GLOVER et une tour de GAY-LUSSAC. La consommation de pyrites par vingt-quatre heures s'élevait à 3000 kg. avec 55 kg. de salpêtre, c'est-à-dire : pour 1 m³ de capacité = 1,5 kg de pyrites, pour 100 de soufre = 4 de salpêtre. En

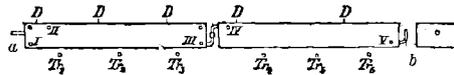


Fig. 390. — Système de chambres de plomb d'après Retter. — a, tuyau venant du Glover; b, tuyau conduisant au Gay-Lussac.

dix points désignés sur la figure, on prit en même temps des échantillons de gaz : 1 dans la tour de GLOVER; 2 sous la paroi antérieure de la chambre 1 à 1 m. au-dessus du fond; 3 sur la couverture de la même chambre; 4 à 4,5 m. de la paroi antérieure sur la couverture; 5 et 6 sur la paroi de l'extrémité de la chambre 1 en haut et en bas; 7 dans le tube de communication; 8 sur la paroi antérieure de la deuxième chambre en haut; 9 sur la paroi de l'extrémité de la deuxième chambre en bas; 10 dans le tube de sortie derrière le Gay-Lussac (p. 547). Les échantillons d'acide marquaient :

	Tr ₁	Tr ₂	Tr ₃	Tr ₄	Tr ₅	Tr ₆
Degrés Baumé.....	50	50	49	48	48	48

(Voyez, pour l'analyse des gaz et les températures, les tableaux de la page 558.)

Cette action favorable du mélange continuuel des gaz a été le point de départ des nombreux procédés qui ont été proposés pour *diminuer la capacité des chambres de plomb* et même pour les supprimer tout à fait.

Pour *hâter la formation de l'acide sulfurique*, MEYER (1899) recommande un certain nombre de chambres de plomb rondes, dans lesquelles le tuyau d'introduction des gaz est adapté sur la paroi latérale, suivant la direction de la tangente, le tuyau de sortie partant du milieu de la paroi formant la couverture de la chambre

1. LUNGE a montré qu'à l'état sec il se forme surtout ou seulement Az^2O^4 aux dépens du bioxyde d'azote et de l'oxygène en excès. Si le bioxyde d'azote est en excès, il se produit aussi, outre Az^2O^4 , beaucoup de Az^2O^3 , tous les deux à l'état gazeux. En présence d'eau, le bioxyde d'azote se transforme tout entier en acide azotique avec l'oxygène en excès. Si du bioxyde d'azote et de l'oxygène se trouvent en présence d'acide sulfurique concentré, il ne se produit, même avec un très grand excès d'oxygène, ni Az^2O^4 , ni $HAzO^3$, mais la réaction a lieu suivant l'équation : $2SO^2H^2 + 2AzO + O = 2SO^2(OH)(OAzO) + H^2O$. Les *cristaux des chambres de plomb*, $SO^2.AzO^2.OH$, se forment lorsque l'eau manque dans les chambres.

(fig. 391). Grâce à cette disposition, les gaz prennent un vif mouvement spirali-forme. Ce dispositif devrait donner de bons résultats. WALTER et BOING (1894) ont proposé de construire dans les chambres des cloisons intermédiaires, ce qui ne semble pas devoir être adopté.

BURGMEISTER (1897) a recommandé de placer dans les premières chambres un

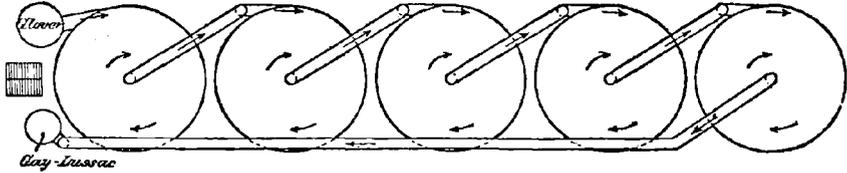


Fig. 391. — Système de chambres de plomb rondes, d'après Meyer; plan.

grand nombre de tubes verticaux de 40 à 50 cm. de diamètre, et s'ouvrant au-dessous du fond et au-dessus de la couverture, afin de produire un courant d'air réfrigérant et d'offrir aux gaz des surfaces de choc et de condensation.

Analyse des gaz.

Acide sulfurique nitreux du Glover : 100 parties en poids = 1,0 part. Az^2O^3
= 2,3 part. $NaAzO^3$.

Acide sulfurique nitreux du Gay-Lussac : 100 parties en poids = 1,0 part. Az^2O^3
= 2,3 part. $NaAzO^3$.

	GLOVER	PREMIÈRE CHAMBRE					TUBE DE COMMUNICATION	DEUXIÈME CHAMBRE		TUBE ABDUCTEUR
		I		II	III			IV	V	
		En bas	En haut	En haut	En bas	En haut		En haut	En bas	
SO^2 ...	7,106	1,931	1,998	1,642	0,765	0,700	0,809	0,013	0,008	0,007
Az^2O^3 .	0,088	0,081	0,090	0,078	0,091	0,091	0,112	0,147	0,166	0,007
AzO ...	0,050	0,040	0,039	0,039	0,020	0,020	0,038	0,045	0,045	0,034
O.....	9,510	8,000	7,832	7,331	7,200	7,200	6,801	6,800	6,654	6,624
Az....	83,236	89,948	90,011	90,710	91,924	91,989	92,240	92,995	93,127	92,328

Températures.

(3 000 kg. de pyrites, 60 kg. de salpêtre. Glover : Acide sulfurique nitreux et acide des chambres.)

	GLOVER	I		II	III		TUBE DE COMMUNICATION	IV	V	AIR EXTÉRIEUR	
		En bas	En haut	En haut	En bas	En haut		En haut	En bas		
Température minima....	135	74	82	81	68	66	67	56	42	20	
— maxima....	142	82	89	88	76	77	74	53	40	20	
Excès sur l'air extérieur.	{	Maximum.	115	54	62	61	48	46	47	36	22
		Minimum.	122	62	69	68	56	57	54	33	20

PRATT (1897) a recommandé des dispositifs particuliers jouant le rôle de mélangeurs.

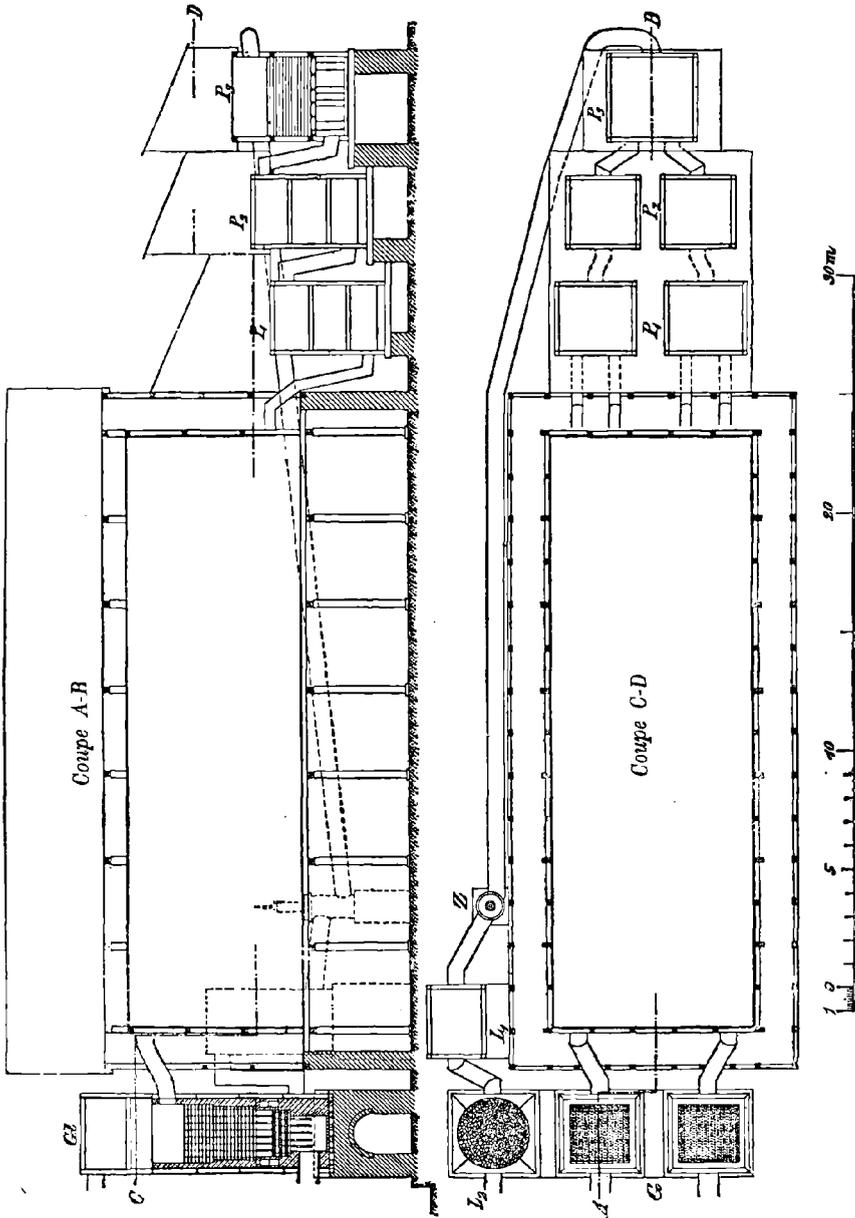


Fig. 392 et 393. — Système de chambres de plomb avec tour à plaques. — *Gl.* tour de Glover; *G.* tour de Glover, vue supérieure après enlèvement de la couverture en plomb; *L.* tour à plaques, avec 18 couches de 12 plaques; *L₁*, tour de Gay-Lussac; *L₂*, régulateur du tirage; *P.* tour de production avec plaques de Lunge-Rohrman.

Thyss a employé des tours garnies de plaques perforées; mais les plaques étaient rapidement détruites.

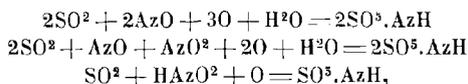
La tour à plaques donne de bons résultats (voy. p. 549); Lunge la recommande

avec de toutes petites chambres de plomb, et même comme seul appareil de fabrication derrière une seule chambre de plomb de petites dimensions, dans laquelle on ne laisse se produire que la première réaction la plus vive. La section de la tour, placée comme *tour de production* entre deux chambres de plomb ou à leur suite, doit être suffisamment grande, mais jamais plus de 2 fois à 2 fois et demie celle du tube adducteur. On obtient alors de bons résultats.

Dans un système de chambres de plomb avec tours à plaques à la suite (pour 11 000 tonnes de monohydrate), il faut en tête du système une chambre de plomb haute de 7,25 m., large de 8,40 m. et longue de 25 m., c'est-à-dire d'une capacité de 1522,5 m³ (fig. 392 et 393). A Britonferry, le rendement de la première chambre du système, par exemple, s'élevait à 4,83 kg. H²SO⁴ par vingt-quatre heures et par m³ (moyenne d'une mensuration de trente jours). Si on admet ici comme rendement moyen seulement 4,25 kg. H²SO⁴, on obtient 6470 kg. H²SO⁴. Viennent ensuite les deux tours de production 1 *a* et 1 *b*, avec chacune 12 couches de 20 plaques = 480 plaques donnant chacune 5 kg. H²SO⁴ = 2400 kg. H²SO⁴; en outre, deux tours de production *b*₁ et *b*₂ avec chacune 12 couches de 10 plaques = 684 plaques produisant chacune 3,5 kg. H²SO⁴ = 1344 kg. H²SO⁴; enfin, une tour de production avec 12 couches de 25 plaques = 300 plaques, donnant chacune 2 kg. H²SO⁴ = 600 kg., soit en tout 10814 kg. H²SO⁴. On a, par conséquent, un rendement normal de 10814 kg. H²SO⁴. Si maintenant on admet que le rendement normal d'un système de chambres de plomb ordinaire soit égal à 3 kg. d'acide à 60° = 2,34 kg. H²SO⁴, un pareil système devrait avoir une capacité de 4600 à 4700 m³ pour un rendement égal au système de tours à plaques dont il vient d'être question.

BARBIER (1893) a proposé, pour préparer l'acide sulfurique, à la *place des grandes chambres de plomb*, un certain nombre de tours, garnies de briques ou autres matériaux analogues. D'après STAUB (1896), les gaz venant des fours à pyrites, mélangés avec de l'air, sont introduits inférieurement dans des espaces complètement remplis de corps de contact inattaquables par les acides, pendant que supérieurement on fait tomber sous forme de pluie de l'acide sulfurique contenant de l'acide azotique, de l'acide sulfurique et de l'eau. Ces procédés n'ont point été adoptés.

La formation de l'acide sulfurique dans la chambre de plomb repose essentiellement, d'après G. LUNGE, sur la production d'un acide intermédiaire, l'acide nitrosylsulfurique (SO².OH.OAzO) :



qui, au contact de l'eau, se décompose immédiatement en acide sulfurique et trioxyde d'azote :



et le trioxyde d'azote se décompose à son tour



qui agissent de nouveau sur l'acide sulfureux.

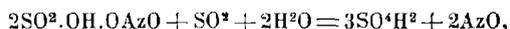
LUNGE considère les réactions qui concourent à la formation de l'acide sulfurique dans les chambres, non pas comme une série de *réductions* et d'*oxydations* alternatives d'oxydes de l'azote, mais comme une *condensation* de l'acide azoteux, ou aussi du bioxyde d'azote, avec l'acide sulfureux et l'oxygène produisant l'acide nitrosylsulfurique et un *dédoublément* de l'acide azoteux de ce dernier par l'action de l'eau.

Comme on le sait, dans certaines circonstances il se forme du *protoxyde d'azote* comme produit de la réaction de l'acide sulfureux sur l'acide azoteux. A cette réaction, on attribue généralement la perte *chimique* en salpêtre dans la fabrication de l'acide sulfurique, par opposition aux pertes *mécaniques* résultant de l'absorption incomplète dans le Gay-Lussac, de la présence d'azote dans l'acide des chambres, etc. On ne peut pas contester théoriquement que dans des circonstances très favorables la réduction du bioxyde d'azote puisse aller même jusqu'à l'azote, mais dans la pratique cela est tout à fait hypothétique. R. WEBER d'abord, puis LUNGE (1881) ont démontré avec certitude que la réduction du bioxyde d'azote par l'acide sulfureux en Az^2O n'a lieu qu'en présence d'eau ou d'un acide sulfurique étendu, comme celui qui existe dans la chambre de plomb. Par conséquent, AzO ne peut se former dans celle-ci que dans les points où il y a un excès d'eau, mais il n'y en a que très peu où il en soit ainsi, et avec un bon travail la perte chimique en salpêtre est très faible, elle est probablement inférieure à 1/2 partie de salpêtre pour 100 de soufre.

Dans la pratique une autre réaction normale, la formation d'*acide hypoazotique* dans la dernière partie du système des chambres, est fréquemment la cause de pertes en salpêtre beaucoup plus grandes. On voit alors apparaître de l'acide azotique dans l'acide du fond de la dernière chambre, mais non, ou seulement très rarement, dans l'acide sulfurique nitreux du Gay-Lussac, parce qu'ici il est réduit par le coke, peut-être aussi avec le concours des dernières traces d'acide sulfureux. Dans la pratique, on a aussi vu en pareilles circonstances des vapeurs inabsorbées se dégager du Gay-Lussac. LUNGE (1884) a montré que la formation de AzO^2 est tout à fait indépendante de la quantité de l'oxygène présent, et qu'elle a lieu aussi bien lorsque la teneur en oxygène est normalement faible, que lorsqu'elle est grande normalement et anormalement. Son apparition n'est occasionnée que par l'emploi d'une quantité de salpêtre anormalement grande. Alors les réactions qui donnent naissance à l'acide sulfurique sont terminées, bien avant que les gaz aient abandonné les chambres; dans la dernière partie du système, il n'y a pas de nuage d'acide sulfurique et en outre il ne s'y trouve plus d'acide sulfureux en quantité notable. Les conditions du processus normal développées précédemment font donc maintenant défaut. L'acide azoteux, qui maintenant ne rencontre plus de substances avec lesquelles il puisse former des combinaisons stables, se dissocie peu à peu dans le grand excès d'air et s'y oxyde partiellement en se transformant en AzO^2 . Ce dernier entre en réaction avec l'acide du fond de la chambre et donne avec lui des molécules égales d'acide nitrosylsulfurique et d'acide azotique. Une autre partie de AzO^2 passe naturellement avec les autres gaz dans la tour de Gay-Lussac, et on croyait autrefois qu'elle n'y était pas absorbée par l'acide sulfurique. Il a été prouvé que cette opinion était tout à fait erronée; mais il est facile de comprendre que la tour à coke suffisant pour l'ordinaire ne suffit pas dans ces circonstances, parce que

maintenant il y a là un *excès* de gaz nitreux, duquel il n'est pas tenu compte; c'est pourquoi un peu de bioxyde d'azote se dégage dans l'air. Telle serait par conséquent la marche anormale des chambres avec un excès de gaz nitreux.

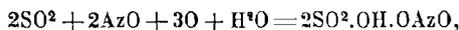
La marche des chambres est beaucoup plus défavorable avec une quantité *insuffisante* de salpêtre, que ce soit que de prime abord on en ait employé trop peu, ou que, par suite d'une insuffisance de grandeur du Gay-Lussac, la régénération de l'acide azoteux se fasse d'une manière incomplète. Alors, la formation de l'acide sulfurique dans la partie postérieure du système s'arrêtera également, non comme dans le cas précédent, parce que l'acide sulfureux serait déjà épuisé, mais parce qu'il y en a encore une trop grande quantité. Il doit donc en ce point se produire une dénitrification *anormale* de l'acide nitrosylsulfurique, d'après l'équation :



et il se forme beaucoup de bioxyde d'azote, ce qui fait que l'atmosphère des chambres perd sa couleur rouge jaune partiellement ou complètement dans les cas tout à fait fâcheux. Dans tous les cas, la température s'abaisse beaucoup au-dessous de la température normale pour un système de chambres, c'est-à-dire favorable pour les réactions qui donnent naissance à l'acide sulfurique; c'est pourquoi, malgré la présence de beaucoup d'oxygène, la combinaison du bioxyde d'azote et de l'acide sulfureux ne se fera que lentement. C'est aussi pour cela que, souvent, il y aura encore de l'eau en excès dans l'air de la chambre, et alors il n'y a même plus de raison pour que le bioxyde d'azote ne forme pas, avec l'oxygène et l'eau, de l'acide azotique qui, la température étant ici beaucoup plus basse et l'acide sulfureux en quantité beaucoup moindre que dans la partie antérieure du système des chambres, se mélange en partie non réduit avec l'acide de la cuvette et rend ainsi l'atmosphère des chambres encore plus pauvre. Malgré cela, l'acide de la cuvette n'est pas *nitreux* dans le sens des fabricants, c'est-à-dire qu'avec l'eau chaude il ne dégage pas de vapeurs rouges, parce qu'il manque d'acide nitrosylsulfurique. De même, comme maintenant l'acide sulfurique prédomine et que dans l'air de la chambre il n'y a presque pas du tout d'acide sulfurique, mais seulement de l'eau, la formation du protoxyde d'azote devra être très active. Cela indique naturellement une perte complète du salpêtre; l'acide azotique contenu dans l'acide de la cuvette est aussi perdu, si l'on n'emploie pas directement l'acide, et il en est de même pour le bioxyde d'azote, qui arrive inaltéré dans la tour de Gay-Lussac. Il est vrai qu'ici le bioxyde d'azote rencontre toujours de l'oxygène, et la quantité de ce dernier est non seulement relativement plus faible qu'ailleurs, mais l'acide sulfureux encore en excès agit ici dans un point tout à fait anormal, comme dénitrifiant, et peut même encore détruire l'acide nitrosylsulfurique déjà existant. Le bioxyde d'azote qui se dégage de la tour forme en arrivant dans l'air des vapeurs rouges, tandis que la *lanterne* de la tour est blanche, comme on peut l'observer souvent. Toutes ces circonstances réunies conduisent non seulement à une grande perte en acide sulfureux, par conséquent à un mauvais rendement en acide sulfurique, mais encore à une grande perte de salpêtre et augmentent l'appauvrissement progressif des chambres en leur capital d'éléments oxygénés. C'est pourquoi, ce qui était déjà connu et a été confirmé encore plus récemment (1884) par ESCHHELLMANN, lorsqu'on a trop épargné le salpêtre et qu'est apparu dans les chambres de plomb la *maladie* dont il a été

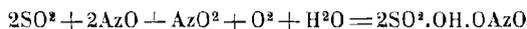
question plus haut, il faut ajouter plusieurs fois la quantité de salpêtre *épargné* pour revenir à un état normal.

Ce qu'il y a d'essentiel pour ces réactions c'est qu'elles s'arrêtent à la *fin du système des chambres*. Cela explique pourquoi le bioxyde d'azote n'entre pas dans la réaction :



bien que, même avec une mauvaise marche des chambres, il y ait presque toujours une quantité suffisante d'oxygène pour transformer l'acide sulfureux en H^2SO^4 . Mais, en premier lieu, la température est ici déjà trop basse, probablement beaucoup au-dessous de celle qui convient le mieux, parce que la réaction principale s'accomplit précisément dans le point le plus chaud du système; en second lieu, il n'y a plus un temps suffisant pour que les molécules d'oxygène disséminées maintenant dans une grande quantité d'azote puissent se rencontrer en quantité suffisante avec les autres substances; longtemps avant que l'oxygène soit tout à fait épuisé, le mélange gazeux arrive à l'extrémité du système, et là se dégagent dans l'air extérieur du bioxyde d'azote, du bioxyde de soufre et de l'oxygène, tous disséminés dans un grand excès d'azote, et par suite non combinés.

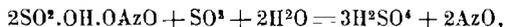
Dans la pratique de la fabrication de l'acide sulfurique, ce qu'il y a de certain, et rien n'est prouvé d'une manière plus positive, c'est que le processus qui donne naissance à l'acide ne marche régulièrement qu'avec un grand excès d'oxygène et d'acide azoteux (ce dernier est en grande partie récupéré dans le Gay-Lussac); avec un faible excès, de l'acide sulfureux passe toujours dans l'air. Même avec un très grand excès d'oxygène, une oxydation de l'acide sulfureux absolument complète n'est pas possible, et il semble qu'on est arrivé à la limite pratiquement la meilleure, lorsque les gaz à leur sortie contiennent encore 0,5 p. 100 de l'acide sulfureux qu'ils renfermaient primitivement. Nous avons affaire ici à une de ces réactions inverses, dont la marche n'est dirigée dans un sens déterminé que par certaines conditions extérieures, notamment par l'action de la masse d'un des éléments, mais qui malgré cela ne peut pas être rendue absolument complète. En présence d'un excès d'oxygène et d'acide azoteux, les réactions de condensation prédominent :



et



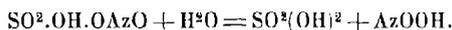
avec un excès d'acide sulfureux c'est au contraire la réaction dénitrante qui prédomine :



réaction dans laquelle les cristaux des chambres de plomb sont dédoublés par l'acide sulfureux en H^2SO^4 et AzO . A la fin du système, le bioxyde d'azote ne peut plus entrer en réaction et il se dégage au dehors sans être utilisé, parce que le Gay-Lussac ne peut pas le retenir. Avec un excès d'acide sulfurique, il se produit la réaction



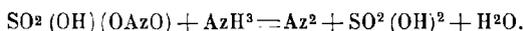
tandis qu'avec un excès d'eau c'est la réaction suivante qui a lieu :



Par conséquent, un excès relativement grand d'oxygène et d'acide azoteux est nécessaire aux réactions des chambres de plomb.

Purification de l'acide des chambres. — L'acide sulfurique retiré de la grande chambre a en moyenne un poids spécifique de 1,53 (= 50° Baumé ou 104° Twaddle). Cet acide est immédiatement employé, par exemple, pour la désagrégation des phosphates dans la fabrique d'engrais, pour la fabrication du sulfate de soude, pour la préparation du sulfate de protoxyde de fer, etc. ; ou bien, s'il doit être livré au commerce, on lui donne par évaporation un degré de concentration plus élevé (= 1,84 de densité = 66° B. = 168° Tw.).

Mais avant de concentrer l'acide des chambres on lui enlève généralement certains corps étrangers qui s'y sont mélangés pendant la fabrication. Outre de petites quantités de plomb, de cuivre, de fer, de chaux et d'alumine, l'acide sulfurique renferme aussi, suivant les circonstances, du sélénium et du thallium, et surtout des composés oxygénés de l'azote et de l'arsenic. D'après G. LUNGE, l'impureté ordinaire de l'acide sulfurique brut est l'acide nitrosylsulfurique ; le sulfate d'ammonium ne s'y rencontre que parce que lors de l'évaporation on détruit cette combinaison, afin de ménager la chaudière en platine, en ajoutant de l'ammoniaque, d'après l'équation :



La teneur en *arsenic* de l'acide sulfurique préparé avec le soufre brut est généralement faible, mais elle est beaucoup plus grande dans l'acide de pyrite et de blende. L'arsenic se précipite en majeure partie dans l'acide des tours et de la première chambre. Lorsqu'on traite des pyrites espagnoles, l'arsenic se répartit dans les chambres, par exemple, de la manière suivante, d'après STAHL (1893) :

I ^{re} chambre.....	0,16	p. 100 d'acide arsénieux
II ^e —	0,01	— —
III ^e —	0,007	— —
Dernière chambre.....	traces.	

Avec des pyrites de la Nouvelle-Angleterre ou de la Virginie, on ne peut plus trouver d'arsenic dans la deuxième chambre, bien que la première soit petite. L'acide de la première chambre renferme 0,005 p. 100 d'arsenic, l'acide moyen de toutes les chambres contient 0,002 As, rapporté à l'acide à 66 degrés. — Pour la plupart des usages de l'acide sulfurique (surtout l'industrie des phosphates et du pétrole qui consomment ensemble les quatre cinquièmes environ de tout l'acide produit), l'arsenic, même en proportions aussi grandes que celles qui s'accumulent dans l'acide des tours lors du traitement de pyrites espagnoles, ne présente aucun inconvénient.

Pour éliminer l'arsenic de l'acide sulfurique, on emploie le *gaz hydrogène sulfuré*. Dans les fabriques d'acide sulfurique de Chessy, près Lyon, et dans d'autres localités, on se sert, pour éliminer l'arsenic, du *sulfure de baryum*, que l'on ajoute à l'acide à purifier dans la proportion de 0,2 à 0,3 p. 100. Les *hyposulfites de sodium et de baryum* ont aussi été proposés pour éliminer l'acide arsénieux de l'acide sulfurique. Le sulfure d'arsenic précipité est traité pour orpiment.

Concentration de l'acide sulfurique. — Lorsqu'on chauffe l'acide des chambres, il commence à bouillir à 130-135°, mais la température d'ébullition s'élève

continuellement, jusqu'à ce qu'enfin elle ait atteint un point fixe à 338°. Ce dernier acide est maintenant celui que l'on obtient toujours en concentrant par ébullition l'acide des chambres. C'est un acide à 98 pour 100 H²SO⁴, qui par évaporation à la pression atmosphérique ordinaire n'abandonne plus d'eau.

On concentre l'acide des chambres en le chauffant dans des chaudières en plomb ouvertes jusqu'à 60-62° B. (= 130-146° Tw. = 1,70 de densité), puis dans des vases en platine ou en verre jusqu'à 66° (= 168° Tw. = 1,84 de densité).

Concentration dans des chaudières en plomb. — L'acide sulfurique (acide des chambres) chauffé dans des vases en plomb n'attaque ce métal que lorsque la concentration a dépassé 63° B., d'où il résulte que la concentration de l'acide des chambres dans des vases en plomb ne peut être poussée que jusqu'à 60-62° B. Souvent plusieurs chaudières, de 40 à 50 cm. de profondeur, sont disposées en gradins à 3 à 7 cm. l'une au-dessus de l'autre. Au-dessus du mur de séparation des chaudières, on suspend de petits siphons dont les branches se terminent par de petits vases cylindriques en plomb. Lorsqu'on les fait descendre dans le liquide, l'acide sulfurique passe de la chaudière supérieure dans celle qui vient immédiatement après et se trouve à un niveau plus bas. Le degré de l'acide augmente peu à peu dans les différentes chaudières. S'il y en a quatre, par exemple :

Le degré atteint environ	53 à 54° B.	dans la chaudière supérieure;
—	—	55 à 56 B. dans la suivante;
—	—	57 à 58 B. dans la troisième;
—	—	58 à 60 B. dans la quatrième.

De la dernière chaudière en plomb, l'acide sulfurique passe dans les vases à concentration en platine ou en verre, pour y être porté à 66° B. Afin que les chaudières en plomb ne fondent pas, on les fait reposer sur des plaques en fonte.

L'appareil à évaporer est quelquefois disposé de façon que la flamme du foyer passe au-dessus de l'acide, qui se trouve dans la chaudière établie dans la sole d'un four à réverbère. La flamme entraîne toujours quelques particules de cendre ou de charbon, qui tombent dans l'acide et colorent celui-ci en brun; mais cela ne présente aucun inconvénient lorsque l'acide sulfurique doit servir, par exemple, à la fabrication de la soude.

Pour concentrer l'acide sulfurique par *chauffage au moyen de la vapeur d'eau*, on l'évapore quelquefois dans des caisses en bois doublées de plomb, qui ont 4 m. en longueur et en largeur. Sur le fond de chaque caisse se trouvent deux serpentins ayant chacun 45 m. de développement et formés de tuyaux en plomb de 3 cm. de diamètre intérieur et de 7 mm. d'épaisseur; on fait arriver de la vapeur dans ces serpentins pendant que la caisse est pleine d'acide sulfurique. Afin de faciliter l'écoulement de l'eau de condensation des tubes, le fond a la forme d'une pyramide tronquée et le vase offre une hauteur de 60 cm. au milieu et de 30 cm. sur les côtés. Les deux extrémités de chacun des tubes sont en communication avec la chaudière à vapeur et peuvent être fermées au moyen de robinets. La chaudière à vapeur se trouve un peu plus basse que les caisses à concentration, qui reçoivent leur vapeur par un tuyau partant du dôme de la chaudière. Les tubes par lesquels sort la vapeur des caisses de concentration inclinent vers la partie inférieure de la chaudière, de façon à permettre à l'eau de condensation de retourner dans celle-ci.

La caisse à concentration est remplie avec de l'acide des chambres, d'une densité de 1,5, et chauffée à la vapeur jusqu'à ce que la densité de l'acide se soit élevée à 1,7. Tout le contenu de la caisse est ensuite vidé dans un réservoir en bois doublé de plomb. Dans ce réservoir se trouve un serpentín que doit traverser l'acide des chambres en se rendant vers les caisses à concentration; ces dernières sont ainsi toujours alimentées avec un acide dont la température est préalablement élevée par le liquide concentré chaud. La tension de la vapeur dans la chaudière est de 4 atmosphères, et, dans un appareil de la grandeur indiquée, on obtient en vingt-quatre heures 5000 kg. d'acide d'une densité de 1,7. La consommation de houille s'élève à 9 kg. par 100 kg. d'acide sulfurique concentré; celle du plomb à 200 gr. par tonne d'acide. On n'a besoin d'ajouter de l'eau dans la chaudière que lorsqu'il se perd de la vapeur par les joints. Il est convenable de placer sur les caisses à concentration une couverture en plomb, afin d'éviter que les ouvriers soient atteints par l'acide chaud qui pourrait être projeté, si les tubes à vapeur venaient à éclater.

DELPLACE a observé, dans la fabrique de Stolberg, que les tubes à vapeur en plomb sont surtout attaqués aux points où ils plongent dans l'acide sulfurique. La poussière qui, avec le temps, s'amasse, bien que, en petite quantité, sur les tubes, élève par attraction capillaire l'acide sulfurique de quelques centimètres au-dessus du niveau du liquide de la chaudière; cet acide est très rapidement concentré par la vapeur et corrode alors le plomb très fortement. Depuis que dans le point où le tube à vapeur plonge dans l'acide on soude une cloche de plomb ouverte inférieurement et d'un diamètre un peu plus grand que celui du tube à vapeur, l'inconvénient qui vient d'être mentionné n'existe plus. La surface extérieure de la cloche est bien encore recouverte d'une couche de poussière humide, mais qui n'est plus chauffée par la vapeur. Par suite de la basse température à laquelle s'effectue l'opération, il ne se volatilise pas du tout d'acide sulfurique et la méthode procure une grande économie de charbon et de main-d'œuvre.

D'après WOLTERS (1894), on ajoute, lorsqu'on chauffe et concentre l'acide sulfurique dans des vases en plomb, du sulfate de plomb et, au moyen d'un dispositif d'agitation convenablement établi, on le maintient en suspension dans le liquide. L'état de saturation continue par le sulfate de plomb dans l'acide est ainsi maintenu et protège le plomb des vases contre l'attaque par l'acide sulfurique. La vapeur produite est aspirée dans des condensateurs en plomb et y est condensée. Le sulfate de plomb dissous à chaud par l'acide se sépare pour ainsi dire complètement par le refroidissement et est retourné dans les chaudières de concentration.

Les gaz chauds des *fours à pyrites* sont aussi fréquemment employés pour l'évaporation de l'acide sulfurique. Dans ce cas, on établit des chaudières en plomb au-dessus ou derrière les fours. Les chaudières établies sur les fours ont l'inconvénient, lorsqu'elles ne sont pas étanches, de laisser suinter de l'acide, qui détériore les fours. Il est plus avantageux de placer les chaudières derrière les fours et en même temps de construire un deuxième canal, qui mette le four en communication avec la chambre, de façon à ce que, dans le cas où il devient nécessaire de réparer la chaudière, on puisse continuer sans obstacle la fabrication de l'acide sulfurique.

Il a déjà été question (p. 549) de la concentration de l'acide des chambres par l'acide sulfureux chaud dans la tour de GLOVER.

L'acide à 60° B. contenu dans les chaudières (*acide des chaudières*) est suffisam-

ment concentré pour la plupart des usages. Si l'on a besoin d'un acide plus fort, il faut pousser sa concentration jusqu'à 66°B. (1,847 de densité)¹.

Concentration dans des appareils en verre. — La concentration de l'acide sulfurique dans des vases en verre est très répandue : l'achat et l'entretien de ces vases coûtent à peine la moitié de l'intérêt annuel du capital représenté par un appareil en platine. On emploie dans ce but des cornues en verre de la forme ordinaire, qui sont placées dans un fourneau de galère. La concentration dans des cornues en verre, telle qu'elle était installée à Mühlheim, revenait à un prix trop élevé. Le procédé est beaucoup plus avantageux si l'on fait passer l'acide à travers plusieurs cornues en verre communiquant ensemble, de façon que la concentration soit continue.

LEVINSTEIN (1894) recommande des vases en verre à bords aplatis de chaque côté.

L'évidement A (fig. 394) qui se trouve à l'extrémité supé-

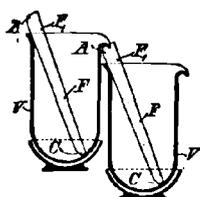


Fig. 394. — Appareil de Levinstein pour la concentration de l'acide sulfurique.

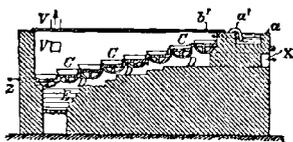


Fig. 395. — Dispositif de Négrier pour la concentration de l'acide sulfurique dans des capsules en porcelaine; coupe verticale.

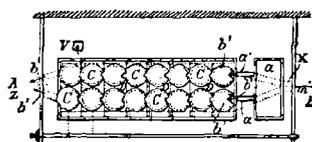


Fig. 396. — Dispositif pour la concentration de l'acide sulfurique dans des capsules en porcelaine; plan.

rieure E_1 du tube conique F empêche le tube de changer de position, ce dernier s'adaptant au bec du vase à concentration V immédiatement supérieur, lequel se déverse dans le vase inférieur au moyen du tube F. Afin d'éviter leur obstruction par des précipités, il est convenable de couper en biseau l'extrémité inférieure de ces tubes.

NÉGRIER (1892) concentre dans des *capsules en porcelaine*. Du réservoir a (fig. 395 et 396), l'acide coule par les siphons a' dans les capsules à concentration C. Celles-ci sont rangées par paires, de façon que chaque suivante se trouve plus bas que celle qui la précède. Elles sont en porcelaine et sont placées dans des capsules en fer sur du carton d'amiante et entourées de sable. Le foyer est établi en E, de sorte que l'acide le plus concentré reçoit aussi le plus de chaleur. L'acide sort du four en Z, les gaz de la combustion en X. Les vapeurs du four s'échappent par V. Le procédé donnerait de bons résultats.

Appareil de O. Guttmann. — L'appareil de GUTTMANN (1899), représenté par les figures 397 à 401, se compose de quatre colonnes en fonte a_1, a_2, a_3 et a_4 , de section convenablement choisie, qui sont fixées inférieurement à un anneau en fonte

1. Nous ferons remarquer à ce sujet que les aréomètres de BAUMÉ en usage dans un grand nombre de fabriques d'acide sulfurique sont construits empiriquement et ne sont pas d'accord avec les instruments construits rationnellement. Pour établir l'échelle, on marque 66° au point où l'instrument s'enfonce dans l'acide sulfurique ordinaire et on divise en 66 parties l'intervalle entre ce point et celui où l'aréomètre plonge dans l'eau, puis on prolonge la graduation au-dessus de 66°. Plusieurs acides sulfuriques qui marquaient 66° B. à l'aréomètre empirique offraient un poids spécifique de 1,80 à 1,81; ils n'avaient par conséquent qu'une force de 64° à 65°. L'acide sulfurique livré par quelques fabriques comme acide à 67° B. a une densité de 1,842 et ne correspond par conséquent qu'à un acide à 65°,7 B.

b et supérieurement à l'autre anneau *c*. Le tout repose sur un massif en briques *d*. Les colonnes a_1 et a_2 ont des gonds e_1 , sur lesquels tournent des portes en fonte f_1 , avec plaques *g*, qui y sont fixées ou sont venues de fonte avec elles. Sur ces plaques reposent soit directement, soit dans un pot en fer *i*, avec du gros sable en *j*, les vases

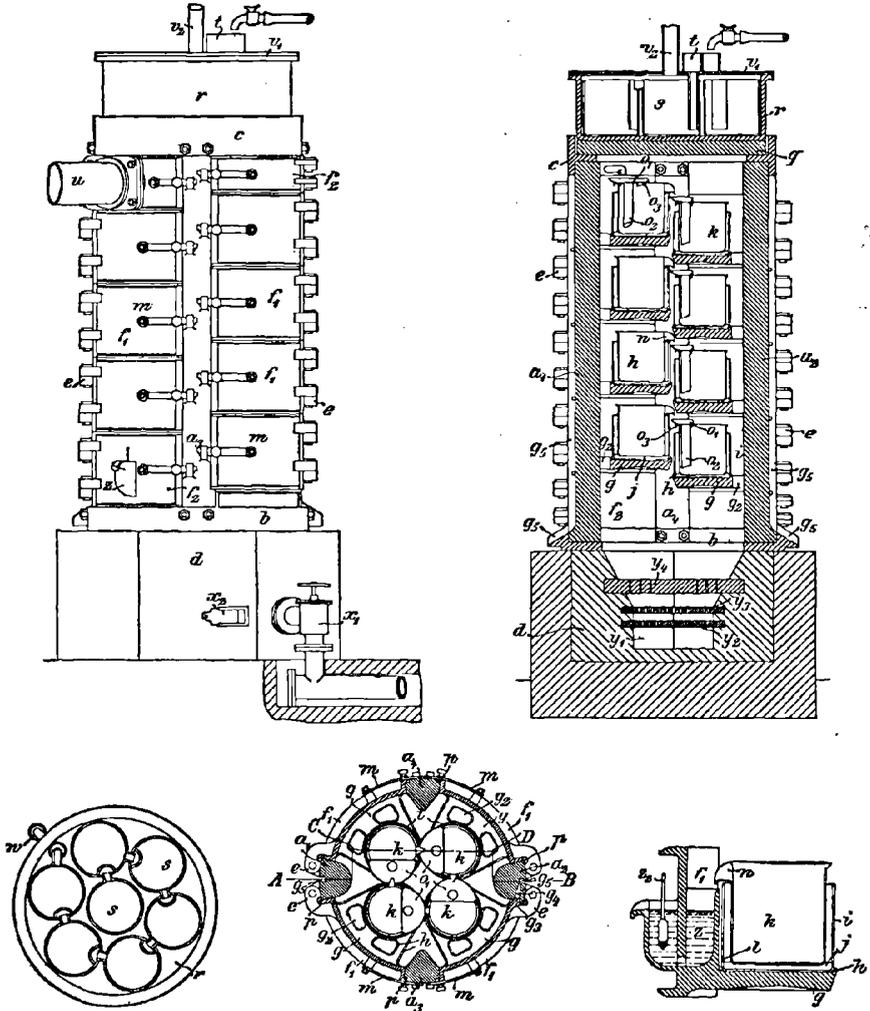


Fig. 397, 398, 399, 400 et 401. — Appareil de Guttman pour la concentration de l'acide sulfurique.

évaporatoires *k* en verre ou en porcelaine, et les pots en fer *i* ont inférieurement un petit trou par lequel, lorsque le vase *k* vient à se briser, le liquide ne peut couler que peu à peu sur la plaque, tandis que le pot est suffisamment grand pour recevoir tout le contenu du vase à évaporation. Les portes *f*, avec leurs plaques *g*, sont disposées de façon que lorsqu'elles sont fermées par les loquets *m*, le tout forme une tour dans laquelle les vases évaporatoires sont placés en spirale les uns au-dessus des

autres, le liquide de l'un pouvant couler dans l'autre. Il y a en haut comme en bas des portes f_2 sans plaques, afin de remplir les espaces vides. Chaque vase évaporatoire est muni d'un bec n , par lequel le liquide coule dans une coupe en verre, en porcelaine, etc., reposant sur le vase et terminée inférieurement par un tube o_2 descendant presque jusqu'au fond de ce dernier. La coupe peut être munie de petits rebords o_3 , afin d'empêcher son déplacement. Dans les plaques g , on a ménagé des ouvertures g_2 , afin d'assurer une meilleure répartition de la chaleur; les plaques sont en outre pourvues d'un prolongement conique perforé g_3 , qui s'adapte dans une cavité correspondante g_4 , dont sont pourvues les colonnes a_1 et a_2 et en communication avec un canal vertical g_3 , ménagé dans ces colonnes, de sorte que s'il vient à s'échapper du liquide du vase évaporatoire il est immédiatement entraîné au dehors. Chaque porte s'applique par des surfaces angulaires p sur celle qui lui est immédiatement inférieure, ainsi que sur les colonnes dans le sens vertical, et les surfaces de contact un peu biseautées sont lutées avec du mastic afin d'empêcher le dégagement des gaz, ce qui est aussi favorisé suivant la manière usitée, c'est-à-dire par aspiration des gaz au moyen d'une cheminée ou autre dispositif établi à l'extrémité du système.

L'anneau supérieur est couvert par une plaque de pierre q et sur celle-ci repose un bassin r , dans lequel se trouvent un certain nombre de vases en plomb s communiquant entre eux, comme les vases de l'intérieur de la tour, de façon que le liquide arrivant dans ces vases par l'entonnoir t et passant ensuite successivement dans les autres est réchauffé par les gaz du foyer avant leur sortie par le tuyau u . Le bassin r est muni d'un couvercle v_1 et d'un tube abducteur des gaz v_2 . Du dernier vase en plomb, le liquide se rend dans le premier vase évaporatoire de la tour, soit par un tube traversant la pierre q , soit par le tube à entonnoir w .

Lorsqu'on se sert de produits de combustion d'un foyer à houille ou à coke, on les introduit immédiatement dans l'anneau inférieur de la tour; mais lorsqu'on emploie du gaz à l'eau, on le fait arriver par la soupape x_1 et en même temps de l'air par le registre régulateur x_2 , et tous les deux pénètrent ensuite dans la chambre y_1 , où ils se mélangent. De là, le mélange est amené, par les plaques réfractaires perforées y_2 et y_3 , dont les trous se trouvent vis-à-vis les uns des autres, à une autre plaque y_4 munie d'orifices étroits, au sortir desquels il est enflammé.

Du dernier vase évaporatoire, le liquide concentré s'écoule dans un réfrigérant et un récipient collecteur, en traversant une ouverture à fermeture hydraulique z , pratiquée dans la dernière porte supportant le vase et servant en même temps pour recevoir un thermomètre et un hydromètre z_2 .

Concentration dans les appareils en platine. — L'acide à 15-20° B., qui distille pendant la concentration, est retourné dans la chaudière en plomb, ou bien il est concentré à part en vue de l'obtention d'un acide plus pur, ou enfin il est employé tel quel. L'appareil à concentration de JOHNSON, MATTHEY ET C^{ie} (fig. 402) se compose d'une chaudière en platine a de 65 cm. de diamètre et 50 cm. de hauteur, un peu évasée supérieurement et dont le bord b est retourné en dehors. Ce dernier forme joint hydraulique avec une couronne en platine c , disposée autour de la chaudière et appuyée sur la maçonnerie du four; afin de protéger le platine, la couronne c est adaptée dans une grande couronne en fer ou en plomb; dans la couronne c , large de 15 cm. environ, repose en même temps le chapiteau conique

en plomb épais *d*, qui ferme par conséquent la chaudière en platine comme un couvercle et sur le sommet duquel est adapté hermétiquement ou soudé un chapiteau plus petit *e* avec tube fortement incliné, tous les deux également en plomb. Le siphon pour retirer l'acide concentré en *f* est établi sur le côté de la chaudière à la hauteur du niveau que doit occuper l'acide, de sorte que lorsque celui-ci s'élève au-dessus de ce niveau, il s'écoule de lui-même sans que l'on soit obligé d'amorcer

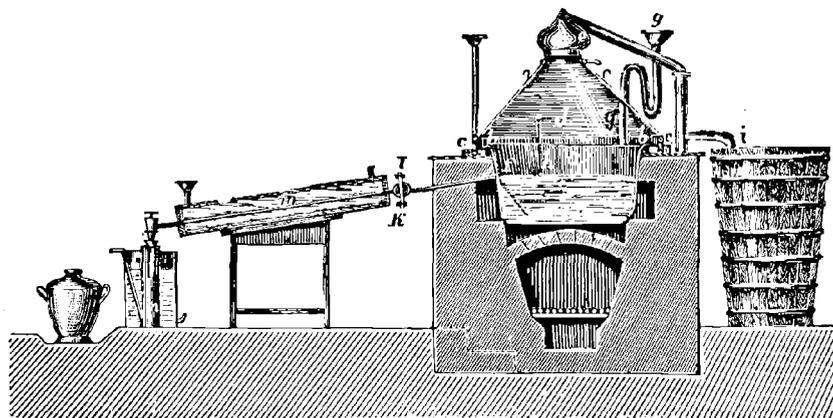


Fig. 402. — Appareil en platine et en plomb de Johnson, Matthey et C^o.

le siphon qui descend jusqu'au fond de la chaudière. Sur le chapiteau en plomb est soudé, indépendamment du tube *g*, par lequel arrive dans la chaudière l'acide à 60° B. qu'il s'agit de concentrer, un dispositif *h* destiné à constater le niveau de l'acide; le tube partant du chapiteau communique avec le serpentín *i*, qui se trouve auprès du fourneau, de façon que les vapeurs

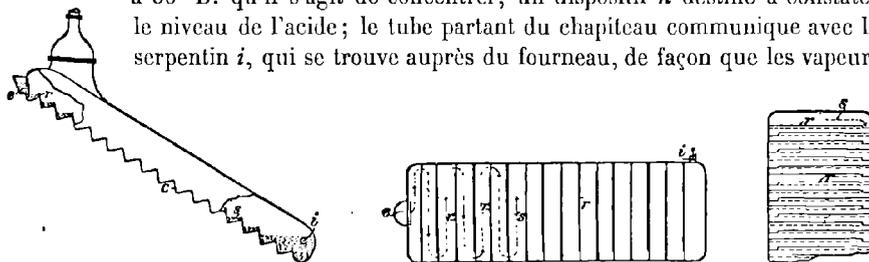


Fig. 403, 404 et 405. — Appareil à gradins de Siébert pour la concentration de l'acide sulfurique.

dégagées puissent se rendre dans le réfrigérant. Le siphon destiné à retirer l'acide de la chaudière après sa concentration traverse la maçonnerie du fourneau en *k* et, à l'aide du joint sphérique *l*, il communique avec le réfrigérant tubulaire *m*, long de 1,5 m., duquel l'acide passe encore par un réfrigérant cylindrique *n*, qui permet de le laisser couler immédiatement presque complètement refroidi dans les bonbonnes. Afin de maintenir froid le chapiteau en plomb et pour l'empêcher de s'affaisser par suite de son ramollissement sous l'influence de la grande chaleur de l'acide bouillant, on l'entoure d'un manteau cylindrique, qui fait que le chapiteau lui-même forme une sorte de chaudière évaporatoire, qui, toujours remplie d'acide des chambres, joue le double rôle d'appareil réfrigérant et évaporatoire

SIÉBERT (1893) recommande pour la concentration de l'acide sulfurique des appareils à gradins. Chaque angle antérieur ou supérieur des degrés du fond *c* en forme d'escalier de la chaudière (fig. 403 à 405) est pourvu d'un rebord en plomb *r*, qui le couvre dans presque toute la largeur du degré et qui alternativement à droite et à gauche n'est uni que par une de ses extrémités à la paroi verticale de la chaudière, de sorte qu'il

ne reste sur chaque degré qu'une étroite voie d'écoulement à droite ou à gauche, ce qui allonge le chemin que doit parcourir l'acide arrivant par en haut; ce dernier ne coule donc pas suivant toute la largeur des degrés, mais est forcé de parcourir chacun d'eux de droite à gauche et de gauche à droite alternativement dans toute leur longueur, jusqu'à ce qu'enfin il arrive à l'orifice de sortie *i*.

[Appareil de Faure et Kessler.

— L'appareil en platine et plomb de FAURE et KESSLER présente les dispositions suivantes. Sur une simple cuvette en platine B (fig. 406), large et peu profonde et établie sur un foyer D, se trouve une cloche en

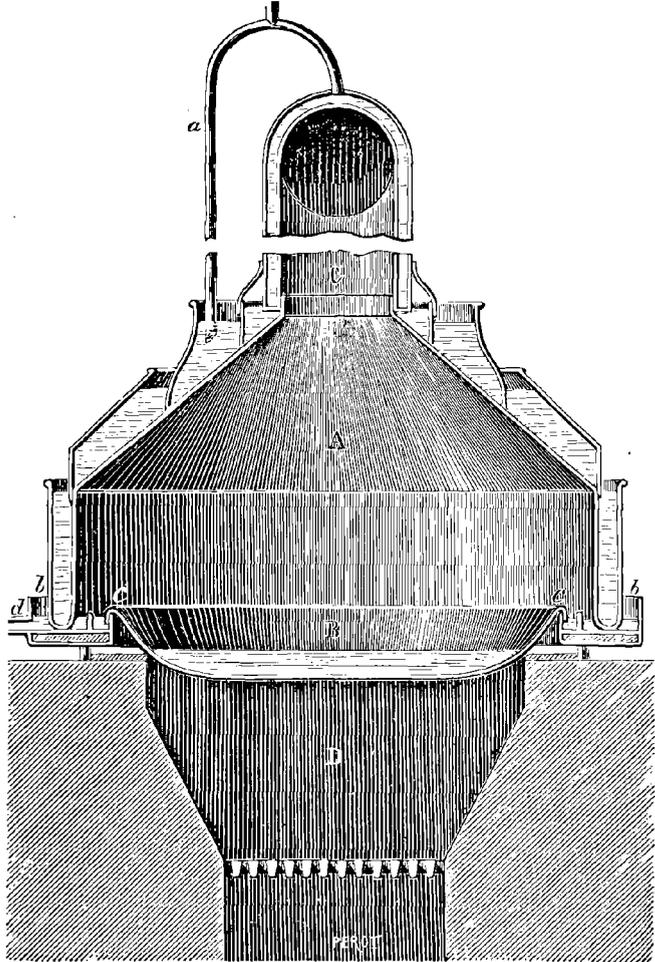


Fig. 406. — Appareil en platine et en plomb de Faure et Kessler pour la concentration de l'acide sulfurique.

plomb A, autour de laquelle circule un courant d'eau froide, passant entre plusieurs doubles parois et amené par le tube *a*. Le bord inférieur de la cloche repose dans une couronne en plomb *bb*, sur laquelle s'appuient également les bords retournés *cc* de la cuvette en platine. Les acides faibles (*petites eaux*) condensés sur les parois de la cloche se rassemblent dans les rigoles *b, b*, avant de s'écouler par le tube *d*, et forment fermeture hydraulique entre la cuvette et la cloche, de sorte que l'on peut à volonté enlever et replacer ces deux parties de l'appareil sans avoir à

refaire de joints. L'acide concentré sort de la chaudière par un tube et se rend dans les vases où il doit être expédié, après avoir traversé un réfrigérant imaginé par FAURE et KESSLER. Les vapeurs échappées à la condensation sont amenées par le tube C dans les chambres de plomb, ou conduites dans un condensateur, où elles repassent à l'état liquide. Lorsque l'appareil est destiné à une grande production (plus de 4000 kg. par 24 heures), il est composé de deux cuvettes; dans la première, qui est un peu plus élevée que la seconde, de façon que son contenu puisse se verser dans celle-ci, on fait arriver l'acide concentré à 60° dans des chaudières en plomb, qui sont placées à côté de l'appareil et chauffées par la chaleur perdue des cuvettes. L'acide subit une première évaporation dans la première cuvette et sa concentration à 66° se termine dans la seconde, d'où il est évacué comme on l'a dit précédemment.]

Dans une chaudière à concentration, dans laquelle on fabriquait de l'acide sulfurique à 98 degrés, HERÆUS a placé des fragments de feuilles de platine, dont les unes étaient formées d'un métal pur ne contenant que 0,01 p. 100 d'iridium et les autres d'un platine allié avec 5 et 10 p. 100 d'iridium. Après un contact de quarante jours avec l'acide bouillant, la diminution de poids du platine étant supposé = 100, l'alliage avec 5 p. 100 d'iridium avait perdu de son poids 73 et celui avec 10 p. 100 d'iridium 58 seulement, par conséquent seulement un peu plus de la moitié de la perte du platine pur. Il résulte de là que l'emploi d'un alliage de platine et d'iridium à 10 p. 100 offre sur le platine pur, pour la confection des appareils à concentrer l'acide sulfurique, d'importants avantages. Comme il est probable que non seulement le degré de concentration, mais encore l'espèce de l'acide préparé dans les différentes fabriques (c'est-à-dire ses impuretés) exercent une grande influence sur la résistance des différentes sortes de platine, HERÆUS recommande de déterminer préalablement par des expériences quel est l'alliage qui convient pour l'acide qu'il s'agit de préparer.

HERÆUS a également observé que l'or pur résiste plus énergiquement que le platine à l'acide extrêmement concentré. Si l'on admet la perte de poids du platine pur = 100, elle s'élève pour le platine considéré comme pur par l'industrie à 90 et pour l'or fin à 13 seulement; c'est pour cela que HERÆUS dore les chaudières en platine. Ces appareils ont été adoptés dans quelques usines.

Concentration dans des appareils en fonte. — Dans l'Amérique du Nord, on se sert assez généralement, pour la concentration de l'acide sulfurique, de *vases en fonte*, qui sont aussi avantageusement employés par quelques fabriques allemandes.

[L'acide est d'abord évaporé jusqu'à 63° B. dans des cuvettes en plomb, suivies d'une cuvette en platine; de cette dernière il passe, au moyen d'un siphon et d'un régulateur de débit, dans une première cuvette en fonte, surmontée d'une cloche en plomb à double paroi, dans laquelle circule de l'eau froide, afin de condenser les petites eaux comme dans l'appareil de FAURE et KESSLER. L'acide concentré dans cette première cuvette jusqu'à 65° B. passe dans une seconde cuvette, en traversant un vase de dépôt, destiné à recevoir les sédiments de toute nature qui sont entraînés par le courant. Dans cette seconde cuvette, qui offre les mêmes dispositions que la première, l'acide est concentré jusqu'à 66° B., et il s'écoule ensuite dans un réservoir en plomb, en passant à travers un second vase de dépôt. Les cuvettes sont chauffées au moyen de gaz de générateur. Deux appareils, disposés comme il vient

d'être dit et alimentés avec de l'acide chaud à 92,5 p. 100, produisent par jour 20 000 kg. d'acide à 98 p. 100.

L'emploi d'appareils en fonte a également été proposé en France en 1888 par SCHEURER-KESTNER, qui, à la suite de nombreux essais, a adopté des appareils mixtes en platine et fonte, construits suivant deux systèmes différents. Dans l'un de ces systèmes, la chaudière en platine d'un alambic ordinaire est simplement remplacée par une chaudière en fonte, le dôme en platine étant conservé. Le second système se compose de deux cuvettes de FAURE-KESSLER, dont la première est en platine et l'autre en fonte. SCHEURER-KESTNER a également fondu ces deux systèmes en un seul en construisant un appareil composé de deux cuvettes en platine, précédant un alambic très plat en platine, avec fond en fonte. C'est ce dispositif qui donne les meilleurs résultats; on y obtient, sans trop d'usure du platine, de l'acide sulfurique à 97,5 p. 100.]

Évaporation dans le vide. — FR. KUHLMANN avait déjà recommandé, en 1844, l'emploi du vide pour la concentration finale de l'acide sulfurique. Ce procédé a été récemment de nouveau préconisé. Dans le dispositif représenté par la figure 407, S est la chaudière évaporatoire en plomb dur, entourée d'un revêtement mauvais conducteur de la chaleur et munie d'un tube indicateur du niveau. Dans le vase en tôle ou en cuivre sont établis sur des supports en fer NN₁ les serpentins en plomb MM₁ traversés par l'acide. La vapeur de chauffage pénètre en *a*, tandis que l'eau de condensation de cette vapeur s'écoule par *d*. L'acide à concentrer passe par l'appareil F, puis par le serpentin T entouré de vapeur, qui se trouve dans le réchauffeur V, et pénètre en *c* dans la chaudière. L'acide refroidi par l'élimination des vapeurs aqueuses, et par suite devenu plus lourd, se rend suivant la direction de la flèche *b* vers le chauffeur E, qui se trouve à un niveau plus bas que la chaudière; là il est de nouveau chauffé et, comme dans un chauffage ordinaire à l'eau chaude, il circule sans interruption. La vapeur d'eau est aspirée par l'ajutage D, l'acide concentré est évacué par le tube J.

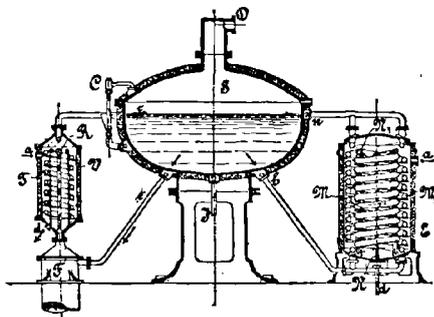


Fig. 407. — Appareil pour la concentration dans le vide de l'acide sulfurique.

Pour concentrer l'acide étendu provenant des machines à glace, ce dernier est aspiré sans interruption à l'aide d'une pompe dans la chaudière évaporatoire, où il pénètre par *e*, après avoir traversé E et T, tandis que la quantité correspondante d'acide concentré s'écoule dans la direction de la flèche *e*.

Concentration de l'acide sulfurique par l'air chaud. — Le procédé de L. KESSLER (1893) est basé sur l'observation suivante : On peut, à des températures inférieures à 175°, porter l'acide hydraté au degré de densité le plus élevé qui puisse être atteint par évaporation (66° B.), au moyen de gaz dont la température ne dépasse pas le rouge sombre, si sous la forme d'une couche mince on met immédiatement les gaz, sur une grande surface, en contact aussi intime que possible avec une couche d'acide plus ou moins épaisse, mais résistante à l'évaporation à siccité, par

exemple, en forçant les gaz à passer au-dessus de la surface de l'acide à travers de longs espaces très bas en forme de fente, et prenant en même temps la précaution de disposer les choses de façon que les gaz, tant qu'ils sont encore secs, ne touchent aucune paroi mouillée par l'acide, afin de ne pas entraver la circulation des gaz par des dépôts d'évaporation à siccité. Dans ce mode de travail, les gaz perdent instantanément une grande partie de leur chaleur par refroidissement jusqu'au-dessous de 260° ; ils s'éteignent pour ainsi dire, en se saturant en même temps complètement de vapeurs aqueuses et de vapeurs acides. Par suite de cela, les gaz sont non seulement hors d'état d'évaporer de l'acide à sec, mais ils ne peuvent plus évaporer de l'eau ou absorber des vapeurs aqueuses que parce qu'une partie des vapeurs acides qu'ils contiennent se sépare par condensation et retourne dans l'acide liquide.

L'appareil, dont la construction repose sur les indications qui précèdent, est repré-

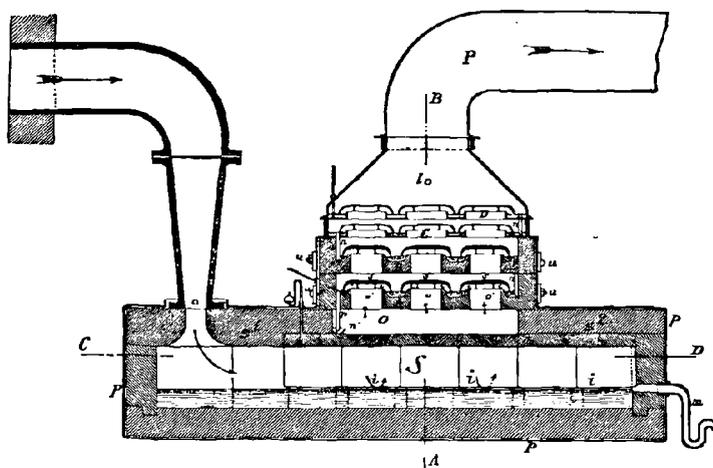


Fig. 408. — Appareil de Kessler pour la concentration de l'acide sulfurique par l'air chaud, coupe verticale suivant E-F (fig. 409).

senté en coupe verticale suivant E-F (fig. 409) par la figure 408, en coupe horizontale suivant C-D (fig. 408) par la figure 409 et en coupe transversale suivant A-B (fig. 408) par la figure 410. S est une chambre rectangulaire construite avec des pierres de grès (en employant, par exemple, un mastic composé d'amianté et de silicates alcalins) et rendue étanche au moyen d'une enveloppe en plomb *p*. Dans cette chambre, couverte à ses deux extrémités au moyen de plaques de grès *s*₁ et *s*₂ laissant entre elles un espace libre O se trouvent un certain nombre de canaux parallèles *q* ouverts en avant, couverts supérieurement et entre lesquels on a laissé les intervalles *q'*; ces canaux sont construits de façon que leurs parois latérales verticales n'atteignent pas le fond de la chambre, mais laissent subsister dans toute la longueur des canaux des intervalles *i*; les canaux sont par conséquent ouverts inférieurement. Ces derniers peuvent être établis parallèlement aux côtés longs ou aux côtés courts de la chambre. Les intervalles *q'* sont fermés en avant, et par leur côté supérieur ouvert ils communiquent librement avec l'espace O. De l'acide sulfurique est amené sans interruption dans la chambre S à son extrémité antérieure;

l'acide remplit toute la partie inférieure de la chambre et arrive au trop-plein m , qui est placé dans le côté étroit postérieur de la chambre à une hauteur telle qu'entre la surface de l'acide remplissant la chambre et la face inférieure des parois latérales des canaux il ne reste qu'un espace étroit. En avant des canaux, dans la plaque formant couvercle s_1 , il y a une ouverture o , à travers laquelle pénètrent dans la chambre, préalablement chargée d'acide, les gaz chauds, amenés par un tube en fer, dans lequel ils sont refoulés ou aspirés par une force correspondant à plusieurs centimètres d'eau. Ces gaz se répartissent dans les canaux q et, passant ensuite sous les parois latérales de ces derniers, au-dessus de l'acide ou en pénétrant à une faible profondeur dans le liquide, etc., arrivent dans les intervalles q_1 , desquels ils passent dans l'espace O , après avoir léché à plusieurs reprises la surface de l'acide. Les gaz sont forcés par le côté inférieur des parois des canaux de se mettre en contact sur une grande étendue avec la surface de l'acide ; ils sont, en effet, dirigés de haut en bas contre cette surface et ils sont ensuite, par l'étroitesse des fentes leur livrant passage, pour ainsi dire laminés en une couche mince sur la surface de l'acide, dans lequel ils pénètrent aussi à une faible profondeur. Cette façon de mettre en contact les gaz chauds et l'acide fait que les premiers s'éteignent en se saturant complètement de vapeurs aqueuses et de vapeurs acides et que leur température, en quittant la chambre S , s'est abaissée jusqu'au-dessous de 260° .

On peut employer avantageusement les gaz sortant de la chambre S pour la concentration préliminaire de l'acide à porter ensuite à la densité finale dans l'appareil qui vient d'être décrit, en récupérant en même temps à l'état liquide la majeure partie des vapeurs acides entraînées et assurant contre la destruction par la chaleur les différentes parties de l'appareil nécessaire pour cette première concentration. Cette dernière circonstance rend possible l'emploi des dispositifs à concentration préliminaire faits avec des plaques comme les colonnes à rectification. L'appareil servant pour la concentration préliminaire est alors établi au-dessus de l'espace O .

Cet appareil se compose des plaques A, B, C, D , qui sont munies de passages pour les gaz o_1 , autour de ceux-ci d'un bord renversé c et de fermetures à acide s en forme

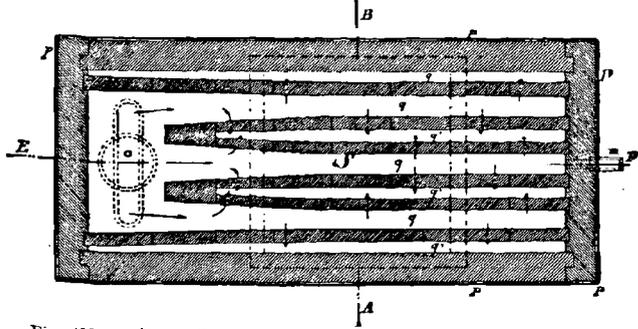


Fig. 409. — Appareil pour la concentration de l'acide sulfurique par l'air chaud; coupe horizontale suivant C-D (fig. 408).

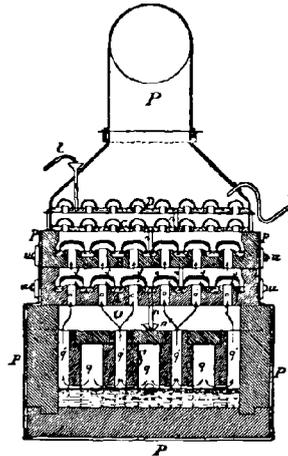


Fig. 410. — Appareil pour la concentration de l'acide sulfurique par l'air chaud; coupe transversale suivant A-B (fig. 409).

de capuchons; ces plaques communiquent entre elles, alternativement à droite et à gauche, au moyen de tubes de trop-plein n , et elles sont entourées d'une chemise en plomb p , qui est soudée à celle du concentrateur principal et se prolonge en un dôme avec tube abducteur P . L'acide faible (acide des chambres, par exemple) est amené à la plaque supérieure par un tube L . De la plaque la plus basse, un tube de trop-plein n conduit dans un vase n^1 placé sur un des canaux q sur le côté antérieur de l'espace O et duquel l'acide s'écoule dans la chambre S . Les gaz saturés s'échappent de l'espace O par les ouvertures o_1 de la plaque inférieure A au-dessous de ses capuchons s , desquels ils déplacent d'abord l'acide, pour ensuite, comme dans le concentrateur principal, passer sous forme d'une couche mince sous le bord des capuchons, et, divisés en bulles, monter vers les ouvertures de la seconde plaque en traversant l'acide extérieur. Les mêmes processus se renouvellent pour chaque plaque, jusqu'à ce qu'enfin les gaz très refroidis et réduits en vapeurs acides s'échappent par P . Comme les gaz sont humidés ils ne peuvent pas, d'abord, sur les parties mouillées par de l'acide qu'ils touchent, produire d'évaporation à siccité, de sorte qu'il ne se dépose pas de sulfates et les voies de passage des gaz restent complètement libres. Dans leur passage à travers les plaques, les gaz, en abandonnant de la chaleur, enrichissent l'acide, parce qu'une partie des vapeurs acides entraînées est condensée et cédée à l'acide liquide, et en même temps une quantité correspondante d'eau est enlevée par évaporation à l'acide liquide et absorbée par les gaz. Ces gaz, dans leur mouvement ascendant, en traversant successivement toutes les plaques, s'appauvrissent en vapeurs acides et s'enrichissent en vapeurs aqueuses en même temps qu'ils se refroidissent, tandis que, au contraire, l'acide liquide descendant de plaque en plaque devient plus riche en acide, plus pauvre en eau et plus chaud.

Afin de diminuer la résistance que la somme des petites colonnes liquides à déplacer des capuchons s oppose aux gaz, ces derniers sont refoulés ou aspirés artificiellement à l'aide d'un dispositif particulier.

Préparation de l'acide sulfurique monohydraté par congélation. - L'acide sulfurique ordinaire du commerce contient, comme on le sait, 93 à 96 p. 100 d'*acide monohydraté*, H^2SO^4 . Ce n'est qu'exceptionnellement que l'on prépare, en soumettant cet acide à une nouvelle évaporation dans le verre ou dans le platine, un acide plus fort à 97 ou, tout au plus, à 98 p. 100; on ne peut pas par ce moyen obtenir un acide plus concentré parce que le monohydrate, même à une chaleur modérée, se dissocie partiellement et laisse un acide à 98-98,5 p. 100. Mais G. LUNGE a trouvé qu'en refroidissant de l'acide à 98 p. 100 on peut facilement, un peu au-dessous de 0° , en séparer en grand le monohydrate par cristallisation et que celui-ci peut être obtenu avec des acides à 97 et même à 96 p. 100 également par un refroidissement modéré (à -10° environ), si l'on favorise le phénomène de la surfusion en projetant dans l'acide quelques cristaux du monohydrate et agitant ou non. On prépare d'abord une petite quantité de cristaux de monohydrate en congelant à environ -10° un acide à 98 p. 100, que l'on a obtenu en mélangeant de l'acide sulfurique ordinaire avec de l'acide fumant. L'acide sulfurique à 96-97 p. 100 est maintenant refroidi à 0° au moins; on y projette ensuite quelques cristaux et en agitant on refroidit encore plus, jusqu'à ce que la formation des cristaux soit terminée. On sépare ensuite l'eau-mère de ces derniers par égouttage, aspiration, pres-

sage, turbinage, etc., opérations pendant lesquelles la température ne doit pas s'élever au-dessus de 0°.

[Voici, d'après H. OSTERBERGER et E. CAPELLE, comment le procédé LUNGE est appliqué en grand : L'acide provenant de l'un ou de l'autre des appareils à concentration précédemment décrits, et déjà suffisamment refroidi, est envoyé à l'aide d'une pompe à air dans un réservoir établi au-dessus de l'appareil de remplissage de la machine à glace; pour se rendre du réservoir dans ce dernier appareil, l'acide passe dans une conduite recourbée en V, dont une partie a la forme d'un serpentín et est refroidie. L'appareil de remplissage est en fer, de forme allongée, et divisé par des cloisons verticales en autant de compartiments qu'il y a de cellules dans une rangée duréfrigérant de la machine à glace, et la capacité de chaque compartiment correspond exactement avec celle de chaque cellule. Des tubes en fer, prenant naissance tout près du fond de l'appareil de remplissage, traversent le couvercle de celui-ci et montent jusqu'à un niveau supérieur à celui de l'acide dans le réservoir; ils sont ensuite recourbés de façon que leur orifice se trouve au-dessus des cellules dressées pour le remplissage. L'appareil de remplissage, qui est hermétiquement clos par un couvercle, communique avec une conduite amenant de l'air comprimé; ce tuyau monte également au-dessus du niveau de l'acide dans le réservoir, de façon que le liquide ne puisse jamais atteindre la pompe à air; il est ensuite courbé et redescend pour communiquer d'une part avec celle-ci et d'autre part avec l'air libre; les compartiments de l'appareil communiquent entre eux au-dessous du couvercle, de façon que le remplissage et l'évacuation de toutes les divisions puissent se faire simultanément.

Pour le refroidissement, on se sert d'une grande caisse remplie de chlorure de calcium, dans laquelle, au moyen d'une machine à glace, on entretient une température de — 20° environ. Dans cette caisse se trouvent un certain nombre de rayons mobiles sur roulettes, portant suspendues un certain nombre de cellules en fer. Les rayons avec les cellules peuvent être transportés au moyen d'une petite grue roulante placée au-dessus du réfrigérant et amenée ainsi au-dessous de l'appareil de remplissage. L'opération est conduite de telle sorte que l'on retire, pour les vider, à l'un des bouts du réfrigérant, la rangée de cellules qui a séjourné le plus longtemps dans la plus basse température. En même temps on fait avancer, à l'aide d'un mécanisme particulier, la rangée entière des rayons, de façon à produire un espace libre à l'autre bout du réfrigérant, dans lequel viendront prendre place les cellules vidées et remplies à nouveau. Pour vider les cellules congelées, on les plonge pendant quelques instants dans un bassin plein d'eau chaude, et aussitôt que la masse se détache des parois elle est transportée dans uneessoreuse à l'aide d'un vis d'Archimède. L'acide sulfurique congelé est ainsi séparé en monohydrate cristallisé et eaux-mères peu concentrées, que l'on vend telles quelles ou que l'on concentre. Le monohydrate cristallisé est mis dans un réservoir émaillé, chauffé au moyen de vapeur ou d'eau chaude, d'où, après fusion, on le fait écouler dans les vases destinés à l'expédition.]

Propriétés et usages de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique concentré, de la formule H_2SO_4 , a un poids spécifique égal à 1,8384 et, à l'état pur, il constitue un liquide incolore, mais qui ordinairement est coloré en jaunâtre ou en brunâtre par des particules de poussière qui y sont tombées accidentellement. Sa consis-

tance est épaisse et oléagineuse¹. Il détruit un grand nombre de substances organiques avec séparation de charbon, et il est tellement hygroscopique qu'il peut absorber peu à peu quinze fois son volume d'eau. Mélangé avec de l'eau, il développe une grande quantité de chaleur. L'acide sulfurique très concentré bout à 380°.

KOHLRAUSCH a montré que l'acide sulfurique au-dessous de sa concentration complète possède un maximum de densité. G. LUNGE donne la table ci-contre des poids spécifiques à 15° des acides sulfuriques à différents degrés de concentration, rapportés à l'eau à 4° et dans le vide (voy. p. 579).

Les usages de l'acide sulfurique sont extrêmement nombreux; nous mentionnerons les suivants: préparation d'un grand nombre d'acides (acides azotique, chlorhydrique, sulfureux, carbonique, tartrique, citrique, stéarique, palmitique et oléique), du superphosphate de calcium, du chlore, du sulfate de sodium destiné à la préparation de la soude, du sulfate de potassium (avec le chlorure de potassium de la carnallite); préparation du sulfate d'ammonium, de l'alun, des vitriols (sulfate de fer et sulfate de cuivre), du sulfate de baryum, préparation de l'hydrogène, de la nitroglycérine, du coton-poudre, de l'acide picrique, affinage des métaux précieux (séparation de l'or d'avec l'argent), désargenterie des mattes de cuivre et du cuivre noir par le procédé dit lixiviation par l'acide sulfurique, raffinage de l'huile de colza, du pétrole et de la paraffine, préparation des couleurs de goudron, fabrication du glucose, préparation du papier parchemin, du cirage; dessiccation du gaz chlore obtenu par le procédé DEACON, décapage de la tôle avant sa transformation en fer-blanc, etc.

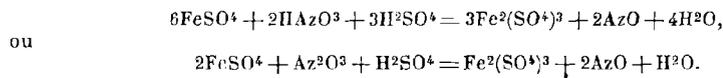
[Statistique. — La production de l'acide sulfurique augmente chaque année dans des proportions considérables. C'est ainsi que l'Allemagne, qui, d'après HASENCKLEVER, avait fabriqué, en 1882, 358149 tonnes d'acide à 60° B., a vu sa production s'étendre en 1890 à 627392 tonnes et passer ensuite en 1897 à 845582 tonnes d'acide à 66° B.

Suivant GUILLET, la France, qui ne produisait autrefois que 200 000 tonnes d'acide à 66°, en a fabriqué, en 1899, 800 000 tonnes à 52°, et en Belgique, la production qui n'était autrefois que de 30 000 tonnes d'acide à 66°, s'est élevée en 1899, d'après DE SINGAY, à 210 000 tonnes à 60° B.]

ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE.

L'acide sulfurique anhydre, anhydride sulfurique, trioxyde de soufre, SO₃, forme de longs prismes fondant à 14°,8; il entre en ébullition à 42°,2; en présence

1. L'acide sulfurique prend une coloration rouge lorsque, contenant des produits nitreux, il est mis en contact avec du protoxyde de fer ou du sulfate ferreux:



De l'acide sulfurique même peu chargé de produits nitreux prend de la même façon une coloration rouge lorsqu'il séjourne dans des vases en fer. Cette coloration ne se produit que lorsque l'acide sulfurique à 60° B., par exemple, est faiblement nitreux et que le vase en fer contient un dépôt renfermant du protoxyde de fer ou lorsque le vase étant sans dépôt, c'est-à-dire ne contenant pas de sulfate de protoxyde de fer, l'acide y reste longtemps, parce qu'alors un peu de fer est peu à peu dissous par l'acide à 60°. L'acide sulfurique peut également être rougi pendant le cours de sa fabrication par des poussières ferrugineuses et des produits nitreux.

Poids spécifique de l'acide sulfurique à différents degrés de concentration.

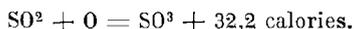
POIDS SPÉCIFIQUE à $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (vide)	DEGRÉS BAUMÉ	100 parties en poids d'acide chimiquement pur renferment p. 100 H ² SO ⁴	1 litre d'acide chim. pur contient kg. H ² SO ⁴	POIDS SPÉCIFIQUE à $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (vide)	DEGRÉS BAUMÉ	100 parties en poids d'acide chimiquement pur renferment p. 100 H ² SO ⁴	1 litre d'acide chim. pur contient kg. H ² SO ⁴
1,010	1,4	1,57	0,016	1,490	47,4	58,74	0,876
1,020	2,7	3,03	0,031	1,500	48,1	59,70	0,896
1,030	4,1	4,49	0,046	1,510	48,7	60,65	0,916
1,040	5,4	5,96	0,062	1,520	49,4	61,59	0,936
1,050	6,7	7,37	0,077	1,530	50,0	62,53	0,957
1,060	8,0	8,77	0,093	1,540	50,6	63,43	0,977
1,070	9,4	10,19	0,109	1,550	51,2	64,26	0,996
1,080	10,6	11,60	0,125	1,560	51,8	65,08	1,015
1,090	11,9	12,99	0,142	1,570	52,4	65,90	1,035
1,100	13,0	14,35	0,158	1,580	53,0	66,71	1,054
1,110	14,2	15,71	0,175	1,590	53,6	67,59	1,075
1,120	15,4	17,01	0,191	1,600	54,1	68,51	1,096
1,130	16,5	18,31	0,207	1,610	54,7	69,43	1,118
1,140	17,7	19,61	0,223	1,620	55,2	70,32	1,139
1,150	18,8	20,91	0,239	1,630	55,8	71,16	1,160
1,160	19,8	22,19	0,257	1,640	56,3	71,99	1,181
1,170	20,9	23,47	0,275	1,650	56,9	72,82	1,202
1,180	22,0	24,76	0,292	1,660	57,4	73,64	1,222
1,190	23,0	26,04	0,310	1,670	57,9	74,51	1,244
1,200	24,0	27,32	0,328	1,680	58,4	75,42	1,267
1,210	25,0	28,58	0,346	1,690	58,9	76,30	1,289
1,220	26,0	29,84	0,364	1,700	59,5	77,17	1,312
1,230	26,9	31,11	0,382	1,710	60,0	78,04	1,334
1,240	27,9	32,28	0,400	1,720	60,4	78,92	1,357
1,250	28,8	33,43	0,418	1,730	60,9	79,80	1,381
1,260	29,7	34,57	0,435	1,740	61,4	80,68	1,404
1,270	30,6	35,71	0,454	1,750	61,8	81,56	1,427
1,280	31,5	36,87	0,472	1,760	62,3	82,44	1,451
1,290	32,4	38,03	0,490	1,770	62,8	83,32	1,475
1,300	33,3	39,19	0,510	1,780	63,2	84,50	1,504
1,310	34,2	40,35	0,529	1,790	63,7	85,70	1,534
1,320	35,0	41,50	0,548	1,800	64,2	86,90	1,564
1,330	35,8	42,66	0,567	1,810	64,6	88,30	1,598
1,340	36,6	43,74	0,586	1,820	65,0	90,05	1,639
1,350	37,4	44,82	0,605	1,822	65,1	90,40	1,647
1,360	38,2	45,88	0,624	1,824	65,2	90,80	1,656
1,370	39,0	46,94	0,643	1,826	65,3	91,25	1,666
1,380	39,8	48,00	0,662	1,828	65,4	91,70	1,676
1,390	40,5	49,06	0,682	1,830	"	92,10	1,685
1,400	41,2	50,11	0,702	1,832	"	92,52	1,695
1,410	42,0	51,15	0,721	1,834	"	93,05	1,706
1,420	42,7	52,15	0,740	1,836	"	93,80	1,722
1,430	43,4	53,11	0,759	1,838	65,8	94,60	1,739
1,440	44,1	54,07	0,779	1,840	65,9	95,60	1,759
1,450	44,8	55,03	0,798	1,841	"	97,00	1,786
1,460	45,4	55,97	0,817	1,841	"	98,20	1,808
1,470	46,1	56,90	0,837	1,840	"	99,20	1,825
1,480	46,8	57,83	0,856	1,839	"	99,70	1,834

de faibles traces d'humidité, il forme par polymérisation, des aiguilles blanches fondant à 50°.

Préparation de l'acide sulfurique anhydre. — L'anhydride sulfurique a été préparé en grand sous forme d'huile avec l'acide fumant jusqu'à la fin de l'année 1870 exclusivement par STARCK, de Prague (voy. p. 542). CL. WINKLER a montré que lorsqu'on fait passer de l'acide sulfureux (bioxyde de soufre) avec de l'oxygène sur de l'amianté platinée, il se forme du trioxyde de soufre. Primitivement, l'acide sulfurique était décomposé au rouge en acide sulfureux, oxygène et eau, et le mélange d'acide sulfureux et d'oxygène était dirigé sur de l'amianté platinée chauffée au rouge, où il repassait à l'état de trioxyde de soufre. Plus tard, WINKLER a employé aussi de l'acide sulfureux d'une autre origine et de l'air ou des gaz de grillage. Le procédé fut appliqué avec succès, dans l'usine métallurgique de Freiberg, à la Rhenania et autres usines.

D'après HÄNISCH et SCHRÖDER¹, on favorise beaucoup la combinaison du bioxyde de soufre et de l'oxygène au contact de l'amianté platinée et autres corps analogues, en plaçant le mélange gazeux sous pression. Le mélange du bioxyde de soufre et de l'air atmosphérique avec compression simultanée des gaz est produit à l'aide d'une pompe double, dont un cylindre refoule toujours trois fois plus d'air que l'autre d'acide sulfureux. Le procédé a été adopté et perfectionné par la BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK.

D'après les indications fournies par cette fabrique (brevet autrichien, 1899), la chaleur de la réaction, déterminée par HESS et THOMSEN, est :



Comme maintenant la réaction entre SO^2 et O ne s'accomplit qu'à une haute température, il est nécessaire de chauffer préalablement les gaz ou le mélange gazeux pour qu'ils puissent se combiner entre eux sous l'influence du corps de contact. A cette chaleur apportée aux gaz avant qu'ils entrent en réaction, s'ajoute donc encore la chaleur de combinaison, et par suite de cela leur température peut, suivant la teneur du mélange en acide sulfureux, devenir tout à fait énorme, elle peut s'élever jusqu'au rouge clair. Mais on a trouvé que, lors de la préparation sur une grande échelle d'anhydride sulfurique, cette accumulation de chaleur était très nuisible : les appareils en fer sont très promptement détruits par oxydation, l'action du corps de contact est affaiblie, le rendement de l'appareil est diminué et la marche de la réaction, qui devrait être aussi quantitative que possible, est entravée. La marche défavorable de la réaction trouve son explication dans l'observation suivante : même à des températures qui ne dépassant que peu celles qui sont les plus favo-

1. GRILLO et SCHRÖDER (1899) recommandent, à la place des supports solides (amianté, etc.), l'emploi de sels solubles des alcalis, des terres alcalines, des terres et des métaux, qui pour la préparation des masses de contact sont mélangés dans leur solution aqueuse avec la solution du sel de platine. Le mélange des solutions est ensuite évaporé et les croûtes salines qui se séparent sont desséchées, puis réduites en grains de grosseur à peu près uniforme. La poussière produite est redissoute dans l'eau et traitée comme précédemment, jusqu'à ce que toute la matière ait été transformée à l'état de grains ou de fragments de dimension convenable. — Cette matière serait tout à fait convenable pour charger les cylindres ou autres appareils servant à l'application des procédés catalytiques.

rables à la formation de l'anhydride, il se produit une décomposition rétrograde de SO^3 en SO^2 et O, tandis que en même temps la réunion de SO^2 et de O dans les premières portions du corps de contact se fait beaucoup plus rapidement que dans les portions suivantes, et c'est pour cela que dès le début tout l'appareil est surchauffé. Cette décomposition prend un développement d'autant plus grand que l'appareil de contact est plus surchauffé par l'excès de chaleur, que par conséquent il passe plus de gaz ou du gaz plus concentré, à travers l'appareil; par suite de cela, l'union aussi complète que possible de l'acide sulfureux et de l'oxygène est empêchée, ou l'anhydride déjà formé subit une décomposition rétrograde; c'est pour cela que l'acide sulfureux sort de l'appareil partiellement inaltéré et peut tout au plus être encore utilisé d'une autre manière, par exemple, traité dans une chambre de plomb, employé à la préparation du bisulfite de calcium, etc.

Le nouveau procédé consiste à soustraire le corps et les appareils de contact aux excès nuisibles de chaleur, au moyen d'un refroidissement extérieur, qui peut être réglé à volonté. Le rendement en anhydride sulfurique peut alors être quantitatif comme cela a lieu pour les réactions qui se passent dans les chambres de plomb, et la réaction se faisant à une température moins élevée, les appareils et les masses de contact ne sont que peu endommagés et leur rendement est considérablement accru.

Le mode d'application du procédé dépend principalement de la concentration des gaz à mettre en œuvre. On produit généralement le refroidissement de l'appareil de contact au moyen d'un courant de gaz dont on peut régler l'intensité et la température, et ce gaz peut être, par exemple, de l'air ou les gaz à traiter. On peut cependant obtenir aussi le refroidissement d'une autre manière, par exemple à l'aide de bains liquides, surtout de bains métalliques, dont la température peut être réglée. Lorsqu'on se sert pour le refroidissement de l'appareil de contact des gaz qu'il s'agit de mettre en œuvre, on fait passer le courant gazeux entièrement ou partiellement dans un espace entourant le tube de contact, dans lequel il abandonne à la masse de contact la chaleur en excès. Les gaz sortant du réfrigérant sont ensuite portés, avant de pénétrer dans la masse de contact, à la température favorable pour la marche régulière de la réaction; il est encore nécessaire pour cela de faire subir aux gaz, suivant leur concentration, un refroidissement ou un chauffage particulier.

Dans les brevets belges n^{os} 137 751, 13 772 et 137 733 de la même fabrique, l'épuration des gaz de grillage est l'objet d'une description particulière: On mélange bien les gaz chauds à l'aide d'un courant de gaz ou de vapeur et on brûle ainsi complètement le soufre qui a pu échapper à la combustion; on étend au moyen d'une injection de vapeur d'eau l'acide sulfurique concentré renfermé dans les gaz chauds, et de cette façon on transforme les combinaisons dures de l'acide sulfurique avec les impuretés en un schlamm poreux; en outre, on diminue l'attaque des appareils et la formation de combinaisons nuisibles de l'hydrogène en refroidissant ensuite les gaz peu à peu, puis les soumettant à un lavage, jusqu'à ce qu'un examen optique et chimique démontre l'absence de matières nuisibles à l'état de poussières, de gaz ou de vapeurs, comme l'arsenic, le phosphore, le mercure et leurs combinaisons, après quoi les gaz sont finalement desséchés, s'ils avaient été lavés avec des liquides aqueux. Les détails de la fabrication sont tenus secrets. (Le procédé [avec le platine] est aussi appliqué avec succès par les fabriques de couleurs d'Elberfeld.)

Les fabriques de couleurs de Höchst se servent de la chaleur de combinaison pour

le chauffage du courant gazeux pénétrant dans l'appareil. On chauffe d'abord dans un dispositif à contre-courant (fig. 411 et 412) à la température de réaction, par apport direct de chaleur, les gaz entrants contenant SO^2 et O . Lorsque ces derniers traversent le corps de contact, l'oxydation de SO^2 en SO^3 se produit et par conséquent la chaleur de combinaison devient libre. Les vapeurs chargées de SO^3 quittant la masse de contact ont par suite de cela une température beaucoup plus élevée que les gaz SO^2 arrivant par E. Les vapeurs SO^3 sont dirigées en sens contraire des gaz entrants SO^2 ; la chute importante de température qui en résulte permet une transmission facile de chaleur du courant gazeux sortant au courant gazeux entrant. En

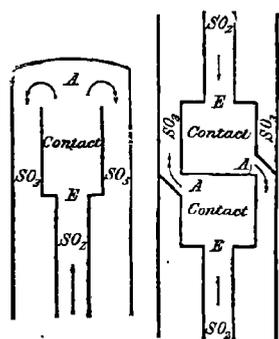


Fig. 411. Fig. 412.
Appareils pour la fabrication de
l'acide sulfurique anhydre.

augmentant ou diminuant la quantité du gaz entrant, on peut établir très rapidement l'état d'équilibre du processus. Ce dernier peut avoir lieu à toute pression et surtout sous haute pression. En outre, il est indifférent que le contre-courant soit produit directement comme dans la figure 411, ou alternativement par division du système en deux ou en plus grand nombre de parties, comme dans la figure 412. Les gaz sortants, contenant la chaleur de combinaison, peuvent aussi être utilisés d'une autre manière; on peut, par exemple, établir les uns derrière les autres différents systèmes pour chauffer les gaz entrants. Les grands appareils tels que ceux que nécessite la grande industrie, travaillent, dès que l'opération a été mise en train, sans aucun apport de chaleur extérieure.

Le platine nécessaire pour la transformation de SO^2 en SO^3 augmente beaucoup les frais d'établissement d'une pareille fabrique. La VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN, de Mannheim, emploie pour cette raison des *cendres de pyrites*. La pyrite brute est brûlée dans un four à pyrites ordinaire. L'air nécessaire pour la combustion est, avant son introduction dans le four, complètement desséché et réchauffé lors de la calcination des cendres de pyrites encore chaudes. Le mélange gazeux d'acide sulfureux et d'oxygène (air) résultant de la combustion de la pyrite peut entrer immédiatement en réaction; à cet effet, on le fait passer sans retard, avec la température produite dans le four de grillage, à travers la masse de contact contenant du sesquioxyde de fer, que l'on dépose dans une chambre d'oxydation, et par l'action réciproque de l'acide sulfureux, de l'oxygène et de la masse de contact il se forme de l'acide sulfurique anhydre. L'expérience a montré que la transformation de l'acide sulfureux en anhydride sulfurique est considérablement accrue lorsque les gaz sulfureux qui d'un four à pyrites à travail normal se dégagent, par exemple, avec 6 à 8 volumes p. 100 d'acide sulfureux, sont, dans la chambre de réaction ou avant leur entrée dans celle-ci, fortement étendus avec de l'air desséché. On étend par exemple, les gaz de grillage sortant d'un four à pyrites avec 6 à 8 volumes p. 100 en amenant de l'air desséché au-dessus de la couche en voie de grillage et au-dessous de la chambre à réaction ou dans celle-ci, de façon à obtenir un mélange gazeux avec 2 à 3 volumes p. 100 environ d'acide sulfureux. Comme ce grand afflux d'air peut amener dans la chambre à réaction une diminution de température nuisible, il faut avoir soin de réchauffer l'air desséché destiné à la dilution. — Pour éliminer

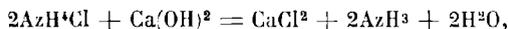
l'arsenic des gaz de grillage, la même société fait passer ces derniers à travers des cendres de pyrites incandescentes.

Ces procédés catalytiques sont supérieurs à tous les autres non seulement pour l'anhydride, mais encore pour la préparation de l'acide sulfurique concentré, au procédé avec chambres de plomb et concentrations subséquentes usité jusqu'ici, de sorte que les appareils à concentration dont il a été question précédemment (p. 564 et suiv.) seront probablement et promptement supplantés. Mais pour la préparation d'acide sulfurique moins concentré (pour la fabrication des superphosphates, etc.), le procédé des chambres est encore actuellement plus avantageux ; il est cependant à croire que lorsque le nouveau procédé aura subi certains perfectionnements, il sera aussi remplacé par ce dernier.

AMMONIAQUE ET SELS AMMONIACAUX ¹

La majeure partie de l'ammoniaque provient de la distillation sèche de la houille (préparation du gaz d'éclairage et fabrication du coke) et en Angleterre des schistes bitumineux ; on en retire de petites quantités comme produit secondaire du traitement des vinasses de betteraves et de la fabrication du noir animal ; les matières animales en putréfaction (vidanges, eaux d'égout, etc.) fournissent aussi de l'ammoniaque ; la transformation de l'azote atmosphérique en ammoniaque est restée jusqu'à présent sans importance pratique, et il en est de même de l'emploi de l'électricité.

Préparation de l'ammoniaque liquide. — On décompose à chaud le sel ammoniac par la chaux caustique :



et l'on fait absorber le gaz ammoniac dégagé par de l'eau froide qui, à 15°, dissout 727 fois son volume d'ammoniaque.

Suivant ISAMBERT, la réaction qui se produit dans la préparation de l'ammoniaque : $\text{CaO} + 2\text{AzH}^+\text{Cl} = \text{CaCl}^2 + 2\text{AzH}^3 + \text{H}^2\text{O}$, exige une quantité de chaleur égale à 10 900 calories. A la température ordinaire, même dans le vide, le mélange ne dégage pas d'ammoniaque, parce qu'il se forme la combinaison moléculaire $\text{CaCl}^2 \cdot 2\text{AzH}^3$, qui n'abandonne son ammoniaque qu'à 180-200°. La baryte et la strontiane ne dégagent également de l'ammoniaque du chlorure d'ammonium qu'à 180-200°, tandis qu'il est mis de l'ammoniaque en liberté par la litharge dès la température ordinaire.

Actuellement, l'ammoniaque liquide est le plus souvent obtenue par *distillation* directe de l'eau du gaz.

L'ammoniaque¹ est surtout employée pour les machines à glace (voy. p. 518), usage pour lequel quelques fabriques fournissent l'*ammoniaque liquéfiée*, pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque et la préparation de sels ammoniacaux.

Extraction de l'ammoniaque de l'eau du gaz. — La teneur en ammoniaque

1. L'ammoniaque est vénéneuse. Des phénomènes d'irritation commencent à se faire sentir dès que l'air renferme 0,05 pour 100 d'ammoniaque ; avec une teneur de 0,06 pour 100, des animaux mouraient quelquefois au bout de 1 h. 1/2 ; quelques-uns supportaient une teneur plus grande. Le carbonate d'ammonium agit comme l'ammoniaque libre. Avec un

de l'eau du gaz (voy. p. 111) varie de 15 à 20 gr. par litre; une partie de l'ammoniaque se trouve dans des combinaisons qui se volatilisent lorsqu'on fait bouillir l'eau, le reste est dans des combinaisons non volatiles :

Combinaisons volatiles.

Ammoniaque libre (rarement),
Carbonate d'ammonium,
Sulfhydrate d'ammonium, $AzH^4.SH$,
Sulfure d'ammonium $(AzH^4)^2S$,
Cyanure d'ammonium,

Combinaisons non volatiles.

Sulfate d'ammonium,
Sulfite d'ammonium,
Hyposulfite d'ammonium,
Thiocarbonate d'ammonium,
Sulfocyanure d'ammonium,
Ferrocyanure d'ammonium,
Chlorure d'ammonium.

Poids spécifique des solutions d'ammoniaque, d'après G. LUNGE et WIERNIK.

POIDS SPÉCIFIQUE À 15°	Az II p. 100	1 LITRE CONTIENT À 15° GR. Az H ³	CORRECTION DU POIDS SPÉCIFIQUE POUR ± 1°	POIDS SPÉCIFIQUE À 15°	Az II ^o p. 100	1 LITRE CONTIENT À 15° GR. Az H ³	CORRECTION DU POIDS SPÉCIFIQUE POUR ± 1°
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,1	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,6	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	301,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

peu d'habitude l'homme peut supporter de 0,03 à 0,05 pour 100 d'ammoniaque. Il faut dans tous les cas éviter une teneur plus élevée dans les ateliers, parce qu'alors on voit apparaître des phénomènes inflammatoires et des nausées.

Les dernières combinaisons sont décomposées lors de la distillation de l'eau du gaz avec de la chaux.

Parmi les *appareils distillatoires*, nous mentionnerons les suivants :

[*Appareil de Mallet*. — Cet appareil, employé par la Compagnie parisienne du gaz, se compose de deux batteries semblables de chacune trois chaudières, A, B et C (fig. 413 et 414) ayant 50 hectolitres de capacité environ, et dont les inférieures A et B sont chauffées par un feu direct; elles sont pourvues d'agitateurs H, H. La chaudière supérieure C sert de laveur et elle est chauffée par les vapeurs sortant de B; de C, le gaz se rend dans un serpentin qui se trouve dans le réservoir F et est refroidi par de l'eau du gaz. Le liquide condensé dans le serpentin coule dans S et de là dans le collecteur Y; les gaz qui s'échappent par la partie supérieure de S traversent un serpentin T, refroidi par l'air extérieur, et se rendent par le tube U dans l'auge à absorption V, remplie d'eau ou d'un acide, suivant qu'on veut préparer de l'ammoniaque liquide ou un sel ammoniacal; les produits condensés en T retournent dans le collecteur Y. L'eau du gaz à distiller arrive par le robinet *a* dans le vase de jauge G, qui communique avec le réfrigérant F. Les chaudières A, B, C et D communiquent entre elles inférieurement au moyen de tubes non visibles dans les figures et supérieurement par les tubes I et J, qui descendent jusque près du fond de B et de C. On peut faire passer au moyen d'un tube à robinet le contenu du réservoir Y dans la chaudière D. Le tube P sert pour conduire en G les vapeurs qui se dégagent du réfrigérant F; Z est un robinet à trois voies qui permet de mettre la chaudière D alternativement en communication avec les tubes qui s'y rendent. En Q se trouve le foyer dont la flamme contourne d'abord la chaudière A et passe ensuite vers B; RR sont des supports en bois revêtus de plomb pour l'égouttage des sels ammoniacaux séparés de l'acide; X est une caisse en plomb pour recevoir les eaux-mères, qui retournent en V.

Lorsque c'est de l'ammoniaque liquide que l'on veut préparer, il faut, avant de commencer la distillation, introduire dans la chaudière C une quantité de chaux suffisante pour décomposer tous les sels ammoniacaux, parce que sans cela les combinaisons ammoniacales volatiles passeraient en même temps que le gaz ammoniac. La chaux est employée sous forme de lait, que l'on prépare avec de l'eau ammoniacale venant du réfrigérant F, dans un réservoir spécial, placé à côté de la chaudière B, avec laquelle il communique au moyen d'un tuyau. Pour préparer du sulfate ou du chlorure d'ammonium, on ajoute beaucoup moins de chaux ou même pas du tout. Lorsqu'on veut commencer une distillation, on établit la communication du vase de jauge G avec le réfrigérant F; l'eau ammoniacale contenue dans ce dernier est conduite au moyen d'un tuyau au fond de F et, après avoir refroidi le serpentin et s'être échauffée, elle sort de F par sa partie supérieure, tombe en D, puis de D en C et ainsi de suite jusqu'en A. Quand on veut fabriquer du sulfate d'ammonium, on supprime le serpentin T et on le remplace par un cylindre de 3 m. de hauteur et de 50 cm. de diamètre, presque jusqu'au fond duquel descend le tube à gaz sortant de S; ce cylindre est maintenu plein au tiers environ au moyen d'un tube de trop-plein recourbé en forme de siphon; ce qui s'écoule par le tube *a* se rend, comme ce qui sort de S, dans le vase collecteur Y. Du cylindre, le gaz passe par un tuyau en fer muni d'un tube de sûreté de Welter dans une grande caisse en plomb, dans laquelle il pénètre par deux tubes en plomb perforés établis sur son

fond; la caisse est remplie aux deux tiers d'acide sulfurique à 53° B. De temps en

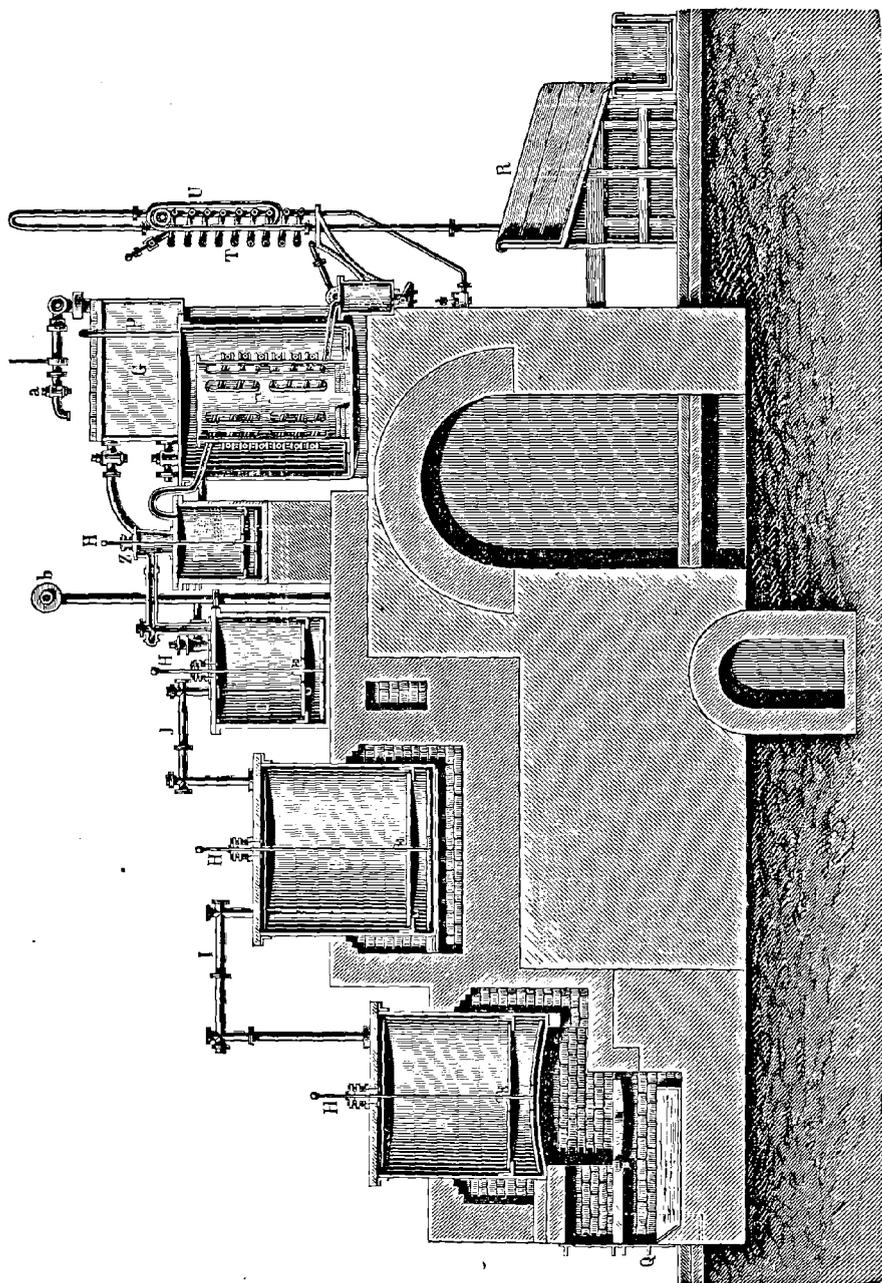


Fig. 413. — Appareil de Mallet (section verticale).

temps, on enlève le sulfate d'ammonium cristallisé à l'aide de pelles en bois; on le

laisse égoutter sur les supports en bois R garnis de plomb et on le dessèche dans une étuve ou sur des plaques de fer.

L'appareil qui vient d'être décrit a été beaucoup simplifié dans ces derniers temps par la réduction du nombre des chaudières et il a été aussi rendu plus parfait par l'adjonction d'une colonne distillatoire à onze plateaux et de quatre rectificateurs surmontant la colonne. Les eaux à traiter arrivent sans interruption dans ces derniers, circulent autour de leurs tubes, puis descendent de plateau en plateau et arrivent finalement dans les chaudières, où la chaux achève de décomposer les

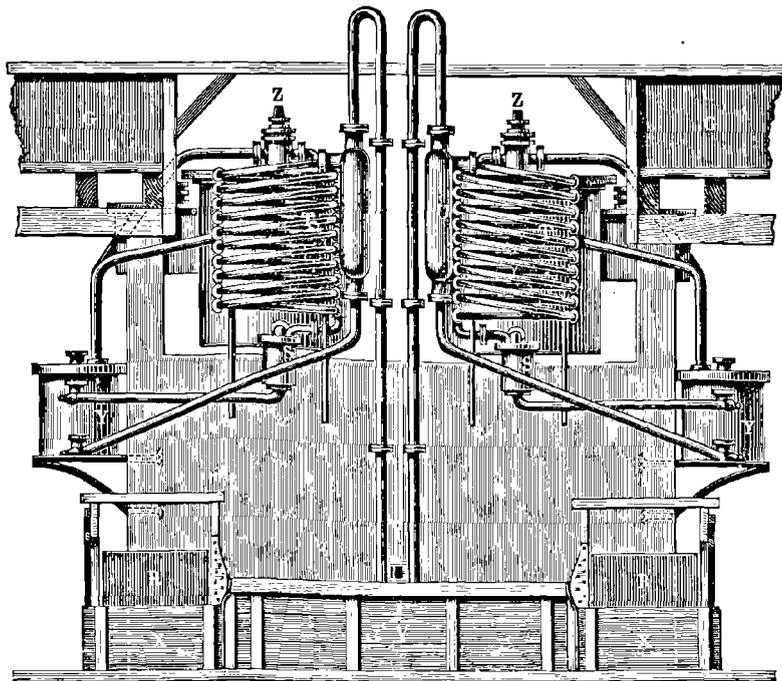


Fig. 414. — Appareil de Mallet (élévation).

sels fixes, les sels volatils ayant été abandonnés dans les colonnes. On a même construit des appareils encore plus simples, réduits pour ainsi dire à la colonne distillatoire, les plateaux de celle-ci, ayant alors une seule calotte, munie de palettes inférieures et tournant autour d'un axe, disposition qui permet d'y introduire la chaux directement, sans que l'on ait à craindre un engorgement.]

Appareil de Grüneberg. — [Une chaudière verticale A (fig. 415 et 416) est chauffée à l'aide de carnaux circulaires partant du foyer *g*; intérieurement elle est pourvue d'un tube central vertical *a*, dont la partie inférieure descend au-dessous du fond de A et des carnaux et est fermée à l'aide d'une grille *d* et du robinet de vidange *r*. Au-dessus de la chaudière A se trouve un vase C, dans lequel on fait arriver par *e* le lait de chaux contenu dans le réservoir G; par-dessus C est une colonne à rectification B, disposée comme celles en usage dans la fabrication de l'alcool. Les tubes F, F partent du couvercle de la chaudière A, pénètrent dans le

vase C et se terminent un peu au-dessus du fond de ce dernier par un orifice recouvert d'une plaque percée d'un grand nombre de petits trous; ces tubes amènent dans le lait de chaux contenu dans C les vapeurs produites en A, lesquelles maintiennent le lait dans une agitation continue. Les vapeurs traversent ensuite les unes après les autres les chambres de la colonne B. Ces chambres sont alimentées

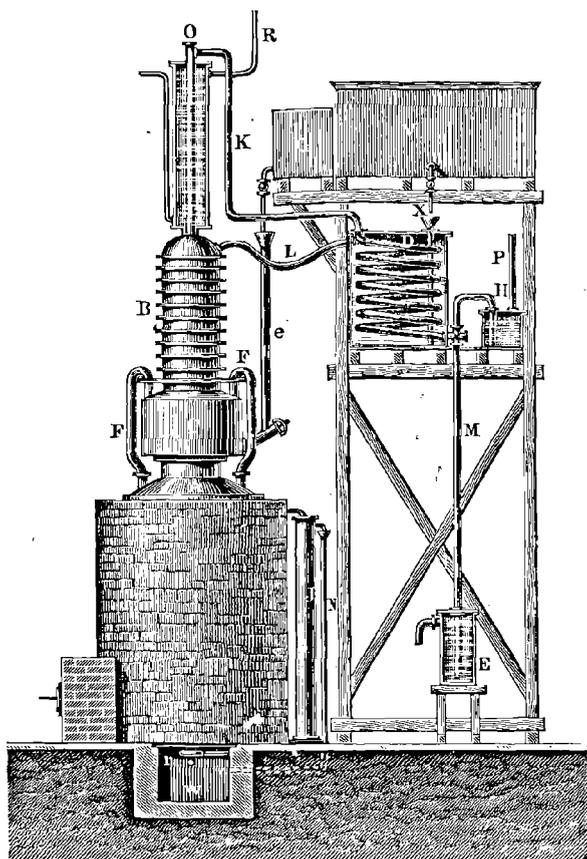


Fig. 415. — Appareil de Grüneberg.

supérieurement par le tube L avec de l'eau du gaz, qui descend peu à peu en parcourant successivement toutes les chambres de B, tandis que les vapeurs se dégageant de A, montent par C et s'y mélangent intimement. Dans sa marche descendante, le liquide est ainsi chauffé peu à peu et dépouillé plus ou moins de ses éléments volatils, tandis que les vapeurs sont partiellement condensées et se mélangent avec le liquide coulant en sens inverse; les vapeurs non condensées, en même temps que celles dégagées du liquide B, s'échappent par le tube K. Le liquide, qui contient encore des sels ammoniacaux non volatils, s'écoule du fond de la colonne B par une ouverture dans le vase à lait de chaux C, et il se mêle avec son contenu pendant que les vapeurs se dégageant par F, F produisent une agitation continue. Les sels ammoniacaux sont ainsi décomposés, et une partie de l'ammoniaque devenue libre se rend par B dans le tube K. Le liquide contenant encore de l'ammoniaque arrive par le tube *c, b* au fond du tube *a*, qui n'est pas exposé au feu; il résulte de là que la chaux mélangée avec le liquide, laquelle se dépose au fond de *a*, ne peut pas former d'incrustations à la surface du tube. Du fond de *a*, le liquide monte par le tamis *d* et il se déverse dans la chaudière extérieure A, où il est chauffé; les vapeurs se dégagent par F, F dans C. Du fond de A, le liquide, maintenant complètement dépouillé d'ammoniaque, s'écoule par le tube *h* dans un vase profond J, dont le contenu forme fermeture hydraulique, et de ce vase il coule par N dans un canal qui le conduit au dehors.

L'appareil de la figure 415 sert pour préparer une solution concentrée de carbonate d'ammonium et du sulfure d'ammonium. Les vapeurs se rendent par le tube réfrigérant O dans le serpentin contenu dans le vase D, où elles se condensent sous forme d'ammoniaque liquide, qui coule dans un vase E, tandis que le gaz non condensé passe dans un vase H, dont le contenu forme fermeture hydraulique; le gaz non condensé dans ce vase se dégage par P. Le vase D est fermé; le serpentin qui s'y trouve est refroidi par de l'eau du gaz fraîche, qui coule du réservoir V par le tube à entonnoir X. L'eau du gaz qui s'est échauffée en D passe par L dans la colonne B. Le tube réfrigérant O sert pour régler la concentration. Plus on refroidit en faisant arriver de l'eau froide dans le vase qui l'entoure, plus il se condense de vapeurs en O

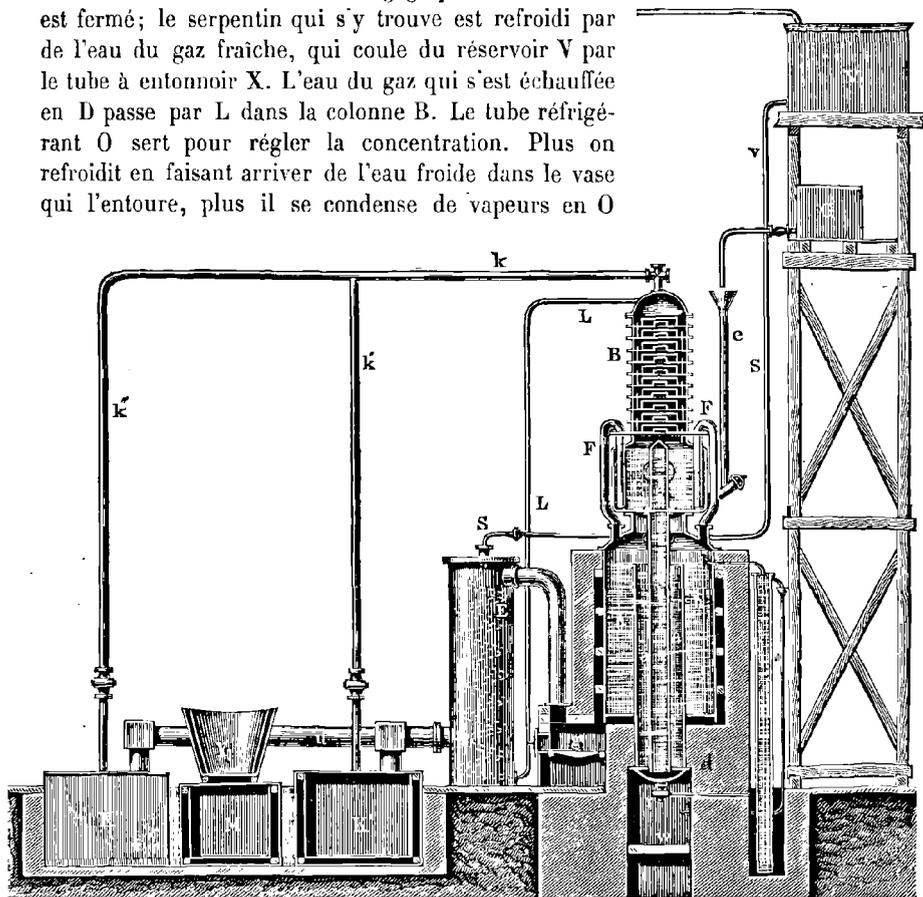


Fig. 416. — Appareil de Grüneberg.

à l'état d'eau, qui retombe dans la colonne B et plus l'ammoniaque qui s'écoule par D est concentrée. On peut, par conséquent, régler à volonté la force de celle-ci. Si l'on voulait préparer immédiatement de l'esprit de sel ammoniac, il faudrait diriger les vapeurs sortant de la colonne dans une série de vases laveurs remplis de lait de chaux et finalement dans un vase à absorption refroidi. L'appareil de la figure 416 sert pour la préparation du sulfate d'ammonium. Ici les vapeurs ammoniacales passent de *k* alternativement, par les tubes *k'* et *k''* dans les vases *K'* et *K''* contenant de l'acide sulfurique. La combinaison de l'ammoniaque avec

l'acide dégage beaucoup de chaleur, de sorte qu'il se forme de la vapeur d'eau, qui, mélangée de gaz à odeur désagréable, passe par le large tube *u* dans le vase E, où elle échauffe l'eau du gaz, qui est amenée par S dans un serpentin, d'où elle monte par L dans la colonne. Les gaz non condensés passent de E par le tube *v* dans le foyer *g*, où brûle l'hydrogène sulfuré, etc. Le sulfate d'ammonium qui se sépare en K' et K'' est versé dans l'égouttoir à double fond Y; l'eau-mère se rassemble dans M.]

GRÜNEBERG et BLUM recommandent d'adapter aux appareils à distiller l'eau ammoniacale une *colonne dite à gradins*. Le liquide pénètre par *a* (fig. 417 et 418) dans la colonne supérieure; il traverse celle-ci à l'encontre des vapeurs qui s'élèvent de bas en haut, et l'ammoniaque volatile est ainsi expulsée. De la partie inférieure de la colonne, l'eau se rend par le tube *c* dans le vase *d*, où le lait de chaux qui y arrive

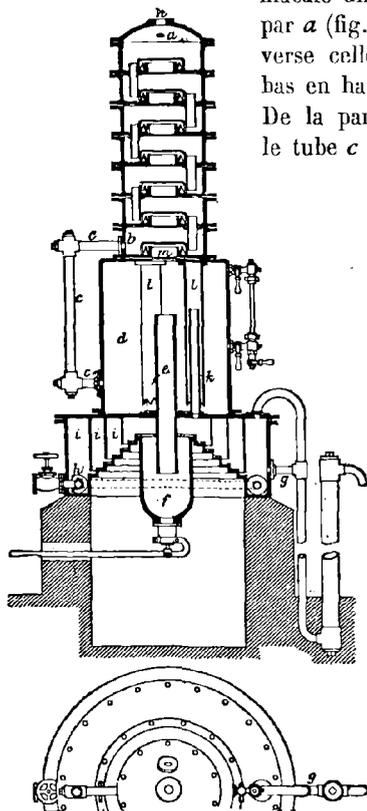


Fig. 417 et 418. — Appareil de Grünberg et Blum.

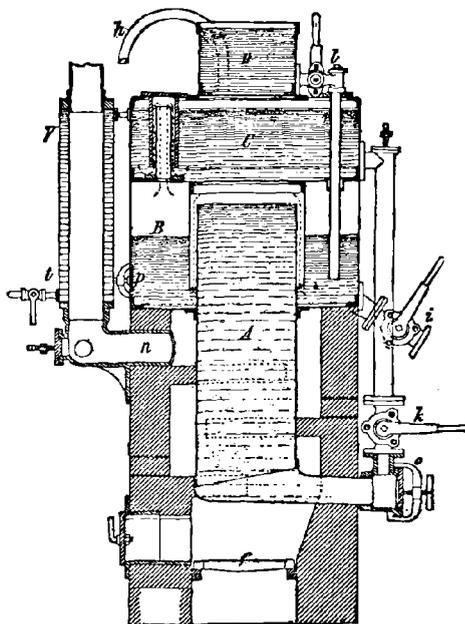
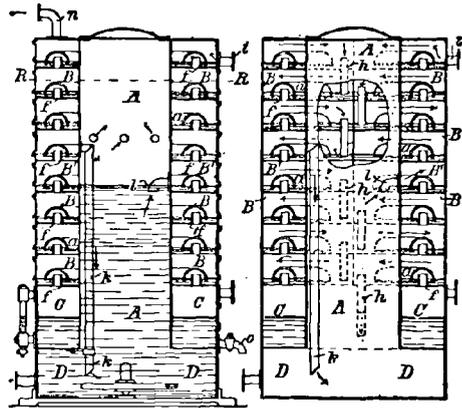


Fig. 419. — Appareil de Gareis.

met en liberté l'ammoniaque combinée. Le liquide ainsi traité s'écoule ensuite par le tube *e* dans le sac à dépôt *f*, et passant par-dessus le bord de ce dernier il tombe sur les *gradins* de la colonne, puis il sort par *g*. Inversement, la vapeur qui sert pour la distillation arrive, par le serpentin perforé *h*, au-dessous de la colonne à gradins et, forcée par les cloisons concentriques *i*, elle monte dans la colonne, passe par *k* dans le tube *l*, qui contraint la vapeur à traverser le liquide contenu dans la chaudière à chaux; elle s'élève ensuite par *m* dans la colonne supérieure, qu'elle abandonne en *n* avec les vapeurs ammoniacales. Il résulte de là que l'eau expulsée qui ne contient plus qu'une partie de l'ammoniaque mise en liberté par la chaux

arrive sur la colonne à gradins en contact aussi intime que possible avec de nouvelles vapeurs.

Appareil de J. Gareis. — Spécialement disposé pour les petites usines à gaz, cet appareil renferme dans les deux réservoirs A et C (fig. 419) le liquide à distiller, tandis que le réservoir B reçoit en outre, du réservoir D, une addition de lait de chaux. A est chauffé par le feu direct entretenu sur la grille *f*; les gaz de la fumée se dégagent par le tuyau *n* dans la cheminée. Les gaz et les vapeurs qui se dégagent du liquide de A passent suivant la direction des flèches à travers le liquide mélangé en B avec du lait de chaux, ils échauffent le contenu de B jusqu'à l'ébullition et traversent de la même manière l'eau ammoniacale fraîche dans le réservoir C, pour se rendre finalement par le tube *h* dans les appareils condenseurs. Lorsqu'après une ébullition prolongée toute l'ammoniaque contenue dans le liquide de B a été expulsée, on vide le réservoir B en ouvrant le robinet *i* et, après avoir refermé ce dernier, on ouvre le robinet *k*, par lequel le liquide C s'écoule dans le réservoir A. Le liquide contenu dans ce dernier monte peu à peu et en passant par-dessus le bord de A, il se déverse dans le réservoir B; lorsque celui-ci a reçu la quantité de liquide nécessaire, on ferme le robinet *k* et, ouvrant ensuite le robinet *l*, on fait couler de D dans B la quantité de lait de chaux suffisante pour expulser l'ammoniaque combinée. Le réservoir C est ensuite rempli avec de nouvelle eau ammoniacale à distiller



Coupe R-R

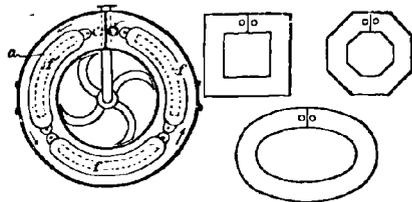


Fig. 420 à 423. — Appareil de Feldmann.

niveau plus élevé; après quoi on recommence l'opération. Il est avantageux de remplir C lentement dans l'espace de quatre heures environ; à cet effet, l'eau du gaz arrivant par *t*, passe lentement à travers le réchauffeur V et arrive ainsi préalablement échauffée dans le réservoir C. En enlevant l'obturateur *o*, on peut suivant les besoins nettoyer commodément le réservoir A. Plusieurs petits trous d'homme *p* servent pour le nettoyage de B. On peut ouvrir C et le nettoyer en enlevant le petit réservoir à lait de chaux D. Le plus petit modèle de cet appareil, qui se trouve en activité depuis longtemps, travaille en vingt-quatre heures 1 m³ d'eau du gaz et n'exige pour le chauffage que 36 kg. de déchets de coke.

FELDMANN recommande de mélanger l'eau du gaz avec de la chaux, puis de la filtrer (à l'aide de filtres-presses ou autrement) et de distiller le liquide clair. Son appareil se compose d'une chaudière A contenant de la chaux (fig. 420 à 423) et d'un certain nombre de cellules distillatoires B, B₁. Le liquide à distiller pénètre

en *i* dans la cellule supérieure B, puis, par le tube de trop-plein *h*, il passe dans les cellules inférieures et, dépouillé des combinaisons ammoniacales volatiles, il se rend par le tube *k* dans la chaudière A, qui, à des intervalles déterminés, reçoit par une conduite aboutissant dans sa partie inférieure D une certaine quantité de lait de chaux, afin de mettre en liberté l'ammoniaque combinée. Un courant de vapeur introduit en D par un tube à plusieurs branches assure le mélange du liquide ammoniacal avec le lait de chaux. Le liquide ammoniacal entre par *l* dans la cellule B₁, il passe de là, par des tubes de trop-plein, dans les cellules inférieures B et finalement dans la cellule collectrice C, puis il quitte l'appareil en *o*, complètement dépouillé d'ammoniaque. La vapeur nécessaire pour la distillation est amenée par une conduite aboutissant dans la partie supérieure de la cellule C, tandis que les produits de la distillation sortent par le tube *n*.

La Société de constructions mécaniques de Berlin-Anhalt place le laveur à lait de chaux au-dessus de la chaudière à distiller, à une hauteur telle que le lait de chaux, non complètement épuisé, coule spontanément et sans interruption dans la chaudière distillatoire, et en même temps on prend soin que le laveur reçoive toujours des quantités de chaux beaucoup plus grandes que celles qui sont nécessaires, pour combiner l'acide carbonique, etc. L'arrangement des appareils et leur maniement sont de cette façon beaucoup simplifiés, parce qu'il fallait jusqu'ici des dispositions particulières pour évacuer le contenu des laveurs dans la chaudière distillatoire.

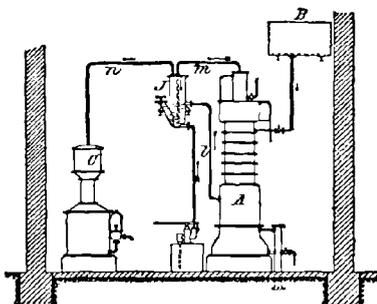


Fig. 424.

Appareil de la Société de Berlin-Anhalt.

Du réservoir B (fig. 424), l'eau ammoniacale à traiter coule dans la chaudière à distillation A. Les produits de la distillation sont amenés par le tube plongeur *m* dans le laveur à lait de chaux J et de là par le tube *n* dans le réfrigérant C. Le laveur J est alimenté de lait de chaux par sa partie inférieure, tandis que le lait est amené automatiquement dans A par le tube de trop-plein *l*. Afin que le lait de chaux sorte de lui-même du laveur, celui-ci est disposé de façon que l'orifice de son tube de trop-plein se trouve plus haut que la surface du liquide contenu dans le vase distillatoire A.

Appareil de Solvay. — D'après SOLVAY, il est très important d'éliminer, avant la distillation proprement dite de l'eau ammoniacale, l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré. L'appareil séparateur destiné à l'élimination de ces gaz forme une colonne S (fig. 425), composée d'un certain nombre de compartiments superposés *b* à *b*₁. Chacun de ces compartiments contient un serpentín *c* à *c*¹. Le serpentín de chaque compartiment est en communication libre avec ceux des compartiments voisins au moyen des tubes extérieurs recourbés *w* à *w*³. Chaque compartiment communique avec celui qui lui est immédiatement supérieur au moyen d'un ajutage *d*¹ à *d*⁴ recouvert d'un capuchon *e*¹ à *e*⁴, ainsi qu'avec le compartiment immédiatement inférieur, à l'aide d'un tube de trop-plein *f*¹ à *f*⁴. Les produits volatils dégagés dans l'appareil distillatoire proprement dit A s'échappent par le tube *t*, qui les conduit dans

Le serpentín *c* du compartiment inférieur *b*; ils parcourent *c* dans toute son étendue, passent ensuite par *w* dans le serpentín *c*¹, de ce dernier par *w*¹ dans *c*², et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'ils arrivent du serpentín supérieur par *w*⁴ et *l* dans le condenseur C, duquel ils s'écoulent sous forme d'un liquide concentré, par le tube *s*, dans le récipient X. Le condenseur est également composé d'un certain nombre de compartiments superposés *g*, dont chacun communique avec celui qui lui est immédiatement inférieur au moyen d'un tube de trop plein, et qui tous renferment un serpentín *i*. A chacun des tubes recourbés *w* à *w*³ on peut adapter un tube *z*, afin de conduire le liquide formé dans les serpentíns dans un collecteur *u*, duquel

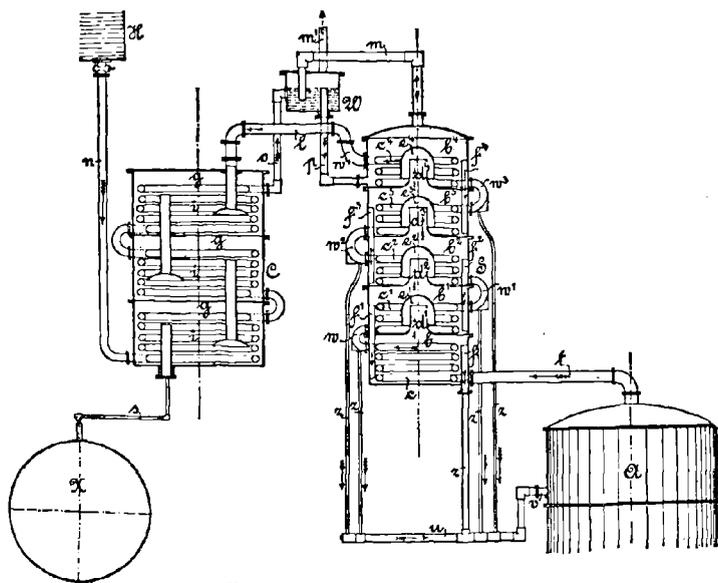


Fig. 425. — Appareil de Solvay.

par exemple, par *v*, ils retournent dans l'appareil distillatoire, où arrivent en même temps les eaux ammoniacales à distiller.

La section inférieure du serpentín *i* communique par le tube *n* avec le réservoir H contenant les eaux ammoniacales. Ces dernières descendent par *n* dans le serpentín, puis parcourent celui-ci de bas en haut, où elles s'échauffent en condensant les gaz ou les vapeurs arrivant par *l*. Les eaux ammoniacales ainsi réchauffées à une température convenable, 40° environ, montent du serpentín *i*, par le tube *o*, dans le laveur W, où elles lavent les vapeurs et les gaz se dégageant par *m* du compartiment supérieur *b*⁴ de l'appareil séparateur, et elles absorbent toute l'ammoniaque que ces gaz ou ces vapeurs peuvent encore contenir, tandis qu'elles laissent dégager par *m*¹ tout l'acide carbonique et tout l'hydrogène sulfuré qu'elles renferment. Du laveur *k*, les eaux ammoniacales descendent par le tube *p* dans le compartiment supérieur *b*⁴ du séparateur; elles s'y réchauffent au contact du serpentín *c*⁴, coulent par le tube de trop-plein *f*⁴ dans le compartiment *b*³, où elles acquièrent au contact de serpentín *c*³ un degré de chaleur encore plus élevé; elles tombent ensuite par *f*³ en *b*², puis par *f*² en *b*¹ et enfin par *f*¹ en *b*, d'où elles sortent par le tube de trop-plein

f, pour passer par la conduite *r* en *v* dans l'appareil distillatoire proprement dit A. Pendant leur passage à travers les compartiments *b*⁴ à *b*¹ et *b*, les eaux ammoniacales sont peu à peu portées à une température de plus en plus haute. Le dégagement de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré commence dans les compartiments supérieurs *b*⁴ et *b*³ et il se continue dans les inférieurs, *b*² et *b*¹. Dans ces derniers, la température est si élevée qu'en même temps que ces gaz il se dégage aussi de l'ammoniaque; mais comme celle-ci doit, dans les compartiments supérieurs suivants, traverser des colonnes liquides dont la température va toujours en diminuant, elle s'y condense de nouveau ou s'y redissout, tandis que l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré ne se dissolvent pas, mais montent à l'état de gaz dans le haut de l'appareil.

Les gaz devenus libres dans le compartiment supérieur *b* se dégagent par *d*¹ et *b*¹, étant forcés pour cela de traverser au-dessous du capuchon *e*¹ le liquide contenu en *b*¹, en favorisant ainsi le dégagement des gaz de ce dernier, qu'ils entraînent avec eux par *d*² en *b*², où le capuchon *e*² force de nouveau le courant gazeux à traverser une colonne liquide. En même temps, le courant gazeux perd encore une partie de son ammoniaque, tandis qu'il absorbe de nouvelles quantités d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré. Ces processus se renouvellent dans les compartiments *b*³ et *b*⁴, de sorte que les gaz qui s'échappent finalement ne contiennent plus que de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré, avec une faible quantité d'ammoniaque, qui est redissoute dans le laveur W. On peut, si cela est nécessaire, faire encore passer les gaz qui se dégagent de ce dernier par *m*¹ dans un autre appareil laveur rempli d'acide.

La solution d'ammoniaque concentrée qui se rassemble en X peut, suivant la marche de l'appareil, être obtenue avec la teneur en ammoniaque que l'on désire; on peut à volonté préparer un liquide caustique avec une densité de 1° B. environ, ou même d'une densité encore plus faible, jusqu'à 0° B., par exemple, avec 20 à 30 p. 100 d'ammoniaque ou bien un liquide seulement en partie caustique d'une concentration encore plus grande.

D'après les indications de la *Société de constructions mécaniques* de Berlin-Anhalt (1897), l'eau du gaz, préalablement chauffée dans un réchauffeur et traitée par la chaux dans le vase à décomposition de la colonne au moyen de vapeur de tension, dégage un mélange de gaz et de vapeurs, qui se compose essentiellement d'ammoniaque, d'acide carbonique, d'hydrogène sulfuré, de matières empyreumatiques et de vapeur d'eau. La majeure partie de cette dernière se condense à l'état d'eau dans la colonne placée sur le vase à décomposition et retombe dans celui-ci. Le reste du mélange est dirigé dans un laveur rempli de lait de chaux, qui absorbe la chaleur des gaz et est amené en sens contraire en quantité seulement un peu plus grande que celle qui est nécessaire pour l'absorption de l'acide carbonique. Le soufre qui a pu être absorbé est ultérieurement volatilisé par la température devenant de plus en plus haute. Le carbonate de chaux, en quittant le premier laveur (compté à partir de la colonne), se rend dans la partie inférieure de l'appareil à colonne, où est volatilisée l'ammoniaque qui a pu être absorbée. Il est donc impossible que, de là, du soufre retourne dans la colonne. Le mélange gazeux dépouillé de l'acide carbonique est refroidi dans un réfrigérant et ensuite dirigé dans un laveur, auquel est amené en sens contraire du mouvement du mélange gazeux un léger excès de lait de chaux

froid, qui absorbe complètement le soufre, de sorte que le laveur et le filtre à charbon qui suivent n'ont plus qu'à absorber les matières empyreumatiques. L'élimination simultanée de l'acide carbonique et du soufre n'est pas avantageuse, parce qu'on ne peut être sûr de l'obtenir qu'en employant un grand excès de chaux.

D'après d'autres indications, l'eau du gaz est mélangée avec 6 p. 100 de chaux, puis portée doucement à l'ébullition, et à l'aide d'un agitateur contenu dans la chaudière elle est brassée toutes les dix minutes, afin d'empêcher la chaux d'adhérer aux parois du vase. Les vapeurs ammoniacales, après avoir subi un premier refroidissement dans un réfrigérant placé au-dessus de la chaudière, passent dans les laveurs à chaux. Dans le premier laveur on met, par exemple, 30 litres de lait de chaux concentré et, dans chacun des deux autres, 20 litres. Le quantité de chaux doit être suffisante pour retenir tout l'hydrogène sulfuré dans les laveurs, afin que les deux filtres à charbon n'aient à absorber que les matières empyreumatiques. On doit donc essayer fréquemment à l'aide du papier de plomb les produits précipités dans le troisième laveur, afin de s'assurer s'il renferme du soufre. S'il existe encore du soufre dans ce laveur, il faut ajouter une plus grande quantité de chaux. Si cela ne suffit pas, les laveurs doivent recevoir une addition de fer, que l'on prépare avec de la limonite. Du troisième laveur, les vapeurs ammoniacales passent dans le serpentín réfrigérant. Toutes les vapeurs aqueuses doivent être condensées dans ce dernier, de façon qu'il ne pénètre dans les filtres qui suivent que du gaz ammoniac sec. Le serpentín est refroidi avec de l'eau. Si l'on refroidit trop fortement, les vapeurs ammoniacales sont absorbées par l'eau condensée et coulent sous forme d'ammoniaque liquide dans le troisième laveur; si, au contraire, on laisse l'eau de réfrigération devenir trop chaude, des vapeurs aqueuses passent du serpentín dans le filtre et sont finalement précipitées dans le vase à absorption; en outre, la pureté est fâcheusement influencée, les substances qui doivent être retenues par les filtres passant alors à travers ceux-ci. — Au début de l'opération une température de 30°, qu'ensuite on élève à 40°, peut-être considérée comme convenable.

Du serpentín, les vapeurs ammoniacales passent dans les deux filtres. Ces derniers ont à une certaine distance au-dessus de leur fond proprement dit un faux-fond perforé, sur lequel est placé du charbon de bois bien cuit, en morceaux gros comme des noix. Le reste de l'humidité et les matières empyreumatiques sont retenus dans ces filtres. Pour obtenir un produit pur, il convient de charger les deux filtres avec du charbon de bois et de renouveler la charge du premier filtre au plus tard après la dixième distillation. Le deuxième filtre supporte vingt distillations. Le charbon saturé est recuit dans une cornue et il peut ensuite être employé de nouveau. Dans quelques établissements, on charge le premier filtre avec du charbon recuit et du coke éteint avec de l'eau de chaux. Des filtres, les vapeurs ammoniacales passent dans les appareils à absorption, remplis à moitié avec de l'eau distillée.

Pour transformer en ammoniaque l'azote contenu dans le charbon de tourbe, on a essayé de continuer la carbonisation au milieu d'un courant de vapeur d'eau. Les résultats obtenus jusqu'à présent sont sans importance pratique.

[Ammoniaque produit secondaire de la fabrication du coke et de la combustion de la houille et de la tourbe en gazogènes. — Parmi les différents systèmes qui ont été imaginés en vue de condenser l'ammoniaque qui se produit dans la fabrication du coke, ceux de KNAB, de PERNOLET, d'HOFFMANN-OTTO, de CARVÉS et

de SIMON CARVÈS, sont les plus importants. Le rendement en ammoniacque ainsi obtenu est en moyenne de 10 kg. de sulfate par tonne de houille carbonisée.

Le gazogène construit par LENCAUCHEZ pour la combustion de la *tourbe* est disposé de façon qu'on puisse recueillir les produits ammoniacaux, qui sont ensuite traités pour ammoniacque dans des appareils spéciaux, également construits par LENCAUCHEZ. Ces appareils consistent en une colonne en fonte qui est munie supérieurement de plateaux à calottes et inférieurement de plateaux à chicanes. Cette colonne est établie sur un laveur cylindrique à palettes et à cloisons, où a lieu le traitement par la chaux; elle communique inférieurement avec deux serpentins munis de tuyaux de rétrogradation. Les eaux à traiter arrivent par le bas dans un des bacs où plongent les serpentins, traversent le second, et après s'être ainsi réchauffées passent dans la colonne, où elles se dépouillent des sels volatils, puis dans le laveur, où a lieu la décomposition des sels fixes par la chaux, après quoi elles sortent de l'appareil complètement épuisées. Ces gaz marchent en sens inverse et, après avoir subi dans les serpentins une condensation partielle, dont les produits retournent à la colonne, ils se rendent dans le vase à absorption contenant de l'acide sulfurique étendu.

Lorsqu'on veut extraire l'ammoniacque des gaz qui se produisent dans la combustion de la *houille* en gazogènes, il faut mélanger l'air qui alimente ces derniers avec des vapeurs aqueuses, qui ont pour effet d'augmenter dans une grande proportion la teneur en ammoniacque des gaz (procédé MOND).]

Ammoniacque extraite de l'urine putréfiée. — Dans la putréfaction de l'urine, l'urée, $\text{CH}_4\text{Az}_2\text{O}$, se transforme en carbonate d'ammonium en absorbant de l'eau. L'urine putréfiée est employée telle quelle, par exemple, pour désuinter la laine et pour dégraisser le drap, ou bien elle est soumise à la distillation. Le produit de celle-ci se nomme *esprit d'urine*.

[Les vidanges recueillies à Paris sont transportées dans différentes usines des environs, où elles sont déversées dans des réservoirs couverts et étanches; étant abandonnées à elles-mêmes dans ces réservoirs elles laissent bientôt déposer une boue noirâtre, qui est employée pour la préparation de la poudrette (voy. *Engrais*), et le liquide plus ou moins trouble, désigné sous le nom d'*eau-vanne*, est ensuite écoulé dans d'autres bassins, où on le laisse fermenter; au bout d'un mois environ, le liquide est bon à distiller.

L'appareil distillatoire le plus ancien est celui qui a été imaginé par FIGUERA. Il est actuellement remplacé par des dispositifs plus avantageux, dont quelques-uns consistent en appareils à colonne et parmi lesquels nous citerons ceux de MARGUERITE et SOURDEVAL, de SINTIER et MUHÉ, de BILANCE, d'HENNEBUTTE et DE VAURÉAL, qui offrent chacun leurs avantages particuliers.

L'*appareil de MARGUERITE et SOURDEVAL*, par exemple, se compose : 1° d'une colonne distillatoire en fonte de 1 m. 30 de diamètre et formée de 22 plateaux communiquant entre eux à l'aide de tubes verticaux et munis en outre chacun de 10 orifices recouverts par des calottes; 2° d'un réfrigérant à rétrogradations multiples alimenté par l'eau vanne. Celle-ci, déjà échauffée dans le réfrigérant, pénètre dans la colonne vers sa partie supérieure et s'écoule jusqu'en bas de plateau en plateau, puis sort par un tube-siphon, après avoir été complètement épuisée. De la vapeur d'eau venant d'un générateur pénètre dans le pied de la colonne et porte à l'ébullition la couche d'eau vanne qui se trouve sur chaque plateau. Le carbonate et le sul-

fure d'ammonium entraînés par la vapeur d'eau pénètrent dans le réfrigérant et le liquide condensé (dissolution concentrée de carbonate d'ammonium mélangé de sulfure) est recueilli dans un vase refroidi par un courant d'eau, pour être ensuite employé à la fabrication du chlorure d'ammonium ou de l'alcali volatil. Les vapeurs qui ne sont pas condensées se rendent dans un bac en bois garni de plomb et couvert, contenant de l'acide sulfurique à 53° B., par lequel l'ammoniaque est transformée en sulfate. La dissolution de sulfate d'ammonium ainsi obtenue marque 25° B. environ; on l'évapore dans des bacs chauffés à l'aide de serpentins à vapeur, en pêchant le sel au fur et à mesure qu'il se précipite, le laissant ensuite égoutter et le séchant.

Dans l'*appareil de BILANCE* la distillation a lieu sous pression réduite, et le dispositif offre beaucoup de ressemblance avec l'appareil à triple effet des sucreries. Il se compose, d'après C. VINCENT, de quatre caisses tubulaires verticales, en fonte, hermétiquement closes et chauffées au moyen de la vapeur. Les eaux vannes se trouvent portées dans ces chaudières à la température de 60-65°, laquelle est suffisante pour leur faire abandonner l'ammoniaque qu'elles renferment, grâce à la diminution de pression produite par une pompe à air. Les vapeurs ammoniacales qui se dégagent se rendent dans une caisse fermée, communiquant avec la pompe à air. Cette caisse contient des eaux-mères d'un traitement précédent, et de temps en temps on y fait arriver de l'acide sulfurique à 53°B. Les vapeurs ammoniacales, avant de se rendre dans l'acide sulfurique, viennent barboter dans une solution faible de sulfate d'ammonium, contenue dans un laveur, qui fonctionne comme vase de sûreté. La solution de sulfate d'ammonium obtenue est évaporée à la vapeur, puis abandonnée à cristallisation.

Les appareils qui viennent d'être mentionnés sont disposés pour la distillation des eaux vannes claires, mais il en existe d'autres qui sont spécialement destinés au traitement des eaux tenant encore beaucoup de matières solides en suspension et même du *tout-venant*. Tels sont les appareils de CHEVALET, de P. MALLER et de LENCAUCHEZ.

L'emploi des vidanges pour la préparation de l'ammoniaque a déjà perdu beaucoup de son importance et en perdra encore davantage, au fur et à mesure de l'introduction du *tout à l'égoût*.

Ammoniaque des os. — En soumettant à la *distillation sèche* les *substances animales*, telles que les os, la corne (sabots des chevaux, des bêtes à cornes, tournures de corne), les rognure de peaux (queues, têtes et pieds provenant des tanneries), la chair des animaux morts, etc., la substance organique se décompose et forme du carbonate d'ammonium, de l'eau, du cyanogène et du sulfure d'ammonium, et une huile, ou huile d'os, qui contient les bases organiques suivantes : pyridine C⁵H⁸Az, picoline C⁶H⁷Az, lutidine C⁷H⁹Az et collidine C⁸H¹¹Az. Le carbonate d'ammonium se dépose en partie à l'état solide dans des réfrigérants sous forme de *sel de corne de cerf* (*sal cornu cervi*), ou bien il reste en partie dissous dans le liquide aqueux (esprit de corne de cerf, *spiritus cornu cervi*).

Ammoniaque produit secondaire de la fabrication du sucre de betteraves. — Lorsqu'on fait bouillir le jus de betteraves mélangé de lait de chaux, il se dégage de l'ammoniaque, qui est quelquefois traitée pour sulfate d'ammonium.

Lors du traitement des *mélasses de betteraves* pour alcool et vinasse, cette dernière, traitée par le procédé VINCENT, donne aussi de l'ammoniaque. Une fabrique de

Courrières retirait annuellement autrefois des eaux de condensations des vinasses de betteraves 480 tonnes de sulfate d'ammonium (outre 30 tonnes d'alcool méthylique).

Si, d'après L. STERNBERG (1899), on évapore jusqu'à 30° B. environ les liqueurs provenant du désucrage des mélasses, puis si on les mélange avec des matières poreuses, par exemple avec du coke granulé, et si l'on fait passer au-dessus de la masse un courant d'air contenant une petite quantité de vapeur d'eau, en élevant en même temps peu à peu la température, de l'ammoniaque commence à se dégager vers 100°; le dégagement est déjà très abondant à 150°, et à 300° plus de 50 p. 100 des combinaisons azotées sont déjà transformées en ammoniaque. En élevant encore plus la température, il se forme aussi de l'ammoniaque aux dépens des composés azotés plus difficilement décomposables, et à 500° environ la décomposition est pratiquement terminée. — Les *vinasses de mélasses*, mélangées avec de la bauxite et chauffées, fourniraient de grandes quantités d'ammoniaque.

Sels ammoniacaux importants au point de vue industriel. — Le *sel ammoniac* (chlorure d'ammonium, chlorhydrate d'ammoniaque), AzH^+Cl^- , était autrefois importé d'Égypte, qui du XIII^e siècle à la deuxième moitié du XVIII^e, posséda le privilège exclusif de fournir toute l'Europe de sel ammoniac¹.

Le sel ammoniac est généralement obtenu par neutralisation de l'eau du gaz au moyen d'acide chlorhydrique. Le produit brut est purifié par sublimation. La *sublimation* s'effectue dans des *chaudières* en fonte *w* (fig. 426) revêtues intérieurement de briques réfractaires. Lorsque le sel ammoniac a été introduit dans la chaudière, on chauffe celle-ci jusqu'à ce que toute l'eau du sel ait été expulsée. On dispose ensuite sur le bord de la chaudière un lut d'argile et l'on applique sur cette matière les couvercles en fonte F, C et H, qui ont la forme de verres de montres. Ces couvercles peuvent être élevés et abaissés au moyen des poulies et des poids A, B, C et D. Lorsque le gâteau sublimé a atteint une épaisseur de 6 à 12 cm., on interrompt la sublimation, on enlève du couvercle la masse solidifiée, et, à l'aide d'un couteau, on fait tomber les impuretés qui y adhèrent. Une étuve qui se trouve à côté du four à sublimer, et qui peut être fermée au moyen du registre E et du mécanisme A, sert pour la dessiccation du sel ammoniac à sublimer.

La sublimation du sel ammoniac se fait aussi fréquemment dans des *pots* ou des *ballons de verre*. Le sel à sublimer est mélangé avec 20 ou 30 pour 100 de son poids de charbon animal pulvérisé, et le mélange est chauffé, jusqu'à ce qu'il soit sec et pulvérulent, dans une capsule d'argile ou de plomb, et ensuite introduit dans les vases à sublimation.

Le sel ammoniac qui se rencontre dans le commerce est soit *sublimé*, soit *crystallisé*. Le premier se présente sous forme de disques méniscoïdes du poids de 5 à 50 kg., qui sont blancs, transparents, sonores et formés de plusieurs couches parallèles fibreuses et faciles à séparer. Presque tout le sel ammoniac que l'on trouve maintenant dans le commerce est en cristaux fins résultant de la purification par recristallisation du sel sublimé.

1. En Égypte, on préparait le sel ammoniac en brûlant la fiente des chameaux, qui, dans ce cas, sert de combustible. En Europe, on a d'abord préparé le sel ammoniac en soumettant à la distillation sèche les tourteaux d'huile et au moyen de la suie résultant de la combustion de la houille brune. La première fabrique de sel ammoniac établie en Allemagne fut celle des frères GRAVENHORST, de Brunswick (1759).

Dans l'industrie, on se sert du sel ammoniac pour l'étamage et le zincage du cuivre, du fer et du laiton, ainsi que pour souder. On l'emploie en outre dans l'impression des tissus et la fabrication des couleurs, ainsi que pour la préparation du mastic de fer (1 partie de sel ammoniac, 2 parties de soufre et 50 parties de limaille de fer), de l'ammoniaque pure, du carbonate d'ammonium et d'autres combinaisons de l'ammonium.

Sulfate d'ammonium. — Le *sulfate d'ammonium*, $(\text{AzH}^4)\text{SO}^4$, se trouve dans la nature en petite quantité dans le minerai appelé *mascagnin* et en grande quantité à côté de l'acide borique dans l'Italie centrale. Parmi les sels ammoniacaux préparés dans la grande industrie, le sulfate offre maintenant l'importance la plus grande. Son emploi comme *engrais*¹ a augmenté dans des proportions considérables.

Comme on l'a dit p. 591, on obtient le sulfate d'ammonium en faisant passer un courant d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium dans de l'acide sulfurique. On

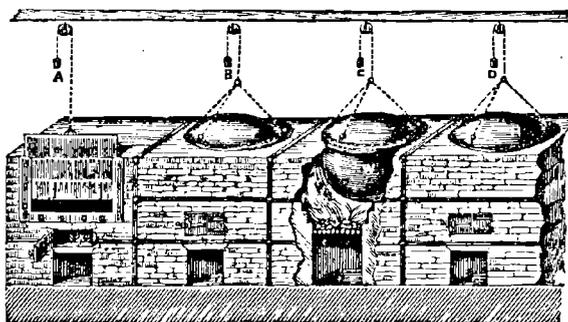


Fig. 426. — Chaudières pour la sublimation du sel ammoniac.

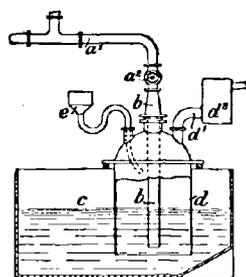


Fig. 427. — Appareil pour la préparation du sulfate d'ammonium.

peut, par exemple, amener l'ammoniaque par le tube a^1, b (fig. 427) dans l'acide contenu dans le vase de saturation c . Comme pendant cette opération il se dégage des gaz, de l'hydrogène sulfuré notamment, on dispose à l'intérieur de la caisse c , au-dessus du tube adducteur b , une cloche d , ouverte inférieurement; cette cloche reçoit les gaz et les entraîne, par un tube d^1 et l'appareil d^2 dans une cheminée. Au lieu de retirer vers la fin de la saturation le sel formé, on verse, d'après SAUER, dans la cloche c par l'entonnoir e , un peu de l'acide qui se trouve dans la caisse c en dehors de la cloche d , de façon que cet acide encore non saturé se mélange avec celui qui occupe l'intérieur de la cloche, et on continue ainsi jusqu'à saturation de tout l'acide. Lorsqu'on a atteint ce point, on dirige l'ammoniaque dans un second appareil par le tube a^1 , après avoir fermé le robinet a^2 . On puise le sel contenu dans la caisse c et à l'eau-mère qui reste on ajoute de nouvel acide. On peut ensuite, lorsque le travail dans le deuxième appareil est terminé, le reprendre dans le premier, et ainsi de suite.

1. La valeur des sels ammoniacaux considérés comme engrais est, d'après les expériences de HAWZ, plus grande qu'on ne l'admet généralement. La plupart des plantes : millet, orge, riz, sarrasin, trèfle incarnat, pois, se développent mieux avec un engrais ammoniacal qu'avec le *salpêtre*. Le contraire a lieu pour le maïs et l'avoine. Le froment et l'orge tiennent le milieu, le froment inclinerait plus vers l'ammoniaque, l'orge vers le *salpêtre*. L'Allemagne a encore importé, en 1890, 29 000 tonnes de sulfate d'ammonium.

Les cristaux, généralement colorés en brun, peuvent être purifiés par redissolution, filtration de la solution à travers du charbon animal et cristallisation, ou bien en évaporant la solution jusqu'à cristallisation et en retirant du liquide les cristaux qui se séparent pendant l'évaporation, les laissant égoutter et les desséchant.

Carbonate d'ammonium. — Le carbonate d'ammonium du commerce est un mélange de bicarbonate d'ammonium et de carbamate d'ammonium. Il était autrefois extrait directement des produits de la distillation sèche des os, mais maintenant on l'obtient par sublimation d'un mélange de sel ammoniac et de craie (ou de carbonate de baryum). On introduit dans les vases à sublimation un mélange de 4 parties de craie et de 4 parties de chlorure d'ammonium et, pendant l'opération, on fait passer dans les vases un courant d'acide carbonique. On peut aussi mettre en contact de l'acide carbonique et de l'ammoniaque.

Le carbonate d'ammonium fraîchement sublimé constitue une masse blanche, cristalline et transparente, qui, au contact de l'air, abandonne de l'ammoniaque en absorbant de l'eau et se convertit alors à sa surface en bicarbonate d'ammonium, $\text{AzH}^4 \cdot \text{HCO}^3$, qui forme une couche de poussière cristalline blanche. A cause de son odeur pénétrante, le carbonate d'ammonium porte le nom de *sel odorant* (sel volatil d'Angleterre). Le carbonate d'ammonium pur est employé dans la thérapeutique et il sert en outre dans la préparation des pâtisseries et des pains d'épices pour faire lever la pâte. Le bicarbonate d'ammonium, mis en contact avec une solution saturée de sel marin, en précipite le sodium à l'état de bicarbonate; sur cette réaction est basé le *procédé dit à l'ammoniaque*, pour la fabrication directe de la soude avec le sel marin.

Perchlorate d'ammonium. — Pour obtenir le perchlorate d'ammonium, on part du perchlorate de sodium, facilement soluble et par suite particulièrement convenable pour les réactions avec double décomposition, et on traite la solution concentrée de ce sel par la solution concentrée d'un sel d'ammonium très soluble dans l'eau, ce qui donne un précipité de perchlorate d'ammonium. On emploie comme sel ammoniacal le nitrate d'ammonium, en évitant l'altération de la pureté du perchlorate d'ammonium précipité par des sels étrangers. Une solution concentrée de perchlorate de sodium est traitée par le nitrate d'ammonium ou par une solution très concentrée de ce sel (75 à 77 parties de nitrate d'ammonium pour 213 parties de perchlorate de sodium). Par ce traitement, le perchlorate d'ammonium se précipite sous forme de petits cristaux très fins, que l'on égoutte à l'aide d'un filtre centrifuge ou d'un autre dispositif approprié. Le perchlorate ainsi obtenu est ensuite recristallisé dans l'eau bouillante.

Nitrate d'ammonium. — Le nitrate d'ammonium (azotate d'ammonium), $\text{AzH}^4 \cdot \text{AzO}^3$, s'obtient en décomposant le sulfate d'ammonium par le nitrate de potassium (ou le nitrate de baryum); il se produit dans le liquide un précipité de sulfate de potassium et le nitrate d'ammonium qui reste en solution est extrait par évaporation de la liqueur et cristallisation; on peut aussi chauffer dans une cornue à 200-230° et dans le vide 17 parties de nitrate de sodium et 19 parties de sulfate d'ammonium. Le nitrate d'ammonium sublime. Lorsqu'on le dissout dans l'eau, il produit un abaissement de température tellement considérable qu'on l'a employé sous le nom de *sel réfrigérant* pour préparer de la glace. Lorsqu'on le chauffe, il se dédouble en pro-

toxyde d'azote et vapeur d'eau ($\text{Az}^2\text{O} + 2\text{H}^2\text{O}$). On s'en sert beaucoup depuis quelque temps pour la préparation de différents *explosifs*.

Nitrite d'ammonium. — Pour préparer le nitrite d'ammonium, on ajoute à 1-2 kg. d'acide arsénique 150 à 200 cm³ d'un mélange à volumes égaux d'eau et d'acide azotique à 66 p. 100 et on chauffe; s'il apparaît des vapeurs rouges, on ajoute peu à peu et goutte à goutte de nouvelles quantités de l'acide; on obtient ainsi un courant gazeux contenant de grandes quantités de bioxyde d'azote. On dépouille ce gaz de l'acide azotique entraîné, et on le fait ensuite passer dans une éprouvette remplie de carbonate d'ammonium en poudre grossière. 200 gr. de ce sel sont ainsi transformés, au bout de vingt-quatre à trente-six heures, en nitrite d'ammonium. On reprend le produit de la réduction par l'alcool absolu, on précipite par l'éther la solution refroidie au moyen d'eau glacée, on lave à l'éther le sel précipité, on le dessèche en présence d'acide sulfurique et on le purifie en le redissolvant dans l'alcool et le précipitant par l'éther.

CHLORURE DE SODIUM ET INDUSTRIE DES SALINES

État naturel du chlorure de sodium. — Le chlorure de sodium (sel, sel marin, sel de cuisine) se trouve dans la nature en très grandes quantités, soit à l'état solide (sous forme de sel gemme), soit dissous dans l'eau de la mer ou dans les sources salées.

Des dépôts puissants de *sel gemme* se rencontrent dans les formations tertiaires des Karpathes près de Wieliczka, Bochnia, Laczko, Stebnik, etc., sur le versant méridional de ces montagnes, dans le comitat de Marmarosch (à Szlatina, Ronaszék et Sugatag), et dans la Transylvanie (à Désakna, Torda, Parajd, Maros-Ujvar et Vizakna), on en rencontre également dans la formation crétacée à Cardona dans la Catalogne (Espagne), ainsi que dans les Alpes bavaoises, dans le duché de Salzbourg, dans la Styrie et le Tyrol, près de Berchtesgaden, de Hall, de Hallein, d'Aussee, de Hallstadt, de Ischl, etc. Dans la formation triasique, on rencontre d'importants dépôts de sel dans la forêt de Teutobourg, le Wurtemberg, la Saxe prussienne, à Sperenberg près de Berlin, et dans le Hanovre. [Il existe aussi en France plusieurs dépôts de sel gemme, qui sont situés dans le Jura, la Haute-Saône, les Basses-Pyrénées et l'Ariège; en Algérie, on trouve également d'énormes bancs de sel gemme, qu'on atteint à quelques mètres au-dessous du sol, ainsi que de véritables montagnes de sel, qui s'élèvent à une assez grande hauteur.] La présence simultanée du sel gemme et du pétrole mérite d'être signalée près de Peine (Hanovre), dans les Alpes, les Karpathes, dans la Russie asiatique, en Syrie, en Perse et sur les flancs de l'Himalaya, en Afrique et en Amérique. Fréquemment, le sel gemme se trouve mélangé avec de l'argile ou de la marne et il forme alors la *terre salée* et l'*argile salée* (voy. p. 610).

Les gisements secondaires de sel gemme doivent être distingués des dépôts primitifs. Les eaux atmosphériques qui pénètrent dans la profondeur du sol dissolvent des particules salines et les amènent ensuite à la surface. C'est de cette manière que se forment des sources salées, ainsi que des marais salés et des lacs salés desquels le sel se sépare de nouveau par une évaporation lente; la présence du sel marin sous

forme d'efflorescences, qui sortent du sol des steppes salés, tient également à une cause semblable (*sel de steppes, sel de landes, sel de terre*). Les lacs salés les plus connus sont le lac Elton dans le voisinge du Volga, la mer Morte et le *Salt-Lake* près d'Utah. [Dans le voisinage de la mer, on rencontre souvent des *étangs salés* qui étaient primitivement réunis à la mer, mais qui en ont été séparés, soit par des soulèvements de terrain, soit par des dépôts d'alluvions; c'est ainsi qu'ont pris naissance les étangs de la Valduc, de Mauguio, de Thau, de Berre, etc., situés dans le midi de la France. En Algérie, il existe également un grand nombre de ruisseaux salés (*oued mélah*) et de lacs salés (*chott*); ces derniers ont parfois une étendue considérable.]

Le sel se trouve en outre en dissolution dans l'eau de la mer, où il constitue le *sel marin* proprement dit, ou bien on le rencontre dans le voisinage des pôles déposé sous forme de grains à la surface des glaces, et il porte alors le nom de *rassol*.

Extraction du sel marin de l'eau de la mer. — L'eau de la mer des régions les plus différentes contient toujours les mêmes éléments. La différence dans la quantité de ceux-ci est extrêmement faible et elle est occasionnée par certaines circonstances locales, par le fond de la mer, par la dilution de l'eau de la mer par l'eau des fleuves sur les côtes et aux embouchures de ceux-ci, etc. (voy. p. 494).

Nous donnons dans le tableau suivant les analyses de différentes eaux de mer (milligrammes par litre) :

	I	II	III	IV
Carbone organique.....	1,95	1,94	6,47	2,78
Azote organique.....	0,88	2,07	1,34	1,65
Ammoniaque.....	0	0,02	0,22	0,06
Azote sous forme de nitrates et de nitrites.....	0,26	0,05	0,30	0,33
Azote total.....	1,14	2,14	1,82	2,04
Chlore.....	21 875	19 962	20 281	19 756
Résidu total.....	42 885	39 460	40 740	38 987
Dureté temporaire.....	41,6	57,0	56,6	39,1
Dureté totale.....	620,0	813,4	711,2	637,6
Température.....	—	18°,1	12°,2	—

I, Eau de la Méditerranée entre la France et la Corse (5 mai 1870); II, eau de la Manche à Worthing, à un mille anglais de la côte (16 juillet 1869); III, eau recueillie au nord de l'Angleterre à 59° 34' de latitude nord et 7° 18' de longitude ouest; IV, moyennes de 23 analyses.

Le sel qui se trouve en dissolution dans les différentes mers offre la composition indiquée au tableau de la page suivante.

On extrait le sel marin de l'eau de la mer : par évaporation spontanée à l'air libre dans les *marais salants* (*salines, salins*), par congélation ou par évaporation à l'aide de combustibles.

Marais salants. — [Dans certaines contrées, comme en Bessarabie et en Égypte, la mer dépose spontanément sur les plages, pendant la saison chaude, une couche de sel que l'on peut exploiter sans aucun frais comme une fabrique naturelle. Mais dans la plupart des contrées de l'Europe en est obligé, pour établir une exploitation régu-

	MER CASPIENNE	MER NOIRE	MER BALTIQUE	MER DU NORD MOYENNE DE 7 STAT.	MER MÉDITERRANÉE MOYENNE DE 3 STAT.	Océan ATLANTIQUE MOYENNE DE 3 STAT.	MER MORTUE MOYENNE DE 5 STAT.
Masse saline solide, p. 100.....	0,63	1,77	1,77	3,31	3,37	3,63	22,30
Les éléments solides en dissolution contiennent dans 100 parties :	Chlorure de sodium.....	58,25	79,39	84,70	78,04	77,07	36,55
	Chlorure de potassium.....	1,27	1,07	"	2,09	2,48	4,57
	Chlorure de calcium.....	"	"	"	0,20	"	11,38
	Chlorure de magnésium.....	10,00	7,38	9,73	8,81	8,76	45,20
	Bromure de sodium et bromure de magnésium.....	"	0,03	"	0,28	0,49	1,30
	Sulfate de calcium.....	7,78	0,60	0,13	3,82	2,76	4,63
	Sulfate de magnésium.....	19,68	8,32	4,96	6,58	8,34	5,29
	Carbonate de calcium et carbo- nate de magnésium.....	3,02	3,21	0,48	0,18	0,10	"
	Substances azotées et bitumi- neuses.....	"	"	"	"	"	"

lière et considérable, de régulariser l'œuvre de la mer par des travaux d'aménagement des plages ou marais sur lesquels on veut faire déposer le sel¹.] L'extraction du sel marin par le procédé des marais salants ne s'étend en Europe pour les pays situés sur les bords de l'océan Atlantique (France, Espagne, Portugal), que jusqu'à 48° de latitude nord. L'extraction du sel est en outre pratiquée sur les côtes de France et d'Espagne qui sont baignées par la Méditerranée, et c'est aussi ce qui a lieu en Italie sur les bords des mers Tyrrhénienne et Adriatique, et en Autriche, dans l'Istrie et dans la Dalmatie, sur les côtes de cette dernière mer. — L'eau-mère qui reste dans les marais salants après l'extraction du sel est traitée pour chlorure de potassium (voy. p. 625), sel de Glauber et sels magnésiens, d'après un procédé indiqué primitivement par HERMANN, de Schönebeck, et introduit en France par BALARD, puis perfectionné par USIGLIO et MERLE.

[*Marais salants de la France.* Les marais salants répartis sur les côtes de l'Océan se trouvent dans les départements du Morbihan, de la Loire-Inférieure, de la Vendée et de la Charente-Inférieure. Ils comprennent la *saline* et les *dépendances* ou *accessoires*. La saline est la réunion de toutes les *appartenances* nécessaires pour l'évaporation de l'eau de la mer et la séparation du sel en cristaux. Pendant la haute mer, l'eau est amenée, au moyen de vannes, dans un premier réservoir, nommé *jas* ou

1. [Dans la Russie méridionale et en Crimée on utilise pour la récolte du sel des bassins naturels qui existent à l'embouchure des fleuves; à l'intérieur des barres de ceux-ci, il se forme un estuaire assez large et peu profond. La mer envahit ces bassins dans les grandes marées et sous l'influence de certains vents. Lorsque cette invasion se produit pendant l'été, l'eau des estuaires est fortement salée et, en s'évaporant, elle forme des dépôts de sel assez épais pour pouvoir être exploités vers la fin de juillet; cette épaisseur est de 2 ou 3 cm. sur les bords; mais, à mesure qu'on s'éloigne de ceux-ci, elle va en augmentant et elle atteint parfois 30 cm.]

vasière, dont la profondeur varie de 60 cm. à 2 m. L'eau, après avoir déposé dans la vasière les matières étrangères qu'elle tenait en suspension, est conduite par un canal souterrain (*gourmas* ou *coëfs*) dans un second réservoir (*gobier*), divisé en petits bassins rectangulaires (*couches*), qui ont une profondeur de 15 à 45 cm. La saline est séparée des dépendances par des chaussées nommées *bosses*. Des couches, l'eau passe par un autre conduit souterrain (*faux gourmas*) dans une rigole fort longue, nommée *mort*, qui fait le tour du marais, et est alors amenée dans les *tables* ou *farres*, autre série de bassins rectangulaires analogues aux couches et qui constituent la saline. L'eau, en sortant des tables, arrive dans le *muhant*, dernière série de bassins, qui la distribue au moyen de petites rigoles (*déliivres*) dans les *aires* ou *ailles*, où le sel se dépose. Quand la saison est favorable, l'eau arrive très concentrée dans les *aires* et commence à déposer du sel ou à *saliner* au bout de deux ou trois jours; elle marque alors environ 25° au pèse-sels. Le salinage est ordinairement annoncé par une teinte rougeâtre de l'eau, due à la présence d'algues microscopiques. Le sel cristallise bientôt à la surface de l'eau, on brise la croûte ainsi produite, et l'on brasse l'eau avec un râteau pour troubler la cristallisation et empêcher le sel d'adhérer au fond de l'aire. On recueille le sel deux ou trois fois par semaine, et même tous les jours, quand il fait chaud et sec, et on en fait de petits tas sur le bord des aires; quand ces premiers tas se sont égouttés, on les réunit pour en former de grands amas (*mulots*), que l'on recouvre d'une couche de terre glaise et que l'on conserve ainsi jusqu'au moment de la vente; le sel en mulots continue à abandonner des sels déliquescents, qui s'écoulent par de petits canaux ménagés dans la masse. La campagne commence vers le 15 mai et finit vers le mois de septembre.

Le sel ainsi obtenu est en petits cristaux toujours souillés de terre, qui leur donne un aspect grisâtre (*sel gris, gros sel*); il renferme, en outre, une forte proportion d'humidité et des sels étrangers, parmi lesquels se trouvent le chlorure et le sulfate de magnésium, qui communiquent au produit une saveur piquante et amère.

B. Roux a indiqué la méthode suivante, qui donne des produits beaucoup plus purs que ceux qui sont obtenus par les anciens procédés. Trois aires dont le sol est propre et bien abattu reçoivent l'eau de mer d'une aire, dite *nourrice*, disposée à côté d'elles. Le liquide de cette avant-pièce, concentré à 24° du pèse-sels, est amené clair et limpide dans les aires latérales; on l'y maintient pendant dix, quinze jours et plus, en ayant soin de lui laisser une épaisseur de 2 à 3 cm., sans l'agiter ni le brasser. Le sel ne tarde pas à se déposer parfaitement blanc en couches de plus en plus considérables. La concentration de l'eau est surveillée de manière à maintenir sa densité au-dessus de 18 à 28° du pèse-sels. D'un autre côté, le liquide de l'aire nourrice est remplacé au fur et à mesure de son écoulement par celui du *muhant*, de manière à régler la salure des cristallisoirs. Le sel, recueilli après dix ou quinze jours et même plus de traitement, est mis à égoutter sur le bord des aires, ou soumis à l'action d'un appareil centrifuge et transporté sur la *bosse*. On l'expose au soleil en couches peu épaisses pour le mettre ensuite en pyramides. Avec ce procédé, le travail du marais est plus facile, plus simple et plus économique, le saunier n'a plus à brasser ses aires; il se contente de diriger l'eau des *muhants* des exploitations ordinaires dans les pièces nourrices, et de conduire l'eau de celles-ci dans les cristallisoirs. La production du sel s'effectue d'une manière continue; les cristaux acquièrent un volume considérable et s'enchevêtrent les uns

sur les autres, de manière à former des trémies remarquables par leur volume, leur beauté et leur pureté. On prolonge la cristallisation autant que le temps le permet. A l'approche d'un changement de temps, le sel est enlevé avec les précautions indiquées. Roux a soumis à une analyse comparative les sels obtenus à l'aide de sa méthode (a) et ceux préparés par les anciens procédés (b), et il est arrivé aux résultats suivants, qui sont tout à fait à l'avantage des premiers produits :

	a	b
Matières étrangères insolubles.....	0,124	0,440
Humidité.....	2,439	8,541
Sulfate de magnésium.....	0,090	0,354
— de calcium.....	0,283	1,050
Chlorure de magnésium.....	0,049	0,955
— de sodium.....	97,006	88,650
Perte.....	0,009	0,010
	100,000	100,000

Une partie du sel gris n'est livrée au commerce qu'après avoir subi dans les raffineries soit un simple lavage (avec de l'eau saturée de sel), soit un raffinage complet. Pour *raffiner le sel*, on le dissout dans l'eau, et avec un lait de chaux on précipite la magnésie qui s'y trouve à l'état de chlorure ou de sulfate; on filtre les liqueurs dans des vases dont les fonds percés de trous sont recouverts de nattes, et l'on évapore la dissolution dans de grandes chaudières à fond plat jusqu'à ce qu'elle cristallise, on laisse égoutter les cristaux et on les dessèche dans des étuves chauffées à la vapeur.

Les marais établis sur les côtes de la Méditerranée sont répartis dans les départements de l'Aude, des Bouches-du-Rhône, de la Corse, du Gard, de l'Hérault, des Pyrénées-Orientales et du Var. A cause de l'absence de marées dans la Méditerranée, les *marais salants* ou *salins du Midi* ne peuvent pas être disposés de la même manière que les marais de l'Ouest. L'eau salée, après avoir été introduite dans un grand bassin de 1 m. environ de profondeur sur un demi-hectare de superficie, arrive lentement dans une série de bassins rectangulaires, et de là dans de grands puits (*puits des eaux vertes*). A l'aide de machines hydrauliques ou à vapeur, cette eau est ensuite amenée dans d'autres bassins appelés *chauffoirs intérieurs*, où elle dépose des cristaux de sulfate de calcium. Lorsqu'elle commence à saliner (elle marque alors 22 à 40° B.), on la fait écouler dans un réservoir un peu moins grand, la *pièce maîtresse*, et de là dans les *puits de l'eau en sels*. De ceux-ci, on la fait passer à l'aide d'une pompe dans de petits bassins d'évaporation, que l'on désigne sous le nom de *tables salantes*. Dans ces derniers, la couche d'eau salée n'a pas plus de 5 à 6 cm. de hauteur; le sel s'y dépose en masses compactes constituées par de gros cristaux très blancs. On renouvelle l'eau des tables salantes tous les jours ou tous les deux jours. Lorsque la couche de sel déposée a acquis une épaisseur de 4 à 5 cm., on procède à la récolte (*levage du sel*), et dans ce but on fait écouler le liquide des tables, on enlève le sel au moyen de pelles plates et on le dispose en tas autour des tables, afin de le laisser s'égoutter; au bout de quelques jours, on accumule le sel en énormes tas, appelés *camelles*. Le lavage n'a lieu que deux ou trois fois pendant la durée de la campagne, qui s'étend d'avril à septembre. Le sel que l'on

obtient dans les salines du Midi est en masses fortement agrégées et formées de cristaux d'une blancheur éblouissante; il est aussi beaucoup plus pur que le sel de l'Ouest.]

Voici, d'après G. LUNGE, la description du *salin de Giraud*, en Camargue (Bouches-du-Rhône), et des différentes opérations effectuées en vue de l'*extraction du sel marin* et du *traitement des eaux-mères*.

1. *Extraction du sel*. — Les bassins d'évaporation, les *partènements* ou *chauffoirs* sont établis dans un ancien étang et disposés concentriquement autour d'un bassin central, la *cuvette*, qui occupe le point le plus bas. L'espace d'environ 1250 hectares occupé par les bassins présentait dès l'abord un grand avantage pour l'établissement d'un salin : un sol argileux, presque complètement horizontal, sauf une légère dépression vers le centre; aussi, fut-il peu difficile de transformer cet étang en nombreux bassins séparés par des murettes en maçonnerie et aménagés de telle sorte que l'eau de mer, venant de l'étang de la Galère¹, arrivât peu à peu dans la cuvette en passant par les partènements entourant celle-ci. L'eau de mer, qui marque primitivement 3°,6 B., subit ainsi une évaporation graduelle; à partir de 16° Baumé, elle laisse déposer de grandes quantités de sulfate de calcium, qui doit être éliminé au bout de quelques années. On règle l'alimentation par la pompe à vapeur, de façon que la saumure résultant de l'évaporation marque 25° B. quand elle est arrivée dans la cuvette. On peut admettre que 1 m³ d'eau de mer fournit 102 litres de saumure à 25° B., et cette évaporation, qui commence vraiment au mois de mai, dure 150 jours, quand le temps est beau. Beaucoup plus que les rayons du soleil, le souffle du *mistral* accélère la concentration; la quantité d'eau ainsi évaporée est souvent de 1 cm. par 24 heures, ce qui représente pour une surface de 1500 hectares 150 000 m³ d'eau.

La saumure à 25° B., en sortant de la cuvette, traverse un canal et se rend sur les tables salantes, situées au nord des partènements, mais elle doit être extraite de la cuvette à l'aide d'une pompe. Les tables salantes sont établies sur un plan si légèrement incliné que le sol de chacune d'elles peut être considéré comme horizontal; cette inclinaison est cependant suffisante pour permettre une circulation lente de la saumure, qui, en arrivant de la cuvette, est naturellement amenée sur la table salante la plus élevée, pour circuler ensuite sur toute la série. Les tables salantes établies sur le sol argileux, préalablement aplani et cylindré², sont de forme carrée,

1. [L'étang de la Galère est une ancienne lagune, fermée maintenant à la mer par une digue, d'une superficie de 250 hectares et dans laquelle l'eau de la mer, amenée à l'aide d'une grande pompe à vapeur, subit déjà un commencement d'évaporation].

2. [Il est en outre d'une très grande importance, au point de vue de la qualité du sel, que le sol des tables salantes soit non seulement parfaitement aplani et cylindré, mais encore recouvert d'un feutre végétal d'une épaisseur de 1 1/2 millimètre environ, qui empêche tout entraînement de substances argileuses quand on brise la croûte de sel. Ce feutre est constitué par une conferve, le *Micrococcus corvium*, qu'on obtient par une véritable culture et qui se développe, lorsqu'on fait évaporer plusieurs fois de l'eau de mer jusqu'à 8° B., sans dépasser cette densité. Une nouvelle végétation de conferves croît sur la première, sans qu'il puisse se former de sulfate de chaux, dont le dépôt nuirait à la continuité du feutre. Grâce à ce dernier, le lavage du sel s'effectue sans la moindre difficulté, à l'aide d'une sorte de râteau en bois recouvert d'une mince feuille de cuivre; on évite ainsi d'effleurer le sol argileux, qui communiquerait au sel une teinte grise. Dans les salines du golfe de Gascogne, où le travail est fait avec beaucoup moins de soin que dans les salins du Midi, le sel obtenu est toujours gris et bien moins pur; il est surtout plus riche en chlorure de magnésium; mais, malgré cela, il est préféré en France pour les usages culinaires au sel si blanc du Midi.]

elle mesurent 140 m. de long et de large, avec une profondeur de 30 cm. Les petites digues qui les séparent forment des chemins étroits, coupés à certains endroits pour laisser entre les tables une communication, réglée à l'aide de simples vannes en bois. On compte quatre séries de huit tables, couvrant une surface totale de 60 hectares. Cette installation sert à la concentration de la saumure de 25° à 27° B., opération qui s'effectue par la circulation lente de la saumure répartie sur tout le système des tables sur une épaisseur de 10 cm. Pendant la nuit, on arrête la circulation, car l'évaporation devient insignifiante. A 25°,6 B. commence le dépôt du sel; jusqu'à 27° B., on ne recueille que des sels de première qualité. En moyenne, on peut compter 1 mm. de sel, ce qui correspond à une évaporation de 6 à 7 mm. d'eau. Ce sel de première qualité se trouve réuni à la fin de la campagne sur toutes les tables salantes; on compte dans une saison un peu favorable sur une couche de sel de 3 à 4 cm. par hectare soit plus de 800 tonnes ou 50 000 tonnes environ de sel de première qualité pour les 60 hectares occupés par les tables salantes. Deux ouvriers suffisent pour la surveillance de ces 60 hectares, car la croûte du sel résultant de l'évaporation se brise et tombe au fond; elle ne nécessite ainsi aucune main-d'œuvre, de telle sorte que le sel ne coûte pour ainsi dire rien tant qu'il n'a pas quitté les tables salantes.

L'évaporation de la saumure sur les tables salantes dure environ cinquante jours et la récolte du sel commence généralement à la fin du mois d'août et nécessite quatre ou cinq semaines. Pour effectuer cette opération, on fait d'abord écouler les eaux-mères qui se trouvent sur les tables salantes en ouvrant rapidement les vannes; ces eaux se rendent dans un réservoir, d'où elles sont pompées pour être soumises à de nouveaux traitements. Le sel qui reste sur les tables est réuni par les ouvriers en tas coniques de 7 à 8 tonnes, désignés sous le nom de *gerbes*; on le laisse égoutter pendant quelques jours et on le transporte sur des brouettes dans des caisses, qui sont ensuite déchargées sur le grand tas de sel ou *camelle*. La camelle est placée sur le gravier et soutenue à sa base par des planches; elle supporte un talus de sel de 6,15 m. d'élévation, ce qui fait une hauteur totale de 16,50 m. Les frais de main-d'œuvre pour le levage du sel et la mise en tas ne représentant que 50 centimes par tonne, les camelles ne sont pas couvertes pour les préserver de la pluie, parce que cela coûterait plus que la perte annuelle de 7 pour 100 du poids résultant de la dissolution du sel par l'eau de pluie; du reste, l'action de l'eau de pluie améliore la qualité du sel en entraînant le chlorure de magnésium.

2. *Traitement des eaux-mères.* — L'eau-mère à 27° B., dont 64 litres représentent 1 m³ d'eau de mer primitive, est amenée dans des bassins particuliers, mais beaucoup plus petits que les tables salantes et d'une superficie de 60 hectares environ; là, elle se concentre, grâce à la chaleur solaire, jusqu'à 35° B.; 15 hectares de bassins sont consacrés à la concentration de 27 à 28°,5 B.; c'est là que se dépose le sel de seconde qualité; 27 hectares sont consacrés à l'évaporation de 28°,5 à 31° B., période pendant laquelle est déposé le sel de troisième qualité; la concentration de 31° à 32°,5 B. a lieu sur 10 autres hectares, où se dépose le sel de quatrième qualité. Comme le prouvent les analyses suivantes, effectuées par NAVILLE, des trois qualités de sels obtenues dans un salin, situé au bord de l'étang de Berre, ces sels sont de plus en plus pauvres en chlorure de sodium et de plus en plus riches en sulfate de magnésium. Dans d'autres salins, on les vend pour l'industrie, pour les bestiaux

ou pour les salaisons, mais à Giraud, on les redissout à la fin de la campagne dans les réservoirs mêmes.

	PREMIÈRE QUALITÉ SEL DE CUISINE, DÉPOSÉ DE 25 A 27° B.	DEUXIÈME QUALITÉ SEL POUR LES USAGES INDUSTRIELS, DÉPOSÉ DE 27 A 29° B.	TROISIÈME QUALITÉ SEL EMPLOYÉ POUR LES SALAISONS DÉPOSÉ DE 29 A 33,5° B.
CaSO ⁴	1,115	0,661	0,440
MgSO ⁴	0,221	0,506	0,612
KCl.....	"	Traces.	0,122
MgCl ²	0,100	0,377	1,300
Matière insoluble....	0,050	0,030	0,050
H ² O.....	1,100	4,201	5,758
NaCl.....	97,100	94,212	91,217
	99,986	99,947	99,499

On a enfin consacré 7 hectares à l'évaporation des eaux-mères de 32° à 35° B. ; c'est là qu'a lieu le dépôt des *sels mixtes*, mélange presque à équivalents égaux de chlorure de sodium et de sulfate de magnésium, qui est recueilli et traité ultérieurement dans le bassin. Les eaux-mères fournies par ces évaporations successives sont pompées dans de grands réservoirs bétonnés, établis sur une surface totale de 2 hectares et profonds de 4 m. ; elles y séjournent pendant l'hiver et, lorsque la température est descendue à environ + 12°, du sulfate de magnésium cristallise. Si la température s'abaisse au-dessous de 12°, la carnallite commence à cristalliser. C'est pour cela que, dans les hivers rigoureux, on répand à la surface une couche d'eau douce, qui ne se mélange pas avec un liquide aussi dense et le protège contre un plus fort refroidissement. La cristallisation du sulfate de magnésium ramène le degré de 35 à 33° B. L'eau-mère est alors amenée dans l'usine pour être traitée ; 16 litres ne représentent plus maintenant que 1 m³ d'eau de mer.

Les procédés suivis pour l'extraction des sels contenus dans cette eau-mère, indiqués primitivement par BALARD, puis perfectionnés d'abord par MERLE et ensuite par PÉCHINEY, ont été récemment rendus encore plus parfaits, notamment en ce qui concerne le traitement des *sels mixtes*. Si ces derniers ne contiennent pas autant de sulfate de magnésium que l'exige l'équation : $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$, on ajoute du sel magnésien, et, dans le cas contraire, c'est du chlorure de sodium qu'il faut ajouter. On fait avec le mélange salin une dissolution à 30° B. (on en obtient la plus grande partie par la déshydratation du sulfate de sodium, comme on le verra plus loin) et on le refroidit à — 6° avec une *machine à glace* de CARRÉ. La double décomposition entre le chlorure de sodium et le sulfate de magnésium en dissolution a lieu principalement dans la première caisse de la machine à glace ; le chlorure de magnésium formé entre en dissolution, tandis que le *sulfate de sodium* se précipite sous forme de cristaux très fins ; cette boue cristalline est recueillie au moyen d'un dispositif particulier ; elle est ensuite turbinée, et le sulfate ainsi obtenu est soumis à la déshydratation. Dans ce but, on le fait fondre dans son eau de cris-

tallisation avec 45 parties de *sels mixtes*, en portant la température à 80°, à l'aide de vapeur ; les sels mixtes enlèvent au sulfate de sodium son eau de cristallisation et il se forme du sulfate anhydre. Cette réaction n'a lieu qu'à une température supérieure à 33°, aussi le refroidissement ne doit-il jamais dépasser ce point. On turbine le mélange boueux pendant qu'il est encore chaud et on le lave avec un peu d'eau en maintenant toujours une température supérieure à 33° ; on obtient ainsi un sulfate ne contenant pas plus de 4 pour 100 d'eau et presque exempt de sels de magnésie. La solution des *sels mixtes* ainsi produite se trouve justement dans les conditions requises pour être soumise au refroidissement artificiel et fournir ainsi du sulfate de soude cristallisé et une eau-mère de chlorure de magnésium ; toute l'opération de la déshydratation ne coûte presque rien. Un vase cylindrique de 1,30 m. de hauteur et de 2 m. de diamètre pour la dissolution du sulfate de sodium et des sels mixtes, et une petite turbine représentent tout l'appareil nécessaire pour une production de 13 tonnes par jour.

Pour retirer le *chlorure de potassium* à l'état de carnallite des eaux-mères, desquelles s'est séparé pendant l'hiver du sulfate de magnésium, on évapore ces eaux dans un four POMON pourvu d'un agitateur à deux grandes palettes, jusqu'au point où un dépôt de sel commence à se produire ; l'eau marque alors 34° B. à chaud (à 80°). Avant d'arriver dans le four, l'eau-mère s'est échauffée en traversant des serpentins entourés du liquide chargé de carnallite. D'un autre côté, on évapore la solution de chlorure de magnésium, obtenue comme produit secondaire, jusqu'à 40° B. (à chaud) dans des chaudières-bateaux ordinaires et l'on fait arriver simultanément les deux dissolutions dans une petite chaudière en fonte, de telle sorte que la solution de chlorure de magnésium soit toujours en excès. Le mélange est aussitôt aspiré par une pompe centrifuge et amené dans un grand cylindre à fond conique, d'environ 5 m. de hauteur ; là se dépose dans le liquide chaud une quantité importante de *sels mixtes*, dont la solubilité a considérablement diminué même à chaud, par suite de l'addition d'un excès de chlorure de magnésium. Une chaîne à godets puise les sels précipités sous forme de boue liquide ; on les fait égoutter et on les traite avec les sels mixtes des tables salantes. Le liquide chaud, séparé de la boue saline, contient encore la totalité des sels de potassium, qui cristallisent par refroidissement à l'état de *carnallite* (chlorure double de potassium et de magnésium) ; on détermine cette cristallisation en faisant passer successivement le liquide dans trois grandes caisses en plomb refroidies par des serpentins traversés par l'eau-mère venant des réservoirs en sens contraire et s'échauffant ainsi avant d'arriver dans le four POMON. La plus grande partie du chlorure de magnésium reste dans l'eau-mère, dont on concentre une partie pour l'employer à la précipitation du chlorure de potassium, tandis que l'autre partie est rejetée.

La carnallite ainsi produite est à l'état de boue cristalline et est par suite beaucoup plus facile à décomposer par l'eau que le minéral de Stassfurt. Il suffit, pour la dédoubler, de l'agiter avec une quantité d'eau tout à fait insuffisante pour sa dissolution ; le chlorure de magnésium entre alors en dissolution, tandis que le chlorure de potassium reste sous forme solide. Le premier dépôt contenant 20 pour 100 de chlorure de potassium est d'abord traité par le liquide résultant de la seconde opération, et il est ainsi décomposé partiellement, de telle sorte que la teneur en chlorure de potassium du produit solide monte à 4 pour 100. La solution qui

reste après cette opération est naturellement assez riche en potasse ; on l'évapore dans le four *Porion* et on s'en sert de nouveau pour la précipitation de la carnallite, de sorte que la potasse qu'elle contient n'est pas perdue. Le produit à 40 pour 100 de chlorure de potassium est agité une seconde fois, non avec de l'eau-mère, mais avec de l'eau pure ; on élève ainsi son titre à 65-82 pour 100, suivant les besoins de la vente. Quant au liquide résultant de ce traitement, il est utilisé pour le premier lavage de la carnallite brute.

Dans le tableau ci-contre (p. 611) se trouvent résumées les différentes phases du traitement auquel l'eau de la mer est soumise au *salin de Giraud*, pour l'extraction du sel marin, du sulfate de sodium et des sels de potasse et de magnésie.

[*Marais salants du Portugal*. — A Setubal, les marais salants consistent en de vastes bassins divisés en carrés de 100 à 150 m² de superficie et de 20 cm de profondeur, séparés par des chemins de 1 m. de large et en communication avec un grand réservoir. L'eau de la mer est distribuée dans ces carrés, où elle dépose directement le sel qu'elle tenait en dissolution. Au bout d'une vingtaine de jours, on trouve dans chaque carré un dépôt presque sec de sel, de 4 à 5 cm. d'épaisseur ; on enlève ce dépôt, on renouvelle l'eau et l'on fait une nouvelle récolte après vingt autres jours, mais on ne laisse pas l'eau s'évaporer complètement. Si la saison le permet, on fait une troisième récolte, puis on recouvre le marais d'une couche d'eau épaisse de 50 à 60 cm. ; au printemps, cette eau s'évapore, et au mois de juin on nettoie les carrés pour recommencer une nouvelle campagne.

Il existe également des salines importantes sur les côtes de l'Espagne et de la Sardaigne ; on en trouve aussi quelques-unes au nord-ouest de l'Europe, sur les côtes de l'Angleterre et de l'Écosse.]

Le sel peut aussi être extrait de l'eau de la mer par *réfrigération*, parce qu'une dissolution de sel marin, exposée à une température inférieure de quelques degrés à celle de la congélation de l'eau, se partage en eau solide presque pure et en eau plus riche en sel, mais demeurant liquide. Si l'on enlève la glace et si l'on expose de nouveau le liquide au froid, une nouvelle portion de son eau peut encore être enlevée sous forme de glace, et l'on obtient enfin une eau salée de laquelle du sel marin se sépare après une courte évaporation.

L'extraction du sel *par évaporation au moyen de combustibles* est pratiquée en Normandie, principalement dans l'Ayranchin. On opère dans les *laveries* de la manière suivante. On se sert du sable salé qui se trouve sur les côtes pour saturer l'eau de la mer avec le sel contenu dans ce sable. L'eau de mer riche en sel ainsi obtenue est ensuite évaporée. Pour lessiver le sable, on emploie des caisses en bois dont le fond est fait avec des planches minces, que l'on recouvre avec une couche de paille. Les caisses sont remplies avec le sable salé, sur lequel on verse de l'eau de mer. La saumure ainsi obtenue est versée dans une chaudière en plomb quadrangulaire et à bords peu élevés. Pendant l'évaporation, on écume avec soin et de temps en temps on ajoute de nouvelle eau salée, jusqu'à ce que le sel commence à se déposer en cristaux. On ajoute alors encore une petite quantité d'eau salée, afin de provoquer la formation d'une nouvelle écume, que l'on enlève comme précédemment. Ensuite, on porte la masse à sec en agitant continuellement. La masse ainsi obtenue est suspendue dans une corbeille au-dessus de la chaudière. Par l'action de la vapeur d'eau les sels déliquescents sont éliminés. On transporte ensuite le sel

TRAITEMENT DE L'EAU DE LA MER AU SALIN DE GIRAUD

L'EAU DE MER (densité 3° 6 Baumé) donne, par évaporation à 8° B., le feutre de conferves (voy. p. 606); à 16° B., du sulfate de calcium; à 26-27° B. :

- | | | | |
|--|---|---|--|
| <p>1 (a) Sel marin, 1^{re} qualité, pour la vente.</p> <p>2 (a) Les sels marins des qualités inférieures, qu'on rejette dans la mer.</p> | <p>1 (b) Des eaux-mères qui donnent par évaporation graduelle jusqu'à 32° 5 B.</p> <p>2 (b) Des eaux-mères qui, après évaporation à 35° B., fournissent :</p> | <p>3 (a) Les sels mixtes; leur dissolution à 30° B. est refroidie à - 6°, après modification convenable de sa composition à l'aide de la solution 5 (b). On obtient :</p> <p>4 (a) Du sulfate de soude cristallisé. Fondu dans son eau de cristallisation et mélangé avec 45 p. 100 de sels mixtes [2 (a) ou 7 (b)], le sel anhydre se précipite. On le turbine à chaud et on obtient :</p> <p>5 (a) Du sulfate de sodium anhydre (thénardite) pour la vente.</p> | <p>3 (b) Une eau-mère qui, abandonnée pendant un hiver dans des réservoirs, se refroidit à + 12° et donne :</p> <p>6 (a) Sulfate de magnésium prêt à être livré au commerce; on en emploie une partie pour la corréction de 3 (a).</p> <p>6 (b) Eaux-mères à 22° B. (à froid); ces eaux, échauffées à l'aide de 7 (b), sont évaporées dans un four Porion à 34° B. (à chaud); après avoir été additionnées de la dissolution 8 (b) de chlorure de magnésium, préalablement évaporée à 40° B., ces eaux-mères donnent à chaud :</p> <p>7 (a) Les sels mixtes qu'on traite simultanément avec 3 (a) ou 4 (a).</p> <p>7 (b) Des eaux-mères qui sont refroidies par l'eau-mère froide 6 (b), circulant dans un serpentín et donnent :</p> <p>8 (a) La carnallite brute, à 20 p. 100 KCl, qu'on mélange avec l'eau-mère 10 (b) pour obtenir :</p> <p>8 (b) Des eaux-mères; on en rejette une partie dans la mer. L'autre portion est évaporée à 40° B., et mélangée avec 6 (b). Ces eaux-mères pourraient être, le cas échéant, soumises à un traitement ultérieur pour l'extraction du brome.</p> <p>9 (a) Un produit intermédiaire contenant 40 p. 100 KCl. On le dédouble en l'agitant avec de l'eau pure et on obtient :</p> <p>9 (b) Des eaux-mères contenant beaucoup de MgCl₂ et peu de KCl; on les évapore dans le four Porion avec 6 (b).</p> <p>10 (a) Du chlorure de potassium à 65-82 p. 100 KCl, pour la vente.</p> <p>10 (b) Une eau-mère qui sert à commencer le dédoublement de 8 (a).</p> |
|--|---|---|--|

dans un magasin dont le fond est formé de sable sec purifié par une lixiviation et fortement tassé. Là se termine l'élimination des sels déliquescents, ce qui fait perdre à la masse environ 20 à 28 pour 100 de son poids.

A Lynton, sur la côte du Hampshire, ainsi que dans l'île de Wight, l'eau de la mer est concentrée par évaporation naturelle jusqu'à environ 1/6 de son volume primitif et la saumure ainsi obtenue est évaporée dans des chaudières, suivant le procédé ordinaire. Sur la côte orientale de l'Angleterre, le bas prix de la houille permet de traiter immédiatement l'eau de la mer par ébullition, sans la concentrer préalablement par évaporation spontanée.

[Composition des sels du commerce. — D'après Roux, les différents sels livrés au commerce par les salines de l'Océan et de la Méditerranée offrent la composition suivante :

	MATIÈRES ÉTRANGÈRES	EAU	CHLORURE DE SODIUM	CHLORURE DE MAGNÉSIUM	SULFATE DE CALCIUM	SULFATE DE MAGNÉSIUM	PERTE
Sel de La Tremblade.....	0,440	8,541	88,650	0,955	0,050	0,354	0,010
— de Marennes.....	0,350	8,470	89,012	0,517	1,260	0,381	0,010
— d'Oleron.....	0,230	6,682	91,076	0,638	1,140	0,216	0,008
— de l'île de Ré.....	0,914	9,425	87,831	0,498	1,110	0,153	Chlorure de calcium 0,069 Perte.
— de Noirmoutiers.....	0,580	7,700	90,177	0,017	0,700	0,216	0,010
— de Bourgneuf.....	0,421	6,836	90,699	0,859	1,119	0,066	"
— du Croisic.....	1,042	8,300	98,087	0,635	0,820	0,096	0,020
— de Cadix.....	0,060	5,180	93,585	0,377	0,630	0,213	0,005
— de Figueras (Catalogne).....	0,120	2,070	96,664	0,234	0,650	0,245	0,015
— d'Agde.....	0,048	3,236	95,676	0,258	0,629	0,153	"
— de Cette.....	0,100	6,030	92,840	"	1,020	"	0,010
— de Berre, 1 ^{re} qualité....	0,062	1,170	97,381	0,213	1,013	0,144	6,017
— — 2 ^e qualité....	0,104	6,088	91,836	0,913	0,720	0,339	"
— d'Hyères, 1 ^{re} qualité....	0,100	1,838	97,124	0,148	0,732	0,048	0,010
— — pour la pêche....	0,120	4,203	93,944	0,808	0,240	0,155	"
— de Rassuen.....	0,070	5,280	92,271	0,818	1,550	"	0,011

ISTRATI (1893) a analysé les sels marins de Fochis (Grèce), d'Italie, d'Odessa et d'Astrakan et les a trouvés composés comme il suit :

	Fochis.	Italie.	Odessa.		Astrakan.		
			I	II	I	II	III
Chlorure de sodium.....	94,28	94,45	96,50	96,49	97,81	96,55	97,07
Sulfate de calcium.....	0,70	0,84	1,74	1,75	1,75	0,60	1,86
Sulfate de magnésium.....	0,22	0,33	0,04	0,03	"	0,02	"
Chlorure de magnésium....	0,54	0,76	0,05	0,09	0,03	0,19	0,39
Eau.....	4,01	3,45	1,20	1,08	0,45	2,47	1,63
Insoluble.....	0,04	0,14	0,26	0,38	0,03	0,06	0,14

Dans les *lacs salés*, il se sépare pendant la saison chaude des quantités de sel si grandes que celui-ci en couvre le fond comme une croûte. Le lac Elton seul fournit de cette façon chaque année 20 millions de kg. de sel. En outre, d'énormes quantités de ce produit sont extraites des lacs salés de l'Algérie, ainsi que du Grand Lac Salé (*Salt Lake*), situé sur le territoire d'Utah (Amérique du Nord).

Extraction du sel gemme. — Les gisements de sel gemme sont exploités comme les mines métalliques ou carbonifères.

Les analyses suivantes indiquent la *composition du sel gemme* :

N ^o D'ORDRE	HUMIDITÉ	MATIÈRES INSOLUBLES	CHLORURE DE SODIUM	CHLORURE DE MAGNÉSIUM	CHLORURE DE CALCIUM	SULFATE DE CALCIUM	CHLORURE DE POTASSIUM
I.	"	"	100,000	Traces.	"	"	"
II.	"	"	99,850	0,150	Traces.	"	"
III.	"	"	99,920	0,070	"	"	"
IV.	"	"	99,430	0,120	0,250	"	"
V.	"	"	98,140	"	"	"	Traces.
VI.	"	"	99,630	"	"	0,280	0,090 Perte.
VII.	0,200	2,740	93,839	0,093	0,048	3,070	0,010
VIII.	0,123	0,850	97,871	0,138	0,138	0,880	"
IX.	0,199	1,050	98,047	0,166	0,130	0,408	"
X.	"	"	97,800	"	1,900	0,300	"
XI.	0,700	"	90,300	"	"	5,000	Sulfate de potassium. 2,000
XII.	0,600	Silice. 0,500	97,800	1,100	Chlorure de calcium. "	"	"
XIII.	2,400	0,330	95,840	0,530	0,900	"	"

I. Sel blanc de Wieliczka. II. Sel blanc de Berchtesgaden. III. Sel jaune de Berchtesgaden. IV. Sel de Hall (Tyrol). V. Sel décrépitant de Hallstadt. VI. Sel de Schwabischhall. VII. Sel de Varangéville. VIII. Sel de Cardona. IX. Sel de Norwich (Angleterre). [VII, VIII et IX, analysés par Roux.] X. Sel demi-gris de Vic, XI, Id. gris [analysés par BERTHIER]. XII et XIII. Sels d'Ouled-Kebbad (Algérie, province de Constantine) [analysés par H. FOURNEL].

Extraction du sel des eaux salées¹. — Les sources salées naturelles contiennent rarement assez de chlorure de sodium pour pouvoir être évaporées immédiatement, de sorte qu'il faut commencer par élever leur teneur en sel, ce que l'on peut faire en y dissolvant du sel (sel gemme) ou en diminuant la teneur en eau sans emploi de combustible. L'enrichissement d'une eau salée par diminution de la teneur

1. La préparation des eaux salées saturées sur la couche de sel dans les *chambres de lessivage* est plus ancienne que l'extraction des lessives salines saturées à l'aide de trous de sonde profonds. Le procédé le plus anciennement suivi pour le lessivage de l'argile contenant du sel gemme (argile salée) consistait à creuser dans l'argile salée une fosse ou citerne et à remplir celle-ci avec de l'eau. Lorsque l'eau avait dissous tout le sel, on la puisait et on l'évaporait dans des chaudières.

en eau, la *gradation de l'eau salée*, peut avoir lieu par congélation ou par évaporation (*gradation proprement dite*).

Les dispositifs employés pour la gradation ou les *bâtiments de gradation* se composent d'un échafaudage de poutres (fig. 428) dont les intervalles sont garnis avec des fagots d'épines B (épines noires, *Prunus spinosa*). Chaque mur d'épines, dont la longueur est en rapport avec l'importance de la saline, se trouve au-dessus d'un réservoir étanche A (le *bassin*) construit avec des planches épaisses et destiné à recevoir l'eau salée graduée qui a traversé les épines. La partie supérieure des

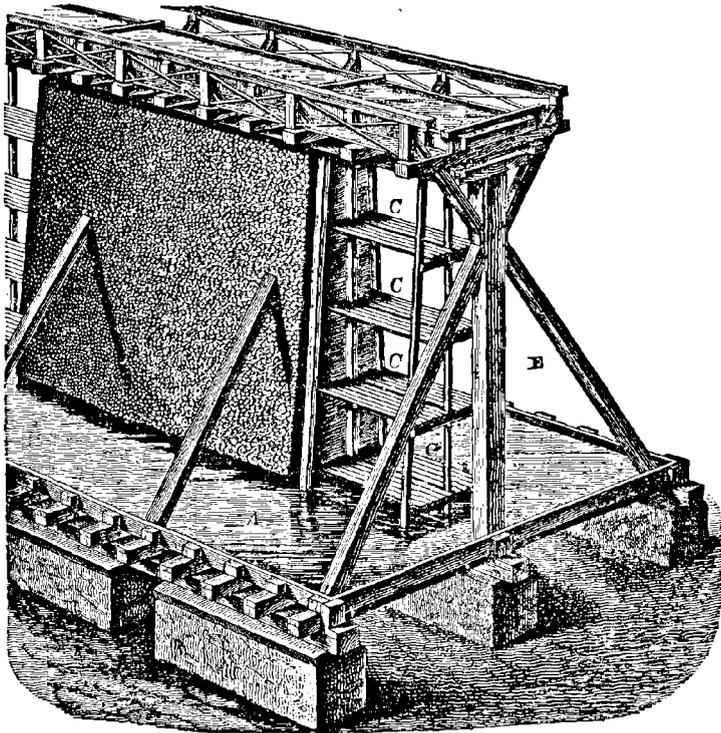


Fig. 428. — Bâtiment de gradation.

bâtiments de gradation est quelquefois munie d'un toit. Une caisse étanche (le *réservoir de gradation*), dans laquelle arrive l'eau destinée à être graduée, occupe le sommet du bâtiment dans toute sa longueur. Le réservoir de gradation est muni de robinets *e*, desquels l'eau salée s'écoule sur les épines ; mais celle-ci n'est déversée que sur la face exposée au vent, le reste du mur de fagots ne sert qu'à retenir les gouttelettes entraînées. Lorsque le vent change, une disposition particulière permet de reporter l'écoulement sur la face opposée. On fait passer plusieurs fois l'eau salée à travers les bâtiments de gradation. La teneur en sel de l'eau peut au moyen de la gradation, être portée jusqu'à 26 pour 100, bien qu'on n'atteigne ce point que dans un petit nombre de salines.

La gradation dans les bâtiments n'est pas seulement un procédé d'enrichissement,

elle constitue aussi une *méthode de purification*, parce qu'une partie des sels autres que le chlorure de sodium reste sur les épines sous forme d'un dépôt. Le plus souvent, ce dépôt est formé de sulfate de calcium et dans les parties supérieures du mur d'épines il renferme en outre du carbonate de calcium, si l'eau salée contenait une grande quantité de ce sel en dissolution. Si au bout de quelques années le dépôt est trop épais, on doit enlever les épines et en mettre d'autres à leur place. Séché et pulvérisé, ce dépôt est employé comme engrais. Dans les bassins qui reçoivent l'eau salée graduée, il se dépose un limon qui se compose de sulfate et de carbonate de calcium et d'hydrate de peroxyde de fer. Depuis que les trous de sonde fournissent des eaux salées presque toujours propres à être soumises à l'évaporation, la graduation n'est plus employée que dans les stations balnéaires, où les bâtiments de graduation servent pour la *décoration*.

Évaporation de l'eau salée. — On emploie généralement des *chaudières évaporatoires* (appelées *poêles*) faites avec des plaques de tôle forgées et rivées, dont la longueur est égale à 10 m. et la profondeur à 68 cm. Elles sont munies d'une cheminée, qui débouche à la partie supérieure du toit et conduit la vapeur d'eau dans l'air. L'eau salée que l'on introduit dans la chaudière contient 13 à 26 pour 100 de sel; les chaudières sont remplies avec le liquide jusqu'à une hauteur de 30 cm. Depuis quelques temps, les chaudières sont souvent chauffées aux gaz de générateur.

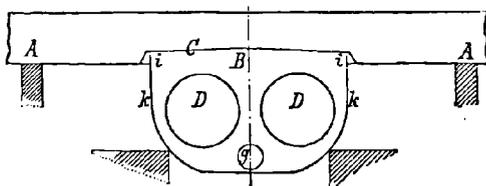


Fig. 429. — Chaudière évaporatoire de Fläschendräger.

D'après H. FLÄSCHENDRÄGER, on établit dans la chaudière évaporatoire A (fig. 429) une chaudière B avec un ou plusieurs tubes bouilleurs D et on adapte au-dessus de B un couvercle C, dont les bords sont recourbés obliquement par en bas, et qui empêche que pendant l'évaporation de la solution salée les grains de sel qui se forment à la surface et se déposent dans la chaudière A ne tombent dans la chaudière B. Au moyen de cet arrangement, on obtiendrait une meilleure évaporation et on utiliserait mieux le combustible. De chaque côté de la chaudière B, il reste en *i* une ouverture par laquelle l'eau salée, bouillant sous une faible pression dans la chaudière B, passe tranquillement en A pour s'évaporer librement, ce qui permet d'obtenir de plus gros grains de sel; la chaudière B est vidée et nettoyée par le tube *g*.

Pendant l'évaporation, il se sépare du sulfate de calcium et du sulfate de sodium, partie sous forme d'écume, que l'on enlève, partie sous forme de dépôt, que l'on retire avec un râble. Lorsqu'il se produit à la surface de l'eau salée en ébullition une pellicule saline, le produit est saturé et l'on procède au salinage. Pendant celui-ci la température de l'eau salée est maintenue à 50°. La pellicule saline qui a pris naissance à la surface du liquide tombe au fond sous forme de petits cristaux, il se forme une nouvelle pellicule et ainsi de suite, jusqu'à ce que, enfin, il ne se produise plus de pellicule ou seulement une très mince. A ce moment, le sel cristallisé est enlevé avec des pelles et porté dans des paniers coniques en osier (*porte-sel*), qu'on laisse égoutter sur une charpente inclinée, établie au-dessus des chaudières. Après l'égouttage, le sel est porté dans les *étuves*.

Le procédé d'évaporation de PICCARD, qui est basé sur l'élévation de la température de la vapeur d'eau sous pression et avait tout d'abord donné de grandes espérances, ne s'est conservé que dans la saline de Bex.

L'évaporation dans le vide semble devoir donner de meilleurs résultats. D'après S. PICK (1890), on réunit trois appareils à vide comme dans les fabriques de sucre. Comme le montre la figure 430, le dispositif de chauffage B, muni d'une conduite de vapeur, renferme des tubes verticaux. Le sel rassemblé dans le cône C, tombe après qu'on a ouvert le registre, dans le réservoir D, d'où il est retiré, après séparation de la saumure.

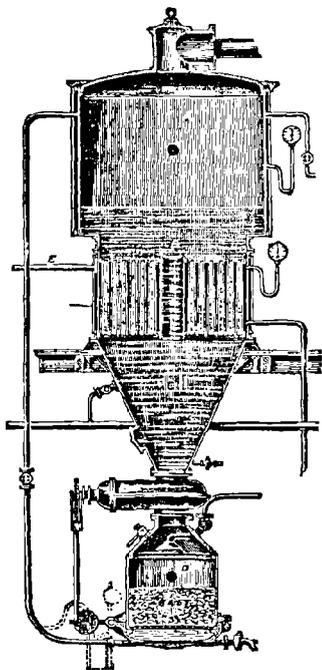


Fig. 430. — Appareil pour l'évaporation dans le vide des solutions salées.

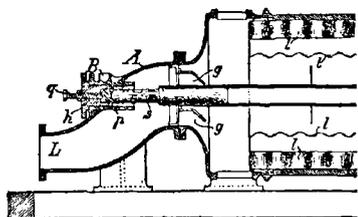


Fig. 431. — Appareil pour la dessiccation du sel.

La saline de Schönebeck emploie pour la *dessiccation du sel* un *appareil rotatif* au centre duquel on fait arriver de l'air. Dans les appareils qui ne travaillent qu'avec de l'air chaud (fig. 431), la partie A porte dans le prolongement de l'axe une pièce B venue de fonte, dans laquelle se trouve une douille *h*, formant fermeture hermétique et qui reçoit le coussinet *p*, dans lequel tourne le tourillon en acier *s* de l'axe. En tournant la vis *g*, on peut déplacer légèrement l'axe, de façon à obtenir une bonne herméticité de l'appareil dans les deux manchons qui le ferment. Dans les appareils travaillant par chauffage à la vapeur, se rencontre la même disposition, mais avec la modification que nécessite l'entraînement de l'eau de condensation par l'axe médian prolongé. Afin d'empêcher, dans la position inclinée de l'appareil, l'obstruction du tube *L* amenant l'air par du sel qui viendrait à y tomber, on a adapté en *g* une pièce avec lames de tôle mobiles, dont la position inclinée est choisie, suivant l'inclinaison de l'appareil sur l'horizontale, de façon que le sel tombant sur ces lames retombe dans l'appareil, pendant que l'air chaud amené dans ce dernier peut y pénétrer sans obstacle.

— Les plaques de tôle ondulée *l* adaptées à l'intérieur de l'appareil laissent le sel s'en détacher et tomber au milieu du courant d'air dans un état de division aussi grand que possible, et c'est précisément par là que cet appareil se distingue essentiellement des anciens dispositifs.

Propriétés et usages du sel marin. — Le sel marin cristallise en cubes incolores ou en cristaux dont la forme peut être rapportée à la forme cubique. Suivant la grosseur des cubes, on distingue le sel à gros grains, le sel à grains moyens et le sel à grains fins. Si l'on veut avoir du sel à gros grains, la précipitation des cristaux qui

se séparent à la surface de l'eau salée doit être ralentie, en abandonnant le liquide au repos. Le sel désigné en Allemagne sous le nom de *sel du dimanche*, qui se sépare dans les chaudières le dimanche et les jours de fête, jours pendant lesquels l'évaporation est suspendue, est un sel à gros grains. Le sel marin tout à fait pur n'est pas hygroscopique; dans le sel ordinaire obtenu par évaporation, il n'y a que les chlorures de magnésium et de calcium qui rendent le sel hygroscopique. Lorsqu'on chauffe le sel marin au rouge, il décrépite parce que l'eau-mère renfermée entre les lamelles des cristaux dégage de la vapeur d'eau et brise ces derniers. Le sel fond au rouge clair en donnant un liquide oléagineux incolore; au rouge blanc, il se volatilise sans altération. Le sel marin est facilement soluble dans l'eau; 100 parties d'eau dissolvent, à la température de 12°, 35, 91 parties de sel marin. 1 litre de solution de sel saturée à 15°, du poids spécifique de 1,207, contient 318,4 gr. de chlorure de sodium. Pour indiquer la proportion relative du sel marin et de l'eau qui se trouvent dans une eau salée, on emploie l'expression de *richesse centésimale*. Une eau salée à 13 pour 100 se compose, par conséquent, pour 100 parties en poids, de 13 parties en poids de sel marin et de 85 parties en poids d'eau.

Le sel n'est pas seulement employé comme aliment (un homme du poids de 75 kg. contient 500 gr. de sel marin et en consomme annuellement 7 à 8 kg.), il sert aussi pour la préparation de la soude, du chlore, du sel ammoniac; on l'emploie également dans la mégisserie (pour la préparation du mordant d'alun), dans la tannerie (pour préparer les peaux à l'épilage), dans le grillage chlorurant des minerais d'argent (dans l'amalgamation et dans le procédé Augustin), pour le salage du savon, pour vernir les poteries, pour conserver les bois destinés à la construction des navires et les traverses de chemins de fer, pour saler le poisson, la viande, le beurre, etc.

Statistique. — La *production annuelle du sel* en Europe s'élève à peu près aux chiffres suivants :

Angleterre.	2 000 000 tonnes.
Russie.....	1 250 000 —
Autriche-Hongrie.....	750 000 —
France.....	650 000 —
Italie.....	242 000 —
Portugal et Espagne.....	700 000 —
Empire d'Allemagne.....	625 000 —
Suisse.....	35 000 —

En France, la production du sel dépasse de beaucoup les besoins de la consommation et de l'exportation : la quantité exportée des salins de la Méditerranée s'élève à environ 100 000 tonnes et elle est à peu près égale sur les côtes de l'Ouest. Le droit de consommation est actuellement de 100 francs la tonne, mais le sel destiné à l'alimentation des bestiaux, à la pêche et aux industries chimiques est exempté du droit après avoir subi la *dénaturation*. Celle-ci consiste ordinairement en une addition d'oxyde de fer ou craie rouge, de naphthaline ou de saumures anciennes.

SELS DE POTASSE

Les sources de potasse que l'industrie peut mettre à profit sont les suivantes .

Sels de déblais de Stassfurt, feldspath, eau de la mer, cendre des végétaux, vinasses de betteraves, varechs et suint de la laine de mouton.

La majeure partie des sels de potasse est fournie actuellement par les sels de déblais.

Extraction de la potasse des sels de déblais de Stassfurt. — Lorsque des étangs ou des lacs salés perdent par évaporation plus d'eau qu'ils n'en reçoivent, l'eau salée se concentre de plus en plus et dépose sur les bords et sur le fond une couche de sel dont l'épaisseur va toujours croissant. Ainsi s'explique la *formation des dépôts de sels* que l'on rencontre dans la nature. Ainsi, par exemple, il existe dans la partie septentrionale de la mer Caspienne une baie, la baie de Kara-Boghaz, qui occupe dans les steppes turkmènes une surface de 16 000 km² environ et ne communique avec le bassin principal de la mer que par un canal étroit et peu profond, lequel en certains points ne présente que 200 m. de largeur et 4 m. de profondeur. Depuis des siècles l'eau arrive par ce canal avec une vitesse de 5 à 6 km. à l'heure. Sous l'influence des vents brûlants venant des steppes, l'eau qui se rend dans la baie est vaporisée avec une rapidité telle que le sel qu'elle renferme se dépose à l'état solide. Il résulte de là que la masse d'eau principale de la mer Caspienne, qui au nord et au sud-ouest reçoit continuellement de nouvelles quantités d'eau douce amenées par les fleuves qui s'y déversent, perd de sa teneur en sel et se dessale de plus en plus, tandis que dans la baie de Kara-Boghaz le sel séparé, dont BAER évalue la quantité journalière à 50 000 tonnes, forme un dépôt régulier. Si par suite d'une circonstance quelconque le canal peu profond qui établit la communication avec la mer Caspienne venait à s'obstruer et si la masse des eaux-mères surnageant les dépôts de sel de la baie (eaux qui sont désignées sous le nom de sources amères — adji koussar — par les habitants des steppes) venaient également à se dessécher et à cristalliser, ils formeraient un dépôt tout à fait semblable aux gisements de chlorure de sodium et de sels potassiques qui existent dans l'Allemagne du Nord. Par conséquent, tous les dépôts de sels produits normalement doivent être formés de sel gemme et de *sels de déblais* superposés (combinaisons de potasse et de magnésium, etc.), et dans les cas où ces derniers manquent, la formation du dépôt a été interrompue pendant un certain temps ou bien les sels des eaux-mères plus facilement solubles ont été entraînés par des inondations ultérieures.

Le temps qu'a nécessité la formation du *dépôt salin de Stassfurt*¹ est évalué à

1. A Stassfurt, on commença en 1839 un trou de sonde, qui atteignit en 1843, à une profondeur de 256 m., la couche inférieure du dépôt salin. Bien que l'eau fournie par le trou de sonde, au lieu de contenir du chlorure de sodium comme on le pensait, renfermât au contraire du chlorure de magnésium et de potassium, deux puits furent cependant creusés à Stassfurt par le gouvernement prussien en 1852 et en cinq ans ils arrivaient à 330 m. jusque dans le sel gemme, après avoir traversé de 250 à 280 m. les sels de potassium et de magnésium. La principauté d'Anhalt, à la suite de l'interdiction prononcée par la Prusse relativement à l'importation du sel, se vit forcée de creuser aussi des puits sur son territoire, dans le voisinage de Stassfurt, en vue de l'extraction du chlorure de sodium, et plus tard on vit encore s'établir les usines de Neu-Stassfurt, près Stassfurt, de Douglashall près de Westeregeln, de Louis II, près Stassfurt, de Schmidtmannshall, à Aschersleben, de Solvayshall à Roschwitz, près Bernburg, etc.

15000 années. Ici il s'est séparé par suite de l'évaporation de l'eau de la mer pendant la saison chaude une couche de chlorure de sodium épaisse de 7 à 8 cm. tandis que pendant les temps froids la nouvelle eau salée arrivant sur le premier dépôt y a laissé une couche d'anhydride, CaSO_4 , de plusieurs millimètres d'épaisseur. Lorsque l'eau de la mer cessa d'affluer, les sels de potassium et de magnésium de l'eau-mère surnageant commencèrent aussi à cristalliser. A la place des bandes d'anhydride, apparaissent d'abord dans le sel gemme celles de la polyhalite, d'où vient le nom de *région de la polyhalite* donné à la couche de sel gemme, puissante de 60 m. environ. Dans le dépôt suivant, la *région de la kiésérite*, la pureté du sel gemme, qui est encore prédominant, a été altérée par de la kiésérite et de la carnallite; ce dernier sel devient de plus en plus abondant, jusqu'à ce qu'enfin le mélange salin se transforme en un dépôt de carnallite valant la peine d'être exploité. La *carnallite*, avec une puissance de 25 m., forme le toit de tout le dépôt; mais elle est traversée par du sel gemme et de la kiésérite, de telle sorte que la couche se compose en moyenne de 55 p. 100 de carnallite, 26 p. 100 de sel gemme, 17 p. 100 de kiésérite et 2 p. 100 d'anhydride avec argile. En outre, la carnallite renferme de la *boracite*, déposée sous forme de rognons sphériques, que l'on sépare par triage. Vient ensuite une *couche d'argile salée* de 8 m. environ d'épaisseur, qui se compose essentiellement de sulfate de calcium, de carbonate de magnésium et d'argile. Par-dessus se trouve une couche d'anhydride puissante de 40 à 90 m. et enfin du grès bigarré. On ne trouve que dans peu d'endroits, entre ces deux dernières couches, une couche épaisse de 40 à 120 m. et formée de sel plus récent avec des bandes peu nombreuses de polyhalite. Le bassin a été ensuite divisé en deux parties par un soulèvement du sud-est au nord-ouest, après quoi les sels ont été partie dessous, partie décomposés par les eaux d'infiltration.

La kaïnite s'est formée aux dépens de la carnallite et de la kiésérite par l'action d'une solution de sulfate de calcium contenant du chlorure de sodium, l'acide sulfurique s'étant séparé par la grande intensité du pouvoir de cristallisation et de formation dont est douée la kaïnite, tandis que le chlorure de magnésium provenant de la carnallite et non nécessaire à la formation de la kaïnite s'est réuni, pour former la tachydrite, au chlorure de calcium résultant de la décomposition mutuelle.

D'après PRECHT (1899), on peut diviser en les trois périodes suivantes la formation des dépôts de sels potassiques primitifs par l'action des décompositions produites par l'eau : 1° Période de la *décomposition de la carnallite*. Elle a commencé immédiatement après le dépôt des sels, dès qu'une partie de ce dernier a été mis à nu par des soulèvements et exposé aux influences atmosphériques. Dans cette période, il s'est surtout formé, aux dépens du dépôt de carnallite, un mélange de sylvine et de kiésérite (sel dur). — 2° La deuxième période comprend l'espace de temps qui s'est écoulé de la formation du dépôt de l'argile salée et de l'anhydride jusqu'au début de la formation du grès bigarré. Dans ces périodes ont eu lieu les immenses formations secondaires de sylvine et de carnallite qui se trouvent dans le dépôt de sel gemme le plus récent. La formation de ces sels de potasse doit être expliqué à peu près de la même manière que celle du sel gemme le plus récent. — 3° La troisième période comprend les formations secondaires ultérieures, qui se sont produites en partie pendant, mais surtout après la formation du dépôt du grès bigarré. Le produit

principal de cette période est la kaïnite, et cet espace de temps peut être considéré comme la période de formation de la kaïnite.

Les sels des formations secondaires se rencontrent aussi bien dans leurs gisements primitifs que dans les gisements métamorphosés. Dans ce dernier cas, ils ont été complètement dissous et ont recristallisé, tandis que dans le premier l'eau n'a dissous que les sels facilement solubles et les sels difficilement solubles sont restés sur le gisement primitif, leur composition n'ayant subi aucune altération, ou bien au contraire ayant été modifiée par suite de décompositions mutuelles. Les sels formés dans les première et troisième périodes se rencontrent principalement sur leurs gisements primitifs, tandis que les sels secondaires de la deuxième période de formation doivent exclusivement être cherchés dans des gisements métamorphosés.

On doit regarder comme formés primitivement les composés suivants : sel gemme (NaCl), anhydrite (CaSO_4), polyhalite ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), kiésérite ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), carnallite ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), boracite ($2\text{MgB}^{\text{III}}\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2$) et douglasite ($\text{K}_2\text{FeCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La carnallite tombe en déliquescence à l'air humide, elle est facilement soluble dans l'eau et ne se forme qu'avec une solution de chlorure de magnésium, renfermant du chlorure de potassium et contenant au moins 26 p. 100 du premier sel. La *kiésérite* est amorphe et transparente, elle devient trouble au contact de l'air par absorption d'eau et se transforme en sulfate de magnésium. Parmi les combinaisons formées ultérieurement, on rencontre les suivantes : sylvinite (KCl), tachhydrite ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), bischofite ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), krugite ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), reichhardtite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), glaubérite ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$), astrakanite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et surtout la *kaïnite*. Dans l'état le plus pur, celle-ci est complètement blanche et composée suivant la formule $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La kaïnite brute, telle qu'elle est extraite de ses gisements, contient toujours du chlorure de sodium, de sorte que 100 parties renferment à peu près 24 parties de sulfate de potassium, 16,5 de sulfate de magnésium, 19 de chlorure de magnésium, 14 d'eau, 31 de chlorure de sodium et 1,5 de gypse et d'argile; elle est livrée au commerce à l'état moulu pour être employée à la fabrication des engrais.

L'exploitation des sels potassiques en Allemagne a commencé en 1861, avec une extraction de 2 293 tonnes de carnallite. La production annuelle s'est élevée en moyenne jusqu'en 1865 à 56 680 tonnes et elle a toujours été en croissant, de sorte qu'en 1899 il a été extrait 1 317 947 tonnes de carnallite, 1 063 195 tonnes de kaïnite (y compris le sel dur et la schœnite) et 100 633 tonnes de sylvinite, plus 310 377 tonnes de sel gemme, 2 066 tonnes de kiésérite et 133 tonnes de boracite.

La kaïnite et la sylvinite sont en majeure partie livrées directement à l'agriculture, tandis que la carnallite est traitée pour chlorure de potassium, etc.

*Préparation du chlorure de potassium*¹. — Une solution de carnallite saturée

1. C'est en 1861 que fut fondée par A. FRANK, à Stassfurt, la première fabrique de chlorure de potassium, à laquelle se réunit bientôt après un deuxième établissement fondé par VORSTER et GRÜNEBERG. Par suite du prix élevé acquis par le chlorure de potassium, le nombre des fabriques augmenta très rapidement; en 1864, il y en avait déjà 18, et alors la production du chlorure de potassium devint trop grande. Lorsque la première crise eut été surmontée, le traitement des sels marcha de pair avec l'extraction de la matière première, et bientôt après Stassfurt, Leopoldshall et les environs comptèrent 33 fabriques, parmi lesquelles plusieurs dans la suite des temps passèrent en d'autres mains ou furent réunies par des Sociétés par actions.

à l'ébullition laisse cristalliser en se refroidissant le chlorure de potassium, tandis que le chlorure de sodium reste en dissolution ; sur ce phénomène est basée la préparation du chlorure de potassium.

Après que le sel brut, qui est livré en morceaux de différentes grosseurs, a été concassé à l'aide d'un broyeur ou de meules, il est monté par un élévateur dans la chaudière à dissolution, établie à une certaine hauteur ; dans cette chaudière, de 12 m³ environ de capacité, se trouve une solution de sel bouillante, contenant surtout du chlorure de magnésium. En faisant arriver en même temps de la vapeur d'eau sous pression, les chlorures de potassium et de magnésium se dissolvent, tandis que le sel gemme et la kîésérite restent non dissous.

On verse ensuite la solution chaude ainsi obtenue (avec 1,32 de densité) dans des vases particuliers, où on la laisse se clarifier par le dépôt des matières en suspension (kîésérite et boue argileuse) et ensuite on la fait couler dans des bassins de cristallisation, où il se dépose au bout de deux ou trois jours, par suite du refroidissement de la liqueur, un mélange de cristaux de chlorure de potassium et de chlorure de sodium. Dans quelques fabriques, la solution du sel brut bouillante est étendue avec de l'eau, ce qui rend moins abondante la séparation du chlorure de sodium et donne une cristallisation de chlorure de potassium presque pur. Pour retirer le chlorure de potassium qui se trouve encore dans l'eau-mère, on évapore celle-ci à une concentration telle que le sel s'en sépare presque complètement par cristallisation, sous forme de carnallite artificielle, et qu'il n'en reste que 1 pour 100 en solution. La carnallite artificielle est dissoute dans l'eau bouillante et par le refroidissement on obtient une seconde cristallisation de chlorure de potassium. Le chlorure de potassium fourni par les deux cristallisations est débarrassé du chlorure de magnésium et en partie du chlorure de sodium par lavage avec de l'eau à la température ordinaire ; il est ensuite desséché dans des fours à calciner ou des étuves chauffées à la vapeur (et surtout depuis quelque temps dans l'appareil de THELEN, voy. p. 649) et il est alors prêt à être expédié. L'eau-mère de la deuxième cristallisation et l'eau de lavage contenant des chlorures de potassium, de sodium et de magnésium, sont employées pour la dissolution du sel brut.

On se servait généralement autrefois pour l'évaporation des eaux-mères de chaudières ouvertes avec deux ou trois tubes de chauffe ; mais maintenant on a le plus souvent recours aux appareils à évaporer dans le vide, qui sont beaucoup plus économiques ; ces appareils ressemblent, quant à leur construction et à leur mode d'accouplement, aux dispositifs en usage dans la fabrication du sucre (voy. t. II).

Du chlorure de potassium contenu dans le sel brut, on retire 75 à 85 p. 100 environ ; le reste se perd dans le résidu de la dissolution, dans la lessive finale et la boue qui se dépose lors de la clarification de la solution du sel brut. La teneur de cette boue en chlorure de potassium varie avec la nature du sel brut et elle peut parfois être considérable, de sorte que dans quelques fabriques on la calcine et on la livre au commerce comme engrais avec 18 à 24 p. 100 de chlorure de potassium. Si dans la fabrication la perte s'élève à 20 p. 100, il faut, pour préparer 100 kg. de chlorure de potassium à 80 p. 100, 625 kg. de sel brut à 16 p. 100. Pour travailler par jour 50 tonnes de sel brut, il faut que les vases à cristallisation aient 350 m³ de capacité ; par conséquent, pour un traitement journalier de 3 500 tonnes, les cristallisoirs devront avoir une capacité totale de 24 500 m³.

D'après E. JÜNGER (1899), les sels potassiques bruts, surtout ceux qui sont pauvres en chlorure de magnésium, les sylvinites (mélanges de chlorure de potassium et de chlorure de sodium) et les sels durs (mélanges de chlorure de potassium, de chlorure de sodium, de sulfate de magnésium et de traces de chlorure de magnésium) sont chauffés avec de l'eau-mère, après broyage suffisant, puis la solution est décantée et refroidie, avec agitation, le plus rapidement possible. Le mélange salin précipité est séparé d'avec l'eau-mère et il constitue après dessiccation le produit fini.

Comme *produits secondaires de la fabrication du chlorure de potassium* on retire du résidu de la dissolution de la *kiésérite* et du *sel de Glauber*. Pour extraire la *kiésérite*, le procédé le plus simple est le suivant : On dissout le chlorure de sodium contenu dans le résidu ; la *kiésérite*, difficilement soluble, est ainsi désagrégée et elle se sépare sous forme d'un limon très ténu, qui, en absorbant de l'eau, se durcit au bout de quelques heures et est livré au commerce après avoir été moulé en pains du poids de 25 kg. Avec une partie de la *kiésérite*, on prépare sur les lieux mêmes, par dissolution et cristallisation, du *sulfate de magnésium pur*.

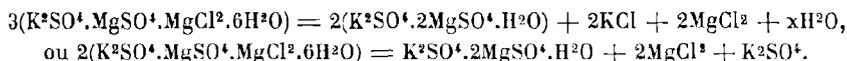
La *fabrication du sel de Glauber*, qui ne se fait qu'en hiver, est basée sur la décomposition mutuelle, à une température inférieure à 0°, du chlorure de sodium et du sulfate de magnésium en solution aqueuse ; dans ce but, le résidu total est dissous dans l'eau et, après clarification, la lessive concentrée ainsi obtenue est exposée au froid de l'hiver dans des bacs en bois peu profonds, établis à une certaine hauteur. Avec un froid modéré, la cristallisation est terminée en une nuit. On obtient de cette manière, par année, 10 000 tonnes environ de sulfate. Avec des *machines à glace*, on pourrait produire des quantités beaucoup plus grandes.

Préparation du sulfate de potassium. — La *transformation du chlorure de potassium en sulfate* à l'aide du sel de Glauber, qui a été essayée plusieurs fois pour la préparation du sulfate de potassium, n'a pas donné, lorsqu'elle a été expérimentée en grand, des résultats suffisants pour la pratique, parce que les deux sels alcalins ont une tendance trop grande à se combiner pour donner naissance à un sel double. Mais, depuis des années, on fabrique de grandes quantités de sulfate de potassium avec le chlorure de potassium et l'acide sulfurique. Cette opération se fait exactement de la même manière que la transformation du sel marin en sel de Glauber, lors de la fabrication de la soude par le procédé **LEBLANC**, avec les mêmes appareils et avec production simultanée d'acide chlorhydrique (p. 635).

*Kaïnite*¹. — **BORSCHÉ** et **BRÜNJES** traitent à 80° la *kaïnite* par une solution de *kaïnite* saturée à froid ; du sulfate double de potassium et de magnésium cristallise par le refroidissement. **DUPRÉ** et **HAKÉ** emploient d'une manière analogue une solution concentrée de sulfate de magnésium ; d'après **PRECHT**, la *kaïnite* est chauffée sous pression à 120-150° avec de l'eau ou une solution saline. De cette façon, on décompose en 30 minutes environ 3 tonnes de *kaïnite* en poudre grossière, et le sulfate de potassium et de magnésium est ainsi transformé en une farine cristalline d'une finesse extrême, $K^2SO^4 \cdot 2MgSO^4 \cdot H^2O$. Pour la désagrégation, on se sert d'une solution saline saturée de chlorure de sodium, qui peut aussi contenir les autres sels que l'on rencontre dans la *kaïnite*. La quantité des sels est choisie de telle sorte

1. Les fabriques réunies de Léopoldshall travaillent d'après le procédé de **BORSCHÉ** et **BRÜNJES** ; la fabrique de produits chimiques de Stassfurt emploie le procédé de **DUPRÉ** et **HAKÉ**, et la saline de Neu-Stassfurt travaille d'après le brevet de **H. PRECHT**.

que le chlorure de sodium et le nouveau sel double restent non dissous, et qu'au contraire le chlorure de potassium et le chlorure de magnésium entrent en dissolution. Suivant la nature de cette solution saline, la décomposition a lieu d'après les deux équations suivantes :

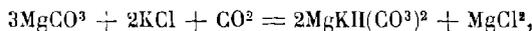


La transformation se produit suivant la première équation, lorsque la solution saline renferme, outre le chlorure de sodium, du sulfate de potassium et de magnésium et du chlorure de magnésium, et elle a lieu d'après la seconde, si c'est une solution saturée de chlorure de potassium. La fabrication en grand apprend que le nouveau sel double est précipité si complètement que la solution en se refroidissant ne laisse cristalliser que du chlorure de potassium et ne contient pas plus de 2,4 p. 100 de sulfate de magnésium. Avec de l'eau froide, il se décompose en schœnite et sulfate de magnésium. D'une solution aqueuse étendue, la schœnite cristallise par le refroidissement, l'excès de sulfate de magnésium restant en dissolution. Si l'on prend pour opérer la dissolution une solution de chlorure de potassium, il y a décomposition en schœnite et chlorure de magnésium. Le sulfate de potassium et de magnésium ainsi obtenu, avec 50 p. 100 de sulfate de potassium et 3 p. 100 de chlore, a trouvé, à un prix relativement élevé, un bon débouché dans l'agriculture. En outre, depuis quelques années, de grandes quantités de sulfate de potassium et de magnésium sont traitées pour sulfate de potassium, au moyen de chlorure de potassium en solution aqueuse.

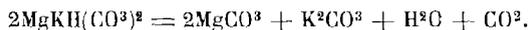
Pour utiliser les *lessives de chlorure de magnésium*, qui sont très abondantes, on en évapore une petite portion et on livre au commerce le chlorure de magnésium fondu; une autre portion est traitée pour chlore (voy. plus loin) et de la plus grande portion on extrait, avant de l'évacuer au dehors, les 0,2 p. 100 de brome qui s'y trouvent.

Préparation du carbonate de potassium. — De nombreuses méthodes ont été proposées pour transformer de la manière la plus avantageuse au point de vue industriel le sulfate et le chlorure de potassium en carbonate. La seule méthode mise en pratique pour la préparation de la potasse est une imitation du procédé **LEBLANC** pour la fabrication de la soude, qui a été employée pour la première fois par **H. GRÜNEBERG** (1864). La fusion du sulfate de potassium avec la chaux et le charbon est pratiquée exactement de la même manière que pour la fabrication de la soude; cependant, il faut éviter avec soin une trop haute température. La lixiviation, la fusion, la carbonatation et l'évaporation des lessives, la séparation pendant l'évaporation du sulfate de potassium non décomposé et la calcination du produit final sont effectuées comme pour la soude (voy. *Soude*). Lorsque le charbon employé pour la réduction est riche en azote, il se produit, pendant la fusion, du ferrocyanure de potassium. Ce dernier se sépare lorsqu'on évapore à 50° B. la lessive carbonatée avec le sulfate de potassium non décomposé encore contenu dans les lessives et on peut le séparer de celui-ci par lixiviation à l'eau bouillante. Une deuxième cristallisation le transforme en un beau produit, dont la quantité est égale à 1 p. 100 environ de celle de la potasse obtenue.

R. ENGEL (1881) mélange une solution de chlorure de potassium avec du carbonate de magnésium et il la sature par l'acide carbonique. D'après l'équation :



la combinaison double de carbonate de magnésium et de potassium se sépare. Ce précipité, isolé de la solution de chlorure de magnésium, est chauffé seul ou avec de l'eau et il se dédouble en carbonate de magnésium et carbonate de potassium :



Le carbonate de potassium est enlevé par lixiviation avec de l'eau, et le carbonate de magnésium et l'acide carbonique rentrent dans une nouvelle opération.

H. PRECHT (1891) a beaucoup perfectionné ce procédé. Avant la décomposition, on purifie le sel double $\text{MgKH}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en le traitant par l'eau ou mieux avec une solution de carbonate de magnésium dans de l'eau chargée d'acide carbonique. Ce dernier liquide offre sur l'eau l'avantage de ne pas décomposer le sel double. On prépare les solutions de carbonate de magnésium dans de l'eau chargée d'acide carbonique en traitant de la magnésie, ou de l'hydrate de magnésium, ou du carbonate de magnésium par un excès d'acide carbonique à la pression ordinaire

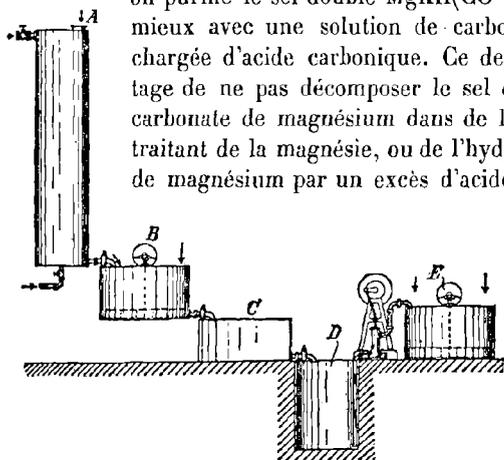


Fig. 432. — Préparation du carbonate de potassium d'après Precht. Appareil pour la préparation des solutions de carbonate de magnésium et l'épuration du carbonate double de potassium et de magnésium.

ou sous pression dans le cylindre A (fig. 432). Dans une cuve B munie d'un agitateur, le sel double à purifier est ensuite traité par la solution obtenue en A ou avec de l'eau (si c'est cette dernière qui doit être employée). Si l'on se sert de la solution de carbonate de magnésium, le sel double, sous l'influence de ce traitement, n'est pas du tout décomposé ou seulement très peu et l'on obtient facilement un produit ne

contenant que 0,2 à 0,3 p. 100 d'impuretés. Par filtration dans l'appareil à succion C, on sépare le sel double purifié d'avec la solution qui est recueillie dans le réservoir D. On peut très bien utiliser cette solution en la pompant dans une deuxième cuve E munie d'un agitateur, puis l'y saturant avec du chlorure de potassium, et y incorporant ensuite de la magnésie, ou de l'hydrate de magnésium, ou du carbonate de magnésium, afin d'obtenir avec ce mélange, par traitement au moyen de l'acide carbonique, le carbonate double de potassium et de magnésium. De cette façon, non seulement on utilise complètement le chlorure de potassium enlevé au sel double par le lavage, mais encore le carbonate de magnésium qui se trouve en dissolution.

A Neustassfurt, la décomposition du sel double en carbonate de potassium soluble et carbonate de magnésium solide a lieu dans des appareils à pression à 140°, et l'acide carbonique mis en liberté s'échappe du vase à décomposition par une soupape de sûreté à 3 atmosphères de pression. Comme la tension de la vapeur d'eau

de la solution de carbonate de potassium s'élève, à 140°, à 2,5 atmosphères environ, la solution n'est pas chauffée jusqu'au point d'ébullition, et par suite de cela on obtient de l'acide carbonique presque pur, ne contenant qu'une très petite quantité de vapeur d'eau. On prépare à Neustassfurt, d'après le procédé indiqué, de grandes quantités de carbonate de potassium, qui se distingue de la potasse obtenue par le procédé **LEBLANC** par sa grande pureté, surtout par l'absence de soude.

Les tentatives faites pour préparer le carbonate de potassium d'après le procédé ordinaire à l'ammoniaque (voy. *Soude*) n'ont eu jusqu'à présent que peu de succès.

Pour *préparer le carbonate de potassium*, d'après G. BORSCHÉ et E. BRÜNIGES, on fait passer un courant d'acide carbonique et d'ammoniaque ou de carbonate d'ammonium dans la solution d'un sel de magnésium contenant en suspension de la magnésie ou du carbonate de magnésium, après quoi il se sépare au bout de quelque temps, le carbonate double d'ammonium et de magnésium, contenant toute la magnésie qui se trouvait en solution; le carbonate d'ammonium et de magnésium est mélangé avec la quantité à peu près équivalente de chlorure ou de sulfate de potassium, dont un excès est avantageux, puis on ajoute de l'eau pour faire entrer les sels en dissolution. Dans ce mélange on fait passer un courant d'acide carbonique ou d'acide carbonique et d'ammoniaque, ce qui favorise la transformation en carbonate de potassium et de magnésium, qui a lieu aussi sans l'emploi d'un courant d'acide carbonique et d'ammoniaque. Le carbonate double de potassium et de magnésium est décomposé, comme on le sait, par digestion avec de l'eau, en carbonate de potassium et carbonate de magnésium, qui rentre dans l'opération suivante. Le procédé, ayant présenté dans son application industrielle des difficultés assez grandes, n'est plus actuellement employé.

Sels de potasse du feldspath. — L'extraction des sels de potasse du feldspath est jusqu'à présent sans importance.

Sels de potasse des eaux de la mer. — Pour extraire les sels potassiques des eaux de la mer, notamment de celles de la Méditerranée, on concentre les dernières eaux-mères par évaporation et on les mélange avec du chlorure de magnésium, et de la carnallite se sépare par cristallisation (voy. p. 609).

Extraction des sels de potasse de la cendre des végétaux. — Le résidu ou la cendre que laissent les plantes lorsqu'on les brûle se compose de carbonates, de sulfates, de phosphates, de silicates, de chlorures et de fluorures du potassium, du sodium, du calcium, du magnésium, etc. Tandis que les plantes qui croissent sur les bords de la mer et dans la mer même contiennent de la soude, celles de l'intérieur des terres sont surtout riches en potasse. L'extraction de la potasse de la cendre des végétaux n'offre plus actuellement aucune importance pour l'industrie.

Préparation de la potasse avec les vinasses de betteraves. — Comme les alcalis de la betterave passent dans le jus et, après la séparation de la plus grande partie du sucre, se concentrent dans la *mélasse*, DUBRUNFAUT (1838) chercha à utiliser celle-ci. A cet effet, il transforma en alcool par fermentation le sucre renfermé dans cette matière, et après avoir séparé l'alcool par distillation, il dessécha le résidu riche en sels, ou *vinasse*, et le soumit ensuite à la calcination; il obtint ainsi un résidu (*charbon de vinasse* ou *salin de betterave*), avec lequel il prépara du carbonate de potassium et d'autres sels potassiques. Plus tard (1840), cette branche de fabrication fut aussi introduite en Allemagne par VARNHAGEN.

La mélasse étendue d'eau est acidifiée, abandonnée à la fermentation et distillée (voy. *Alcool*). L'acide de la vinasse est neutralisé avec du carbonate de calcium et le liquide est ensuite évaporé dans des chaudières à bords peu élevés. L'appareil usité pour l'évaporation de la vinasse se compose d'un foyer et d'une chaudière ayant une longueur de 20 m. Cette dernière est partagée en deux parties, dont l'une plus grande de 14 m. de long, constitue la chaudière à évaporation proprement dite; l'autre partie est le four à calciner, dont la longueur est égale à 6 m. Depuis quelque temps, la vinasse est aussi évaporée dans des appareils à vide, et ensuite calcinée dans des fours. La masse noire obtenue (le charbon de vinasse) offre la composition suivante :

	I	II	III	IV
Eau.....	6,43	1,99	5,61	2,72
Charbon.....	1,16	1,73	4,69	"
Éléments insolubles dans l'eau.....	14,48	7,13	8,21	5,23
Sulfate de potassium.....	1,85	18,20	18,11	4,30
Chlorure de potassium.....	6,12	11,21	9,84	12,27
Carbonate de potassium.....	58,83	46,01	40,37	55,33
— de sodium.....	10,22	12,16	10,95	19,47

Dans le procédé qui vient d'être décrit, toutes les matières organiques de la mélasse et notamment les éléments azotés sont perdus. C. VINCENT a cherché à utiliser ces substances en soumettant les produits de l'évaporation de la vinasse à la distillation sèche dans des cornues en fonte, comme on le fait pour le bois en vue de la préparation de l'acide acétique, de l'alcool méthylique, de l'acétone, de la créosote, etc. [Les produits gazeux de la distillation sont dirigés dans des réfrigérants où se condense toute la partie liquide ou solide à la température ordinaire et la partie non condensable est utilisée comme combustible sous les grilles de foyers ou pour l'éclairage.] Le charbon de vinasse ou salin ainsi obtenu est plus poreux et plus facile à lessiver que celui des fours à réverbère et il donne une potasse remarquable par sa pureté et exempte notamment de sulfate et de sulfure.

Le liquide aqueux qui, avec de petites quantités de goudron, se condense dans les réfrigérants, contient du carbonate, du sulfure et du cyanure d'ammonium, du sulfure de méthyle, de l'alcool méthylique, des quantités notables de triméthylamine et enfin un certain nombre de termes de la série des acides gras monobasiques (depuis l'acide formique jusqu'à l'acide amylcarbonique). Les gaz se composent en moyenne, pour 100 parties, de : acide carbonique 46, oxyde de carbone 12, hydrogène 34 et hydrogène protocarboné 8; ils peuvent, comme on l'a dit, être employés pour l'éclairage et le chauffage. Dans la fabrique de TILLOY, DELAUNE et C^{ie}, à Courrières (Pas-de-Calais), on a préparé par jour, pendant un certain temps, avec l'eau de condensation, d'une part 1 600 kg. de sulfate d'ammonium, 100 kg. d'alcool méthylique et 1 800 kg. de sels bruts de triméthylamine. Le gaz acide chlorhydrique sec donne avec la triméthylamine du chlorure de méthyle et de l'ammoniaque : $Az(CH^3)^3 + 4HCl = 3CH^3Cl + AzH^4Cl$ (voy. t. II, Chap. VI).

Les solutions obtenues par lixiviation des masses noires sont concentrées à l'ébullition dans une chaudière évaporatoire I, jusqu'à 40° B. et le feu est ensuite modéré, mais de façon que le liquide reste encore suffisamment chaud. Au bout de trois ou quatre heures de repos, on décante à l'aide d'un siphon, dans une chaudière

à cristallisation la solution chaude et limpide. Pendant les trois ou quatre heures de repos, il se sépare dans la chaudière évaporatoire I un dépôt lourd, cristallin, qui se compose principalement de sulfate de potassium. Il suffit de le retirer de la chaudière une ou deux fois par semaine, mais en évitant qu'il prenne au fond du vase. Lorsqu'il y a suffisamment de sel dans la chaudière, on le transporte dans une petite caisse quadrangulaire en tôle, sur le fond perforé de laquelle est appliquée de la toile à sacs grossière; à une faible distance au-dessus du fond proprement dit, la caisse est pourvue d'un robinet. Dans cette caisse, le sulfate de potassium est lavé à l'eau froide, jusqu'à ce que le liquide évacué par le robinet ne marque plus que 10 ou tout au plus 13° B. Les eaux de lavage obtenues retournent dans la chaudière évaporatoire I et elles sont évaporées avec la lessive fraîche venant des vases à dissolution.

La lessive reste dans la chaudière à cristallisation jusqu'à ce qu'elle se soit refroidie à 29 ou tout au plus à 27°. A cette température, la majeure partie du chlorure de potassium s'est déjà séparée par cristallisation. Dès que la température de la lessive est descendue à 29°, on siphonne l'eau-mère dans une citerne, de laquelle on la monte dans la chaudière évaporatoire II ou dans un vase collecteur établi à un niveau supérieur. On réunit en un tas dans la chaudière à cristallisation les cristaux de *chlorure de potassium* qui se sont déposés, on les arrose une fois avec de l'eau froide et ensuite on les porte dans une caisse filtrante en tôle, dont le fond est muni d'un robinet. Dans cette caisse, le chlorure de potassium est couvert avec de l'eau froide jusqu'à ce qu'un échantillon bien desséché ne renferme plus au maximum que 1 p. 100 de carbonate de potassium. Les eaux de lavage vont dans la chaudière évaporatoire I.

Dans la chaudière II, la solution, presque débarrassée de chlorure et de sulfate de potassium, est concentrée à 50° B. Cette chaudière exige une très grande surveillance, parce qu'il s'y sépare une grande partie du carbonate sodique. Si, pendant que la séparation a lieu, on ne débarrasse pas continuellement, à l'aide d'un ciseau, le fond de la chaudière, il brûle au bout de peu de temps et se perfore. Il faut cependant chauffer assez fortement pour maintenir la lessive en ébullition continue, jusqu'à ce qu'elle commence à dépasser une concentration de 50° B. Lorsque ce degré est atteint, on enlève le feu ou bien on fait passer la flamme directement dans le canal de fumée. Maintenant, on abandonne la lessive au repos pendant une heure, temps durant lequel une grande partie de carbonate de sodium se dépose. On siphonne ensuite la liqueur chaude et limpide dans la chaudière IIa, dont le bord se trouve environ 50 cm. plus bas que l'angle inférieur de la chaudière évaporatoire II. La lessive est abandonnée en IIa, jusqu'à ce qu'elle soit refroidie à 50° et elle est alors siphonnée dans la chaudière à cristallisation. Dans cette dernière, il se sépare en gros cristaux un carbonate double de potassium et de sodium. Dans la chaudière IIa il se dépose un mélange de sulfate et de chlorure de potassium, qui est ajouté dans la chaudière à concentration I, où il est dissous dans la lessive fraîche. Le carbonate sodique resté dans la chaudière de concentration II, après la décantation, est porté dans une chaudière posée sur le plancher; dans celle-ci se trouve un faux fond formé d'une plaque de tôle perforée, recouverte elle-même avec de la toile à sacs grossière. Devant le robinet se trouve une petite caisse en tôle de 1 m³ de capacité environ. A côté de cette chaudière s'en trouve une autre de même grandeur, mais entourée

d'une maçonnerie et munie d'un foyer ; on y prépare une solution de carbonate sodique à 32-34° B. et on l'y maintient aussi chaude que possible.

Dès que le carbonate de soude a été porté de la chaudière à concentration II dans la petite chaudière à lavage, qu'il y a été étendu et que les masses agglomérées qu'il pouvait y avoir ont été écrasées, on verse par-dessus, aussi rapidement que possible, la solution chaude de carbonate sodique à 32-34° B. et on brasse à l'aide d'une pelle en fer ; les grumeaux qui peuvent se former sont immédiatement écrasés. Au bout de peu de temps, la masse se gonfle ; le brassage doit alors être opéré beaucoup plus activement. Si, à ce moment, on cessait, pendant une minute seulement, de faire subir au mélange un mouvement rapide, il deviendrait dur comme une pierre et ne pourrait plus être brassé ; il faudrait le briser avec un ciseau et le redissoudre dans de la lessive faible. Mais avec un travail bien dirigé, on obtient une soude blanche, grenue et peu dense, qui maintenant se laisse facilement laver. Le lavage est continué jusqu'à ce que la lessive s'écoulant du robinet de vidange marque tout au plus 38° B. Les eaux de lavage vont dans la chaudière à évaporation II. La soude lavée est après égouttage portée dans une trémie, où elle est arrosée encore une fois avec de la lessive de soude.

La lessive reste dans les chaudières à cristallisation aussi longtemps que cela se peut, afin qu'elle puisse se refroidir autant que possible. Après le refroidissement, l'eau-mère est siphonnée dans une citerne, de laquelle elle est refoulée dans la chaudière à concentration III. Dans cette dernière, la lessive est concentrée à 52-57° B., suivant que l'on veut obtenir du carbonate de potasse à 80 ou à 90-95 p. 100. Comme durant la concentration il se sépare encore de la soude, il faut pendant le chauffage gratter fréquemment le fond de la chaudière à l'aide d'un ciseau, pour l'empêcher de brûler. Lorsque la lessive a acquis la force désirée, on la laisse reposer pendant une heure environ et on la siphonne limpide dans le four à calciner. La soude séparée dans la chaudière III passe dans la chaudière II. Les deux chaudières doivent, chaque fois qu'elles viennent d'être vidées, être nettoyées à fond et l'on doit notamment en enlever, à l'aide d'un petit marteau tranchant, la soude qui a pu y rester adhérente. Le sel double qui a cristallisé dans les chaudières de cristallisation est dissous dans la lessive dépouillée de chlorure et de carbonate de potassium, et la solution, portée ensuite à l'ébullition, laisse déposer la majeure partie de la soude.

Le *four de calcination* doit être chauffé assez fortement pour que sa température soit portée au rouge clair ; cependant, la potasse provenant d'une opération précédente ne doit pas encore être fondue jusqu'à devenir liquide. Si cela arrive, on ouvre la porte du foyer et la porte de travail, et l'on attend que la masse fondue se soit solidifiée. Ensuite, par un robinet vissé sur la chaudière de concentration III et à l'aide d'un tube à entonnoir, on fait couler dans le four, en un mince filet, la lessive concentrée jusqu'à 52-57° B. Dès qu'il y a dans le four une quantité suffisante de lessive, on ferme le robinet et maintenant on chauffe jusqu'à ce que la masse commence à offrir la consistance d'une bouillie épaisse. L'ouvrier doit alors, à l'aide d'un long ciseau, briser de temps en temps la croûte grise qui se forme, et pousser la potasse qui se sépare vers le côté opposé au pont de chauffe. — Lorsque le contenu du four est devenu granuleux, l'ouvrier en amène jusqu'à 300 kg. environ vers le mur qui se trouve vis-à-vis le pont de chauffe. A l'aide d'un ciseau, il étale ces 300 kg. et

il casse les gros morceaux qui peuvent exister. La masse doit être travaillée avec soin et pendant ce temps il faut s'efforcer d'avoir une température graduellement et uniformément croissante. La cendre doit être portée presque au rouge sans fondre. Lorsque ce point est atteint, on retire la potasse du four à l'aide d'un râble en fer par la porte de travail, d'où on la fait tomber dans un wagonnet.

On réussit quelquefois dès la première calcination à obtenir un produit blanc. C'est ce qui arrive lorsque la cendre du charbon de vinasse a déjà été calcinée assez fortement pour détruire complètement les matières organiques. Mais comme de pareilles cendres ne se rencontrent pas fréquemment, le premier produit doit encore être raffiné; à cet effet, il est dissous dans l'eau, dans des vases en fer de 5 m³ environ de capacité, de façon à produire une solution marquant 52 à 54° B., qui est abandonnée à elle-même pendant deux jours, et ensuite siphonnée claire dans les chaudières de concentration pour cendre raffinée. Pendant les deux jours de repos, il se sépare, outre la cendre en excès, un peu de chlorure et de sulfate de potassium, du carbonate de chaux, du sesquioxyde de fer et autres substances insolubles dans l'eau provenant de la sole du four. On traite ce dépôt par l'eau froide, dans laquelle se dissout facilement le carbonate de potassium. Tant que les solutions froides marquent 15 à 20° B., elles sont traitées lors du raffinage; on fait ensuite bouillir le dépôt avec de l'eau et de la vapeur et l'on emploie ces lessives faibles pour dissoudre la cendre du charbon de vinasse brute.

La lessive raffinée est concentrée jusqu'à 54° B., puis écoulée dans le four de calcination, où elle est traitée comme il a été indiqué. Après avoir mis cette cendre raffinée en un tas peu élevé et l'avoir abandonnée pendant 10 à 12 heures dans un local sans poussières situé à proximité du four, on l'emballage encore chaude dans des tonneaux. Il ne faut pas la laisser refroidir complètement, parce qu'étant froide elle attirerait trop facilement l'humidité et se prendrait en masse dans l'emballage.

D'après LOCQGE et C^{ie} (1894), on lessive la potasse de betterave avec une solution saturée de sulfate de potassium, en ne décantant que des lessives qui marquent 41 à 42° B. au moins. On peut pour cela employer avec avantage l'appareil à lixiviation de SHANK; les filtres usités dans les raffineries de potasse conviendraient aussi pour cet usage. Lorsqu'on emploie pour la lixiviation une solution saturée de sulfate de potassium, cette dernière ne dissout que des carbonates alcalins et du chlorure de potassium; plus cette lessive est concentrée, plus est faible son pouvoir dissolvant pour le sulfate de potassium, qui par suite diminue peu à peu; lorsque la concentration de la lessive aura atteint 41 à 42° B. environ, elle ne contiendra plus que des quantités extrêmement faibles de sulfate de potassium. La température convenable pour cela est entre 25 à 30°.

Extraction de la potasse des varechs. — On préparait autrefois avec les varechs de grandes quantités de sels de potasse comme produits secondaires de l'extraction de l'iode et du brome.

[Mais ces industries n'offrent plus qu'une faible importance depuis la découverte des gisements de sels potassiques de Stassfurt et des gisements de nitrate de soude du Chili et du Pérou, les premiers fournissant la majeure partie des sels de potasse et du brome consommés par l'industrie et les seconds la presque totalité de l'iode livré au commerce.]

La méthode *ancienne* est usitée en France, sur les côtes de la Bretagne et de la Basse-Normandie, en Écosse et en Irlande. La fabrication des sels de potasse commence par l'incinération des plantes, opération dans laquelle il se produit une masse demi-vitrifiée, que l'on nomme en France *endre* ou *soude de varechs*, en Angleterre et en Écosse *kelp*. On distingue le *varech venant* et le *varech scié*. Le varech scié (*Fucus serratus* et *Fucus nodosus*), nommé *chêne de mer* ou *goémon* dans le langage populaire de la Normandie, croît sur les rochers et sur le bord de la mer où on doit aller le récolter; le varech venant (*Laminaria Cloustoni* et *Laminaria digitata*), appelé par le peuple *chiendent de mer*, est au contraire jeté sur la côte par les vagues; il contient 25 pour 100 de potasse et 300 pour 100 d'iode de plus que le varech scié. Ce dernier est non seulement plus pauvre en potasse que le varech venant, mais encore il renferme plus de soude et a pour cette raison une moindre valeur. Le varech venant est en outre plus riche en chlorures alcalins qu'en sulfates; c'est le contraire qui a lieu pour le varech scié.

La composition moyenne du kelp est la suivante :

Substances insolubles.....	57,00
Sulfate de potassium.....	10,20
Chlorure de potassium.....	13,38
— de sodium.....	16,02
Iode.....	0,60
Autres sels.....	2,80
	100,00

Comme dans le traitement des varechs par incinération et lixiviation de la cendre (kelp, soude de varechs), il se perd par volatilisation une grande quantité d'iode, STANFORD a essayé d'éviter l'incinération et de carboniser seulement les varechs *par distillation*. Les algues sont desséchées, comprimées sous forme de gâteaux et ensuite soumises à la distillation sèche dans des cornues à gaz. Les produits de la distillation sont recueillis comme à l'ordinaire. Le *charbon de varechs* ainsi obtenu abandonne tous les sels qu'il renferme (iodures, chlorures, sulfates, etc.) lorsqu'on le traite par l'eau bouillante. Le charbon de fucus lessivé possède un pouvoir décolorant remarquable et est recommandé comme succédané du noir animal. Les produits volatils pourraient être traités pour paraffine, photogène, acide acétique, sels ammoniacaux et gaz d'éclairage. Ce procédé est employé avec succès depuis 1863 dans l'île de Tyree et d'autres points de la côte occidentale de l'Écosse.

Extraction de la potasse du suint de la laine de mouton. — La laine brute contient environ 20 pour 100 de suint soluble dans l'eau froide; celui-ci se compose des combinaisons potassiques des acides oléique, stéarique et acétique, avec une petite quantité d'acide valérianique et beaucoup d'autres substances organiques; on y trouve en outre du chlorure de potassium, du sulfate de potassium, des composés ammoniacaux, généralement aussi du carbonate de potassium et des combinaisons du sodium. La partie de la laine brute soluble dans le sulfure de carbone se compose essentiellement de cholestérine et d'un peu d'isocholestérine, libres ou (en majeure partie) combinées à des acides gras, et d'un peu d'acide benzoïque.

Des analyses récentes, dues à CHLUDINSKY, montrent combien est variable la teneur en ces substances. Ce chimiste a déterminé la teneur p. 100 en humidité, ainsi

qu'en éléments solubles dans l'eau et dans le sulfure de carbone des échantillons moyens de toisons de moutons de différentes races :

RACE ET CARACTÉRISTIQUE DE L'ÉCHANTILLON	HUMIDITÉ	PERTE DANS L'EAU	PERTE DANS LE SULFURE DE CARBONE	SUBSTANCE DE LA LAINE PURE
Moutons négretti de Kanska-Wola.	15,42	47,28	21,61	15,69
— — —	11,72	54,73	13,33	20,22
Moutons Brebis négretti —	11,81	44,54	26,10	17,55
Mérinos d'Australie.....	13,23	33,57	13,24	39,96
Mouton de Rambouillet, de la bergerie Karlower.....	11,45	46,95	14,83	26,77
Southdown, de Pologne.....	8,18	62,41	4,61	24,30
— d'Angleterre.....	11,90	39,21	9,73	39,16
Oxfordshiredown, de Pologne.....	10,86	41,27	4,83	43,04
Moutons du Holstein, de Pologne.....	8,04	51,02	8,25	32,69
Moutons.....	15,83	25,14	0,95	58,08
Laine américaine de Buenos-Ayres.....	11,87	16,10	4,91	67,12
<i>Moutons communs courte queue :</i>				
Laine noire d'un mouton de Podolie.....	12,23	5,66	1,82	80,29
— du gouvernement de Kijew.....	11,59	3,61	0,88	83,92
— du gouvernement de Wolhynie.....	10,60	6,35	2,45	80,60
— blanche du gouvernement de Radom.	10,74	7,40	0,65	81,21

MAUMENÉ et ROGELET ont pris en Angleterre un brevet (15 juin 1839) pour l'extraction de la potasse du suint et ils présentèrent à l'exposition de Londres en 1862 les premiers échantillons de ce produit. La laine brute entassée dans des tonneaux est

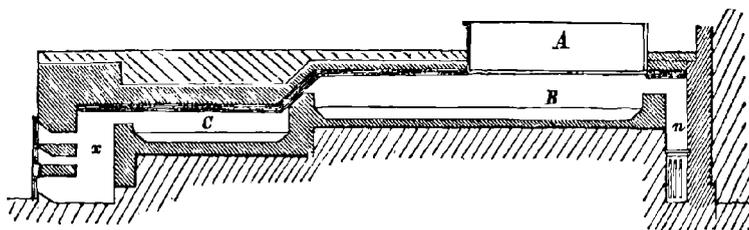


Fig. 433. — Four pour la préparation de la potasse de suint.

lessivée avec de l'eau froide, le liquide obtenu (à 1,01 de densité) est évaporé, puis le résidu brun (*suintate de potasse*) est calciné dans des cornues en vue de l'obtention de gaz d'éclairage et enfin de la potasse pure est extraite par lixiviation des résidus charbonneux. Le traitement du suint a été introduit en Allemagne par F. HARTMANN (de Hanovre). Il existe en France de très nombreuses fabriques où l'on s'occupe de ce traitement : à Roubaix, à Reims, à Elbeuf, etc. ; il en existe aussi en Belgique : à Liège, à Verviers et à Anvers ; ainsi qu'en Allemagne, à Döhren, près Hanovre, à Brème, etc.

L'évaporation des lessives est encore effectuée en Allemagne et en Belgique dans

des fours à réverbère. Les liqueurs résultant de la lixiviation de la laine avec de l'eau sont pompées dans un bassin en tôle A (fig. 433), où elles sont réchauffées par les gaz émanant du foyer x , et d'où on les fait écouler suivant les besoins sur la sole évaporatoire B. De là, après que ces liqueurs ont été concentrées jusqu'à consistance presque pâteuse, on fait passer le résidu sur la sole de calcination. Dès que celui-ci a été desséché dans cette partie du four par les flammes venant du foyer x , la matière grasse de la laine, les impuretés, etc. brûlent en dégageant de grandes quantités de chaleur, de sorte qu'en réglant convenablement l'afflux de l'air on parvient avec 1 kg. de charbon à évaporer 12 kg. de liquide. Le foyer, la sole de calcination et la sole d'évaporation sont en briques réfractaires et la cheminée n en briques ordinaires. La potasse brute prise dans le four contenait, d'après les recherches de F. FISCHER :

Sels solubles dans l'eau.....	92,05 p. 100
Corps insolubles.....	4,92 —
Substances organiques.....	3,03 —

Les sels solubles offraient la composition suivante :

Carbonate de potassium.....	85,35 p. 100
Chlorure de potassium.....	6,15 —
Sulfate de potassium.....	2,98 —
Carbonate de sodium.....	5,52 —

Une partie des impuretés provient de l'eau de la Leine employée pour la lixiviation. W. GRAFF, de Lesum, traite la potasse brute de six laveries de laine de l'Allemagne (1878) pour carbonate, bicarbonate, chlorure et sulfate de potassium.

Correspondance des teneurs des solutions de carbonate de potassium avec les densités à 15°.

DENSITÉS	DEGRÉS BAUMÉ	K ² CO ³ P. 100	1 MÈTRE CUBE CONTIENT EN KG. K ² CO ³	DENSITÉS	DEGRÉS BAUMÉ	K ² CO ³ P. 100	1 MÈTRE CUBE CONTIENT EN KG. K ² CO ³
1,014	2	1,5	15	1,241	28	24,5	304
1,029	4	3,1	32	1,263	30	26,6	336
1,045	6	4,9	51	1,285	32	28,5	366
1,060	8	6,5	69	1,308	34	30,7	402
1,075	10	8,1	87	1,332	36	32,7	436
1,091	12	9,8	107	1,357	38	34,8	472
1,108	14	11,6	129	1,383	40	37,0	512
1,125	16	13,3	150	1,410	42	39,3	554
1,142	18	15,0	171	1,438	44	41,7	600
1,162	20	17,0	198	1,468	46	44,0	646
1,180	22	18,8	222	1,498	48	45,5	697
1,200	24	20,7	248	1,530	50	48,9	748
1,220	26	22,5	275	1,563	52	51,3	802

Le carbonate de potassium pur s'obtenait autrefois en calcinant de la crème de tartre ou un mélange de crème de tartre et de salpêtre, ou bien encore en calcinant de l'acétate de potassium. Il est maintenant fourni par Neustassfurt (voy. p. 623). Le carbonate de potassium cristallisé avec 16 à 18 p. 100 d'eau, correspondant à la formule $4K^2CO^3 \cdot 7H^2O$, se présente sous forme de petits cubes.

Potasse caustique. — La potasse caustique (hydrate de potassium, KOH) est maintenant préparée en grandes quantités industriellement avec le carbonate de potassium et la chaux exactement comme la soude caustique avec le carbonate de sodium (voy. p. 676).

Pour préparer la *potasse caustique*, Bacon (1898) recommande d'employer, à la place de la chaux, la strontiane, afin de pouvoir travailler avec des solutions plus concentrées. Comme l'hydrate de strontium, contrairement à l'hydrate de calcium, est très soluble dans l'eau et que sa solubilité augmente très rapidement à mesure que s'élève la température —

(100 parties d'eau dissolvent $SrO^2H^2 + 8H^2O$:

à 10°	1,25
à 40	3,95
à 70	12,56
à 85	30,03
à 100	47,71

— il est possible d'opérer dans un sens inverse de celui qui est exigé par la méthode usitée jusqu'ici, c'est-à-dire d'introduire dans une solution concentrée chaude d'hydrate de strontium le carbonate de potassium solide ou une solution très concentrée de ce sel; on évite ainsi l'enveloppement de l'hydrate non décomposé par le carbonate déjà formé. La transformation est presque instantanée par suite de la grande solubilité. Le carbonate de strontium séparé à l'état cristallin est isolé de la lessive par filtration et l'hydrate de strontium est régénéré par calcination.

Densités des lessives de potasse caustique à 15°.

DENSITÉS	DEGRÉS BAUMÉ	100 PARTIES EN POIDS contiennent KOH	1 MÈTRE CUÛBE CONTIENT EN KG. KOH	DENSITÉS	DEGRÉS BAUMÉ	100 PARTIES EN POIDS contiennent KOH	1 MÈTRE CUÛBE CONTIENT EN KG. KOH
1,014	2	1,7	17	1,220	26	24,2	295
1,029	4	3,5	36	1,241	28	26,1	324
1,045	6	5,6	58	1,263	30	28,0	353
1,060	8	7,4	78	1,285	32	29,8	385
1,075	10	9,2	99	1,308	34	31,8	416
1,091	12	10,9	119	1,332	36	33,7	449
1,108	14	12,9	143	1,357	38	35,9	487
1,125	16	14,8	167	1,383	40	37,8	522
1,142	18	16,5	188	1,410	42	39,9	563
1,162	20	18,6	216	1,438	44	42,1	605
1,180	22	20,5	242	1,468	46	44,6	655
1,200	24	22,4	269	1,498	48	47,1	706

Depuis quelque temps de grandes quantités de potasse caustique sont préparées par électrolyse (voy. plus loin).

Alcalimétrie¹. — Pour déterminer d'une manière facile et rapidement exécutable et avec une exactitude suffisante pour les usages industriels, la richesse de la potasse en carbonate de potassium pur (ou de la soude en carbonate de sodium pur), on peut suivre deux voies différentes.

a. On peut déterminer la quantité d'acide qui est nécessaire pour neutraliser le carbonate de potassium.

b. On peut déterminer la quantité de l'acide carbonique qui peut être expulsé de la potasse par l'addition d'un acide fort.

Les deux procédés ne peuvent, on le comprend, être employés que si, indépendamment du carbonate alcalin, la potasse ne renferme pas d'autres carbonates. Toutes les méthodes qui ont pour but de déterminer la richesse de la potasse en carbonate de potassium sont appelées *méthodes potassimétriques*, et leur ensemble porte le nom de *potassimétrie*. On comprend aussi fréquemment sous la dénomination d'*alcalimétrie* les méthodes d'essai de la potasse et de la soude (*sodamétrie*).

MOHR emploie comme liqueur normale une solution d'acide oxalique cristallisé ($C^2H^2O^4 \cdot 2H^2O = 126$); 63 gr. d'acide oxalique (= 1/2 molécule) sont dissous dans l'eau, de manière que la dissolution ait exactement le volume de 1 litre. Depuis quelque temps, on emploie comme indicateur alcalimétrique (et acidimétrique), au lieu du tournesol, la cyanine, la fluorescéine et la phénolphthaléine, ainsi que la tropéoline 000 et la phénacétoline.

En général, on indique la richesse de la soude en degrés. En France, les degrés indiquent la richesse centésimale en carbonate de sodium, et en Angleterre la richesse centésimale en soude caustique (Na^2O). Comme maintenant le carbonate de sodium se compose pour 100 parties de 58,6 parties de soude et de 41,4 parties d'acide carbonique :

80 degrés français	=	46,9 degrés anglais	2.
86	—	=	50,5 —
96	—	=	52,8 —

1. Voy. F. MOHR, *Traité d'analyse chimique par la méthode des liqueurs titrées*, 3^e éd. française, p. 70 et 478, et R. FRESSENIUS, *Traité d'analyse quantitative*, 6^e éd. française, p. 803, traduits par L. GAUTIER.

2. G. LUNGE fait remarquer que les degrés usités dans le commerce anglais n'indiquent qu'exceptionnellement la teneur centésimale réelle en Na^2O (*real soda*), parce qu'on prend comme poids équivalent du carbonate de sodium 54, au lieu de 55. Le carbonate de potassium chimiquement pur titre par conséquent 59,26 pour 100, au lieu de 58,49 p. 100 (c'est-à-dire 0,77 pour 100 de trop). Dans les fabriques du Lancashire on va encore plus loin et on pose simplement, pour 53 Na^2O , 54 *real soda*, par conséquent, par exemple, 51,6 p. 100 pour 50 p. 100, et encore on n'est pas satisfait, parce que les analyses de contrôle effectuées par les essayeurs bien connus, HUSON et ARROTT, de Liverpool, indiquent souvent pour la soude caustique notamment, 2 à 3 degrés de plus. Une soude à 58° (*Liverpool test*) ne correspond pas par exemple à 99,16 p. 100, comme cela devrait être d'après la théorie, mais à peine à plus de 96 p. 100 Na^2CO^3 .

SULFATE DE SODIUM ET SOUDE (CARBONATE DE SODIUM)

SULFATE DE SODIUM

État naturel. — *Le sulfate de sodium*, Na^2SO^4 , se rencontre dans la nature dans quelque minéraux, la *thénardite*, Na^2SO^4 , la *brongnartine* ou *glaubérite* $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot \text{CaSO}^4$, et l'*astrakanite*, $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot \text{MgSO}^4 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, dans un grand nombre d'eaux minérales, comme celles de Karlsbad et de Pullna, dans l'eau de la mer, dans la plupart des sources salées et surtout, avec plus ou moins de carbonate de sodium, dans les lacs salés (voy. p. 613).

Préparation du sulfate de sodium. — Abstraction faite des quantités relativement faibles de sulfate de sodium (désigné aussi, mais improprement, simplement

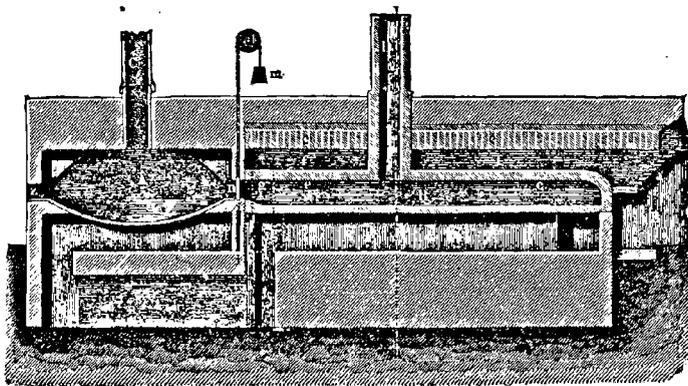


Fig. 434. — Four à moufle et à cuvette pour la fabrication du sulfate de sodium; coupe longitudinale.

par le nom de *sulfate*) que fournit Stassfurt (voy. p. 622), on ne prépare ce produit en grand dans l'Europe occidentale qu'en faisant réagir l'acide sulfurique (ou l'acide sulfureux, d'après HARGREAVES) sur le chlorure de sodium,



Les fours dans lesquels on effectue cette décomposition sont de constructions différentes. Les figures 434 et 435 représentent, en coupe verticale et en plan, un four à sulfate simple, avec moufle B et cuvette en fer A, tel qu'il est actuellement en usage dans la plupart des fabriques de l'Europe. La flamme produite sur la grille à gradins *a* passe au-dessus du moufle, par le carneau *f*, entre la paroi supérieure *e* du moufle *v* et la voûte réfractaire *c* du four, puis elle descend par les rampants *g* et *g'* (indiqués par des lignes ponctuées) dans l'espace qui se trouve au-dessous de la sole du moufle, lequel consiste en quatre carnaux voûtés. Les gaz du foyer parcourent d'abord, dans la direction des flèches, les deux carnaux *h*, puis ils retournent vers la cuvette par les deux carnaux moyens *h'*. Là, ils peuvent, suivant la position du registre *i*, qui est manœuvré en *k*, être dirigés, sui-

vant les besoins, sous le fond de la cuvette par p dans le rampant q conduisant à la cheminée, ou bien, le registre étant fermé, directement par le carneau t dans ce même rampant q . Le gaz acide chlorhydrique est évacué de la cuvette A par le tuyau en argile C, du moufle B par le canal D' et conduit dans les appareils de condensation (voy. p. 683). La quantité de sel formant une charge est introduite dans la cuvette par la porte ζ ; l'acide sulfurique est versé par un tube de plomb traversant la couverture. Le passage n peut être fermé avec le registre suspendu au contre-poids m et il sert pour faire passer la charge de la cuvette A dans le moufle B, muni de trois portes de travail u , u' et v .

On introduit environ 500 kg. de sel marin dans la cuvette A et ensuite la quantité d'acide sulfurique nécessaire (acide des chambres). La masse est brassée de temps en temps. Elle s'épaissit peu à peu et au bout d'une heure et demie environ (après que les deux tiers de l'acide chlorhydrique se sont dégagés) elle est devenue assez com-

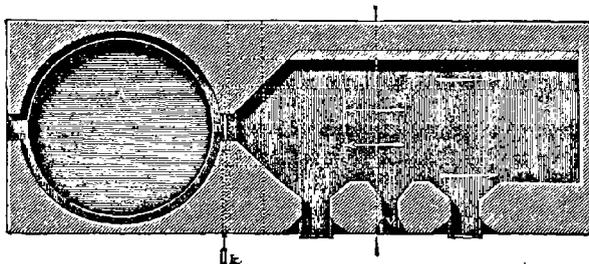


Fig. 435. — Four pour la fabrication du sulfate de sodium; plan.

acte pour qu'on puisse la faire passer dans le moufle, qui est maintenu au rouge vif, afin que l'acide chlorhydrique se dégage.

Au lieu de chauffer le four à l'aide d'un foyer à grille, on peut aussi se servir avantageusement du chauffage au gaz de générateur. Les fabriques de sulfate qui travaillent pour des verreries emploient souvent à la place de la cuvette en fer des chaudières en plomb, afin d'obtenir un produit autant que possible exempt de fer.

Le *four mécanique à sulfate* de JONES et WALSH, employé en Angleterre et à Aussig pour la fabrication du sulfate de sodium, l'est également dans l'usine de VORSTER et GRÜNEBERG, près Cologne, pour la préparation du sulfate de potassium.

Dans le *four à sulfate* de MACTEAR (fig. 436), le sel et l'acide sulfurique sont chargés d'une façon continue dans une sorte de cuvette formée par un renflement annulaire dont la sole du four est munie. La masse pâteuse résultant du mélange des deux corps déborde dans la partie S de la sole adjacente à la cuvette; dans cette partie, la décomposition commencée dans la cuvette se continue presque jusqu'à formation de bisulfate. Au moyen d'un agitateur, la masse est poussée peu à peu de l'intérieur vers l'extérieur, et pendant ce temps la décomposition marche toujours, de sorte que la partie extérieure de la sole joue le rôle de four à calciner le sulfate. Les gaz du foyer, mélangés avec les vapeurs d'acide chlorhydrique, sont évacués par des tuyaux en fonte établis des deux côtés de l'appareil agitateur. Dans la partie opposée à ce dernier, la voûte du four est surbaissée et dans son ensemble celui-ci est disposé, comme le montre la figure 436, de façon que l'agitateur n'ait que très peu à souffrir de la chaleur. La sole du four est revêtue de briques réfractaires

bouillies dans du goudron ; comme mortier, on se sert d'un mastic qui devient de plus en plus dur par l'action de la chaleur et du sulfate, de sorte que le tout se prend en une masse compacte, qui offre une résistance complète à l'attaque par les matières composant la charge. On chauffe avec le combustible que l'on a à sa disposition, en évitant naturellement une flamme chargée de substances carbonneuses, qui obstrueraient les condensateurs. Depuis quelque temps, MACTEAR emploie pour le chauffage 4 gazogènes de WILSON, avec un surchauffeur H, établi entre ces derniers et le four.

La *préparation du sulfate* (et de l'acide chlorhydrique) par le procédé HARGREAVES et ROBINSON est connue depuis 1872. Le procédé consiste à faire agir direc-

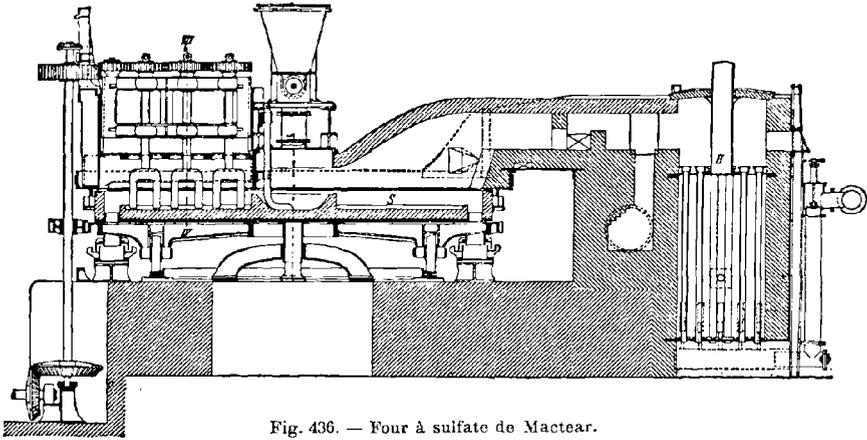


Fig. 436. — Four à sulfate de Mactear.

tement l'acide sulfureux (gaz du grillage de pyrites), l'oxygène (l'air) et la vapeur d'eau sur le chlorure de sodium :



Le chlorure de sodium est humecté, puis moulé, à l'aide d'une presse, en forme de briquettes et ensuite desséché. D'après la RHENANIA, la décomposition par l'acide sulfureux et la vapeur d'eau de certaines sortes de sels gemmes, en vue de la fabrication du sulfate par le procédé HARGREAVES, présente quelques difficultés. Il est probable que les briquettes faites avec certains sels gemmes sont trop dures et trop compactes ; alors les gaz ne peuvent pas pénétrer facilement jusque dans l'intérieur, et et il reste à l'intérieur du gâteau de sulfate un noyau de sel non décomposé. On évite cet inconvénient en mélangeant au sel des matières combustibles très divisées, comme de la houille, du lignite, du charbon de bois, de la paille, de la tourbe ou de la sciure de bois, et préparant les briquettes avec ce mélange comme à l'ordinaire. A la haute température à laquelle sont exposées les briquettes dans l'appareil où elles sont traitées, les matières mélangées au sel brûlent et rendent les tourteaux poreux et facilement décomposables par les gaz. Les blocs de sel sont introduits dans des cylindres en fer de 3 m. environ de diamètre et munis d'une grille un peu au dessus de leur fond. On fait ensuite arriver au-dessous de la grille un mélange de 2 vol. d'acide sulfureux, 2 vol. de vapeur d'eau et la quantité d'air qui correspond

à 1 vol. d'oxygène; la chaleur résultant de la réaction maintient la température au degré nécessaire, de sorte que, le travail étant continu, un chauffage extérieur n'est pas nécessaire. L'acide chlorhydrique gazeux est conduit aux appareils à absorption. On emploie généralement huit cylindres placés les uns derrière les autres, et le mélange gazeux est introduit dans le sulfate presque achevé, et du cylindre fraîchement chargé il se rend aux condensateurs.

Le procédé de HARGREAVES est très employé en Angleterre; il l'est également en France près Marseille et à Hautmont, mais ne l'est pas du tout en Autriche, tandis qu'il a été introduit en Allemagne à Stolberg et à Rheinau par la fabrique de produits chimiques la Rhenania. Ce mode de fabrication offre l'avantage de nécessiter moins de réparations que la préparation dans les chambres de plomb et les fours à sulfate. Cependant, son installation est aussi coûteuse que la fabrication séparée, et il a l'inconvénient de ne pas permettre de limiter la fabrication; on est forcé de préparer des quantités déterminées de sulfate, quand même on voudrait en fabriquer moins et au lieu de cela vendre par exemple de l'acide sulfurique.

Le sulfate de sodium est employé pour la fabrication de la soude d'après le procédé LEBLANC, pour la fabrication du verre et de l'outremer. Cristallisé, $\text{Na}^2\text{SO}^4 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$, il est employé comme médicament sous le nom de sel de Glauber.

SOUDE (CARBONATE DE SODIUM).

Soude naturelle. — Dans la nature, on trouve la soude faisant partie des éléments d'un grand nombre de sources minérales; ainsi, on la rencontre dans les eaux de Karlsbad ¹, de Burtseid, près d'Aix-la-Chapelle, de Vichy, dans l'eau des geysers d'Islande, sous forme d'efflorescences sur les roches volcaniques; on la trouve aussi en dissolution dans l'eau des lacs natrifères, sous forme de sesquicarbonate ($\text{Na}^2\text{CO}^3 + 2\text{NaHCO}^3 + 2\text{H}^2\text{O}$). L'Égypte, l'Afrique centrale, les plaines qui bordent la mer Caspienne et la mer Noire, les Indes, la Californie (où se trouve le lac Owen), le Wyoming, le Mexique et plusieurs États de l'Amérique méridionale possèdent des lacs natrifères. Dans la grande plaine de Hongrie, du carbonate de sodium s'effleurit pendant la saison chaude sous forme d'une couche cristalline, soude brute ou *Székso*, qui était autrefois recueillie et livrée au commerce. La soude égyptienne porte le nom de *Tro-Na*, d'où le nom de *natron* donné au carbonate de sodium. En Colombie, où la soude est appelée *urao*, on extrait cette substance d'un lac situé dans une petite vallée nommée *la Lagunilla*. Dans la saison chaude, l'*urao* cristallise et des plongeurs vont le recueillir au fond du lac salé, à une profondeur de 3 m. Dans la République Argentine (province de Catamarca), la soude se trouve en grande quantité et est désignée sous le nom de *Ccollpa*. Dans ces derniers temps, on a découvert dans la Virginie un dépôt de soude native.

D'après les expériences de TANATAR, du carbonate de sodium peut toujours prendre naissance dans la nature lorsque de l'acide carbonique, de la chaux et du sulfate de sodium se rencontrent ensemble, et la décomposition du carbonate sodique formé par la réaction inverse est empêchée parce que le gypse se sépare de la solution par cris-

1. La source de Karlsbad met au jour annuellement environ 7000 tonnes de carbonate de sodium et 10 000 de sulfate de sodium.

tallisation, tandis que le carbonate de soude est rapidement entraîné par les eaux ou vient, comme cela a lieu dans quelques contrées, former des efflorescences à la surface du sol.

Soude des végétaux. — Indépendamment des algues qui végètent dans la mer même, on emploie surtout pour la fabrication de la soude les genres *Statice*, *Che-nopodium*, *Mesembryanthemum*, *Salsola*, *Atriplex*, *Salicornia*, etc., que dans ce but on cultive dans certaines régions. Pour extraire la soude de ces plantes, celles-ci sont fauchées, les algues sont portées à terre au moment du reflux et desséchées sur le rivage. Les plantes sèches sont ensuite incinérées dans des fosses. La *soude brute* ou *endre de soude* ainsi obtenue contient 3 à 10 p. 100 de carbonate de sodium. On la soumet d'abord à la lixiviation et l'on évapore ensuite la lessive. On distingue les espèces de soudes suivantes :

a. *Barille*, soude d'Alicante, de Malaga, de Carthagène, des îles Canaries; on l'extrait de la barille (*Salsola soda*), qui est cultivée sur les côtes d'Espagne. Elle contient 23 à 30 pour 100 de carbonate de sodium.

b. *Salicorne* ou soude de Narbonne; on l'obtient par combustion de la *Salicornia annua*, que l'on sème et que l'on récolte après le développement de la graine; elle contient 14 pour 100 de carbonate de sodium.

c. *Blanquette* ou soude d'Aigues-Mortes; on la prépare avec les plantes marines qui se rencontrent entre Aigues-Mortes et Frontignan : *Salicornia europæa*, *Salsola tragus*, *Salsola kali*, *Statice limonium*, *Atriplex portulacoides*, etc.; elle ne contient que 3 à 8 pour 100 de carbonate de sodium.

d. La *soude de l'Araxe*, très employée dans la Russie méridionale, a à peu près la même valeur que la soude blanquette; elle est préparée en Arménie, dans le district de Scharus, sur le plateau de l'Araxe.

e. La *soude de varechs*, que l'on prépare en Normandie et en Bretagne avec différentes espèces d'algues, principalement avec le fucus vésiculeux (*Goëmon*, *Fucus vesiculosus*), a une valeur moindre que l'espèce précédente.

f. Le *kelp* offre à peu près la même valeur que la soude de varechs; on le prépare sur les côtes occidentales de la Grande-Bretagne (en Écosse, en Irlande et dans les Orcades) avec différentes espèces de salsolacées et d'algues (*Fucus serratus* et *Fucus nodosus*, *Laminaria digitata*), ainsi que dans diverses localités, dans l'île de Jersey par exemple, où l'on se sert du *Zostera marina* (voy. p. 630).

g. Parmi les espèces de soude d'origine végétale, nous devons également citer la *soude provenant de la betterave à sucre*, qui se produit en grande quantité à côté de la potasse dans le traitement de charbon de vinasse des distilleries de betteraves (voy. p. 628).

FABRICATION DE LA SOUDE PAR LE PROCÉDÉ LEBLANC.

Historique. — La faible richesse des cendres de soude françaises en carbonate de sodium rendit la France tributaire de l'Espagne pendant de longues années. Toutes les nombreuses méthodes qui furent imaginées par les chimistes français, dans le but de produire avec le sel marin une soude égale à la barille au point de vue du prix et de la qualité, ne conduisirent à aucun résultat et les grands prix proposés par l'Académie des sciences de Paris, pour la solution du problème, ne furent pas

gagnés. Après comme avant, la France donna chaque année à l'Espagne 20 à 30 millions de francs pour la soude que celle-ci lui fournissait.

La guerre de la révolution étant survenue, l'importation de la soude et de la potasse fut empêchée et toute la potasse que la France produisait était immédiatement consommée par les fabricants de salpêtre et de poudre; ce fut seulement alors que l'on connut et que l'on apprit à mettre en pratique le moyen de préparer la soude d'une manière avantageuse avec le sel marin ou le sel gemme. Le Comité de salut public décréta en 1793 que les indications les plus exactes lui fussent communiquées sur toutes les fabriques de soude. Le fabricant **LEBLANC** fut un des premiers qui se rendirent à cette sommation, et dans l'intérêt général il fit connaître les principes sur lesquels il allait se baser pour l'installation d'une fabrique de soude. Son procédé fut regardé par la commission d'examen comme le plus convenable et, jusqu'à l'apparition du *procédé par l'ammoniaque*, il fut presque exclusivement employé.

Le procédé **LEBLANC** consiste à transformer le sulfate de sodium en carbonate par fusion avec de la pierre calcaire et du charbon et à purifier ensuite la soude brute ainsi obtenue.

Transformation du sulfate de sodium en soude brute. — Les matières premières sont mélangées (grossièrement) dans les proportions suivantes, d'après **LEBLANC** : 100 parties de sulfate de sodium et 50 de charbon, et ensuite fondues; la masse fondue est lessivée et la solution évaporée fournit la soude brute. Dans dix fabriques différentes, le carbonate calcaire employé pour 100 parties de sulfate varie maintenant entre 90 et 121 parties, et le charbon entre 40 et 75. Dans quelques fabriques, le carbonate de calcium naturel est remplacé en partie par la chaux des résidus de soude lessivés et désulfurés.

Les matières sont employées en morceaux, afin que les blocs de soude soient suffisamment poreux pour être facilement lessivés. On se sert généralement pour la fusion d'un four à réverbère à deux soles. Sur la sole la moins chaude, on réchauffe le mélange; sur celle qui se trouve la plus près du foyer, on le fond en le brassant. Dès qu'on aperçoit de petites flammes, on retire la masse du four par les portes de travail, en la faisant tomber dans des boîtes en tôle, où elle se refroidit.

F. FISCHER a déterminé la température de la *cuite* et la composition des gaz dégagés des fours à soude. Entre autres résultats, il a obtenu les suivants :

	Acide carbonique p. 100.	Oxygène p. 100.	Température.
10 minutes après la charge.....	"	"	713°
20 — — —	15,7	5,3	—
40 — — —	18,1	3,3	779°
55 — — —	"	"	874°
70 minutes après la charge et au moment de tirer la cuite.....	15,8	6,1	932°

150 kg. de sulfate, 160 kg. de carbonate de calcium et 60 kg. de charbon ont donné 240 kg. de soude brute, avec une dépense de 96 kg. de houille de Deister pour le chauffage. En remplaçant cette dernière par le charbon de Westphalie, il ne fallut de celui-ci que 42 kg., et la teneur en acide carbonique des gaz s'éleva à 28 p. 100.

Dans le *four à sole tournante*, la sole consiste en un cylindre en fer, mobile autour de son axe horizontal. Le mélange de sulfate de sodium, de carbonate calcaire et de charbon est chargé dans le cylindre, qui est revêtu à l'intérieur de briques réfractaires et dans lequel on introduit une grosse flamme. Lorsque la masse est en fusion, ce qui a lieu au bout d'une heure environ, le cylindre est mis en rotation avec une vitesse d'un tour en trois minutes et il y est maintenu jusqu'à ce que la cuite soit achevée.

Le plus grand four à sole tournante ou four revolver construit jusqu'à présent est celui qui a été établi dans les usines de la WIDNES ALKALI COMPANY, de Widnes; cet appareil effectue le travail de 18 fours à travail manuel, mais il ne couvre que l'espace occupé par 3 de ces derniers; il fournit par jour 80 à 90 tonnes de soude brute. Le foyer couvre une surface de $5,1 \times 3,1$ m. et exige par heure 1,27 tonne de charbon. Le cylindre rotatif proprement dit (le revolver) est en tôle forte rivée, garnie intérieurement de briques réfractaires, et il est muni de deux cercles en acier, à l'aide desquels il repose sur quatre petites roues. Le revolver est mis en rotation au moyen de deux petites machines à vapeur accouplées, établies à côté de l'appareil, et le mouvement est transmis à celui-ci par l'intermédiaire d'une roue dentée. Au-dessus du four, se trouvent les trémies pour le chargement et par derrière des chaudières évaporatoires pour l'utilisation de la chaleur perdue.

Formation de la soude. — Pendant les réactions qui dans le four à soude donnent lieu à la formation de cette dernière, le carbone présent se transforme en acide carbonique :



et, le sulfure de sodium produit réagissant ensuite sur le carbonate calcaire, il se forme du sulfure de calcium et du carbonate de sodium,



Pendant l'opération, et notamment vers la fin de celle-ci, de l'oxyde de carbone se dégage du mélange en fusion et brûle avec une flamme bleue; ce dégagement continue même après que la cuite a été retirée du four. La formation de l'oxyde de carbone est importante, parce que l'apparition de ce corps permet de reconnaître le moment où la chaleur est suffisamment élevée et la réaction principale terminée. Les recherches d'UNGER ont démontré, d'une manière certaine, que dans la réduction du sulfate par le charbon il ne se dégage que de l'acide carbonique et pas d'oxyde de carbone. Par conséquent, l'oxyde de carbone ne se forme pas pendant la réduction du sulfate, mais il est le résultat de l'action du charbon sur le carbonate de calcium employé en excès. La réduction du carbonate de calcium par le charbon ne se produit qu'à une température beaucoup plus élevée que celle de la réduction du sulfate; elle suit cette dernière, c'est-à-dire qu'elle a lieu après la réaction principale. A ce moment, le carbonate de sodium est formé.

Il résulte de ce qui précède que dans la *formation de la soude*, il y a trois phases à considérer : 1° Réduction du sulfate avec dégagement d'acide carbonique : $\text{Na}^2\text{SO}^4 + 2\text{C} = \text{Na}^2\text{S} + 2\text{CO}^2$; — 2° Double décomposition entre le sulfure de sodium formé et le carbonate de calcium : $\text{Na}^2\text{S} + \text{CaCO}^3 = \text{Na}^2\text{CO}^3 + \text{CaS}$; — 3° Réduction partielle (arrêtée par le refroidissement de la masse) du carbonate de calcium employé

en excès par le charbon : $2\text{CaCO}_3 + 2\text{C} = 2\text{CaO} + 4\text{CO}$. Lors de la lixiviation, la chaux caustique produite donne lieu à la formation de soude caustique.

Par conséquent, d'après la théorie, on ne devrait employer pour 100 parties de sulfate qu'environ 20 parties de charbon. Mais l'addition de l'excès de carbone que l'on a l'habitude de faire est avantageuse sous un double rapport : en premier lieu, elle sert pour remplacer le charbon, qui, dans le cours de l'opération, par suite d'un mélange incomplet, a réduit en oxyde de carbone une partie de l'acide carbonique ; en second lieu, cette addition permet d'observer exactement le moment où la réduction est terminée, parce que le produit doit être soustrait à la chaleur du four, après que le dégagement de l'oxyde de carbone a commencé et avant qu'il ait cessé.

Composition de la soude brute. — La soude brute présente à peu près la composition suivante (voy. p. 647) :

Carbonate de sodium.....	45 p. 100
Sulfure de calcium.....	30 —
Chaux caustique.....	10 —
Carbonate de calcium.....	5 —
Corps étrangers.....	10 —

Il se forme quelquefois dans la soude brute des cristaux du sulfure de calcium combiné à du silicate d'aluminium et de calcium : $2\text{CaS} \cdot 6\text{CaSiO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{SiO}_5$, ainsi que du silicate $\text{Ca}^2\text{Si}^2\text{O}^7$. Il y a à peu près 5 p. 100 de sodium sous forme de combinaisons insolubles.

Des quantités considérables de soude brute sont, notamment en Angleterre, employées sans autre traitement à la fabrication du savon, pour le blanchiment et la fabrication du verre à bouteilles.

Transformation de la soude brute en soude raffinée par lixiviation et évaporation. — Avant la lixiviation, les blocs solidifiés de soude brute sont ordinairement exposés au contact de l'air pendant un ou deux jours, non seulement pour les laisser refroidir complètement, mais encore afin qu'ils se *délitent* un peu, ce qui facilite le traitement ultérieur.

Comme J. KOLB l'a montré, la soude brute éprouve les changements suivants pendant le *délitage* : L'exposition de la soude brute à l'air complètement sec ne modifie pas sensiblement les propriétés du produit ; celui-ci, lorsqu'il est brûlé, c'est-à-dire lorsqu'il contient du sulfure de sodium, ne peut être amélioré que jusqu'à un certain degré, par suite de la transformation du sulfure de sodium en hyposulfite. A 100°, l'air sec paraît être également sans action sur la soude brute ; mais à mesure que la température s'élève et surtout lorsqu'elle atteint le rouge, le sulfure de calcium se transforme en sulfate calcaire, qui diminue le titre de la soude, parce que lors de la lixiviation il réagit avec le carbonate de sodium en donnant naissance à du sulfate de soude. — Suivant PELOUZE, la diminution du titre commence à se faire sentir d'une manière sensible entre 200 et 300°. On comprend, après cela, combien il est important pour les fabricants de hâter le refroidissement de la cuite, après son extraction du four, et de faire en sorte que ce refroidissement ait lieu à l'abri de l'air, dans des vases hermétiquement clos.

Lorsque la soude brute est exposée à l'air humide, il se dégage de l'ammoniaque par suite de la décomposition du *cyanure de sodium*, qui ne manque jamais dans la

soude, et la chaux se transforme en hydrate; par suite de cette hydratation, la masse augmente de volume, il se produit des fissures dans les blocs de soude, qui alors se divisent en fragments. L'hydrate de chaux passe peu à peu à l'état de carbonate de calcium, ce qui diminue la teneur de la lessive en soude caustique. En même temps, le sulfure de sodium (dont la présence est toujours décelée par des taches rouges) s'oxyde et se transforme en hyposulfite. S'il ne se produisait que ces réactions, l'exposition à l'air humide agirait favorablement; mais cette influence favorable est neutralisée par l'oxydation du sulfure de calcium. L'air humide, de même que l'air sec, ne peut avoir un effet favorable qu'avec la soude non brûlée. Si, avec le temps, il amoindrit la causticité d'une soude bien préparée, cela n'a lieu qu'au détriment de la richesse en alcali, qu'il diminue en même temps et aussi rapidement. L'action de l'air ne doit donc en général être prolongée que le temps nécessaire pour qu'une partie de la chaux passe à l'état d'hydrate. On facilite ainsi beaucoup le passage de la soude brute. La durée de délitage peut être de trois à quatre jours, suivant l'état hygrométrique de l'air et la teneur de la soude en chaux libre.

Lixiviation de la soude brute. — Les appareils à lixiviation de CLÉMENT DESORMES et autres sont actuellement remplacés par le dispositif de SHANKS (plus exactement de BUFF-DUNLOP), qui est basé sur ce fait qu'une dissolution est d'autant plus dense qu'elle contient plus de sel en dissolution, et qu'une colonne liquide d'une lessive faible d'une certaine hauteur est soutenue par une colonne liquide moins haute d'une lessive plus concentrée. D'après ce

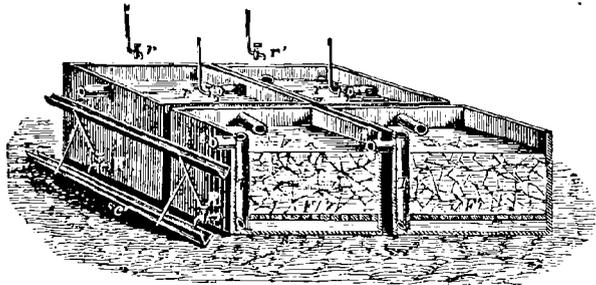


Fig. 437. — Appareil à lixiviation de Shanks.

principe, les cuves, au nombre de quatre ou huit (fig. 437), sont disposées les unes à côté des autres en une série horizontale; ces cuves sont traversées par un courant d'eau qui lessive la soude et devient ainsi plus dense de cuve en cuve; le niveau du liquide s'abaisse successivement d'une cuve à l'autre, depuis la première, qui contient de l'eau pure, jusqu'à la dernière, de laquelle s'écoule une lessive saturée. Bien que les cuves soient sur un plan horizontal, le niveau du liquide y est cependant en forme de gradins. Les cuves ont pour dimensions en longueur et en largeur 2,60 m. et en profondeur 2 m.; elles sont munies d'un faux fond F, qui est en tôle, percé de trous et supporté par une grille. Du fond de chaque cuve part un tube en tôle T, qui est ouvert aux deux bouts et dont l'extrémité inférieure est coupée en biseau; ce tube s'élève jusqu'en haut de la cuve et porte sur le côté une courte tubulure $t t'$, qui, comme le montre le dessin, fait communiquer une cuve avec l'autre ou avec le caniveau c . Au moyen des tuyaux de conduite r, r', r'', r''' munis de robinets, chaque cuve peut être remplie avec de l'eau. A l'aide des robinets R et R'; placés au fond de la cuve, la lessive peut être amenée dans le caniveau c' . Quatre lavages sont en général suffisants. Considérons maintenant les quatre cuves qui sont représentées dans le dessin. Une des cuves contient de la soude brute qui a déjà subi

trois lavages; elle ne renferme donc qu'une petite quantité de sels solubles. Cette cuve reçoit par conséquent les petites eaux, qui ensuite, après avoir enlevé à la soude toutes ses substances solubles, arrivent dans la cuve II, dont la soude n'a été lavée que deux fois; la lessive passe alors dans la cuve III, dont le contenu n'a été qu'une seule fois en contact avec de l'eau, et enfin dans la cuve IV chargée de soude brute neuve. De là, la lessive s'écoule dans le réservoir collecteur. La cuve I est chargée avec de nouvelle soude brute et, en plaçant des bouchons dans les orifices des tubes, on change la marche de la lessive comme il est nécessaire. Cette disposition permet à l'ouvrier de choisir deux cuves placées l'une à côté de l'autre pour faire avec l'une une cuve d'entrée et avec l'autre une cuve de sortie. Comme les cuves sont remplies et vidées alternativement, celle qui a été chargée en dernier lieu contient la substance la plus riche et le liquide le plus saturé, qui est à son maximum de densité et pour cette raison occupe la partie la plus basse de la cuve; il suit de là que cette cuve est, jusqu'à nouvel ordre, la cuve de sortie, de laquelle on extrait la lessive saturée. D'un autre côté, la cuve dans laquelle à ce moment se trouve la masse la plus épuisée contient la lessive la plus faible, et par suite celle-ci occupe le niveau le plus élevé. Cette cuve forme, comme il est aisé de le comprendre, le vase d'entrée pour l'eau pure. Aussitôt que la charge qu'elle renferme est complètement épuisée, on l'enlève et on la remplace par une nouvelle charge; en ouvrant une série de robinets, on transforme cette cuve en une cuve de sortie. En même temps, on dirige le courant d'eau froide dans la cuve voisine, etc. Plus une série contient de cuves, moins il faut de temps pour épuiser une quantité de soude déterminée. Il y a cependant des limites pratiques qui ne doivent pas être dépassées, aussi bien pour le nombre des vases à lixiviation que pour la rapidité du courant d'eau. Il suffit que la lessive qui s'écoule ait une densité un peu inférieure à 1,3 (1,27 à 1,286); un hectolitre de la dissolution contient par conséquent 16,071 à 17,678 kg. de substances solides, ce qui correspond à une richesse d'environ 13,5 pour 100 du poids du liquide.

Les qualités de la *lessive* obtenue par lixiviation de la soude brute et clarifiée par le repos dépendent des qualités de la soude brute, de la durée de l'action de l'air et de l'eau et de la température à laquelle s'est faite l'opération. La soude brute sèche ne renferme pas de soude caustique, et la présence de cet alcali dans la lessive est due uniquement à l'action de la chaux sur le carbonate de sodium en présence de l'eau. Le sulfure de sodium peut aussi se rencontrer dans une soude préparée normalement, seulement à l'état de traces, mais la quantité de ce sulfure, qui existe dans la lessive, peut varier dans des limites beaucoup plus étendues que celle de la soude caustique, et elle ne dépend que de la méthode employée pour la lixiviation. Le plus souvent c'est du monosulfure de sodium qui est contenu dans la lessive; si du polysulfure prenait aussi naissance, il serait transformé en monosulfure par la soude caustique, qui se trouve en même temps dans la lessive. La quantité de l'eau que l'on emploie pour la lixiviation de la soude brute est sans influence sur la causticité de la lessive, tandis que la quantité du sulfure de sodium augmente, avec la quantité d'eau, la durée de la digestion et le degré de la température et de la concentration. Ceci est une conséquence de l'augmentation de la quantité du sulfure de calcium dissous, lequel se dédouble au contact de l'eau en sulfure de calcium et hydrate de chaux; la première combinaison donne alors avec la soude caustique

du sulfure de sodium et avec d'autant plus de facilité que la lessive est plus concentrée. Du carbonate de sodium se transforme aussi en sulfure de sodium au contact du sulfure de calcium, et en quantité d'autant plus grande que la dissolution est plus étendue, que la température est plus élevée et que l'action a été plus longue. Il résulte de là que l'on doit lessiver la soude brute rapidement, employer pour cette opération aussi peu d'eau que possible et maintenir la température aussi basse que possible.

Les lessives de soude peuvent contenir du *fer* sous forme de sulfure, de carbonate, d'acide ferrique et de ferrocyanure de sodium. Le sulfure de fer ne se rencontrera dans les solutions de carbonate de sodium que si elles renferment du sulfure de sodium. Le sulfure se dépose spontanément et tout à fait complètement, lorsqu'on abandonne ces solutions à un long repos. Le dépôt n'est pas accéléré par une addition de bicarbonate, comme on l'admet à tort, mais bien de sulfure de fer dense, qui entraîne avec lui tout le sulfure de fer contenu dans la dissolution probablement à un état de division extrême. Le fer se rencontre sous forme de carbonate dans les dissolutions qui ont été débarrassées du sulfure de sodium par oxydation ou par désulfuration à l'aide d'un oxyde métallique, l'oxyde de zinc, par exemple, et ensuite traitées par l'acide carbonique. Une dissolution de carbonate de sodium dissout le peroxyde de fer en grande quantité. La solution n'est pas colorée comme celle du sulfure de fer, mais tout à fait incolore, et elle ne dépose pas de fer, même au bout d'un long temps. Une addition de soude caustique élimine immédiatement et complètement le fer d'une pareille solution. Le fer se rencontre quelquefois à l'état d'acide ferrique dans la soude caustique fondue. Mais cela n'est possible qu'avec un travail défectueux. Dans les lessives de soude brutes, telles qu'elles sortent des appareils à lixiviation, il ne peut y avoir que du sulfure de fer et du ferrocyanure de sodium.

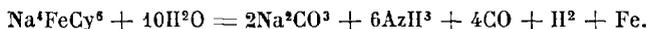
Il sera question plus loin de *l'utilisation des résidus* de la fabrication de la soude (v. p. 650).

Purification et évaporation de la lessive de soude brute. — La lessive brute, débarrassée par le repos dans les bassins de clarification de toutes les particules en suspension, renferme comme éléments essentiels du carbonate de sodium et de la soude caustique, en outre du sel marin et d'autres sels de soude en petite quantité. On ne doit pas oublier que la lessive brute contient du sulfure de fer et de sodium, qui est la cause de coloration du sel de soude fourni par l'évaporation. Pour favoriser la séparation de cette combinaison de fer qui trouble la marche de l'opération, il est par conséquent absolument nécessaire que les lessives refroidies et peu concentrées soient abandonnées pendant longtemps dans le bassin de clarification, afin que le sulfure de fer se dépose.

Pour décomposer le *ferrocyanure de sodium*, HURTER et CAREY chauffent les lessives à 180° dans un serpent. Lorsqu'on chauffe une solution d'hyposulfite de sodium avec du ferrocyanure de potassium dans un tube fermé à 180°, il se produit une décomposition particulière. Il se sépare un précipité gris verdâtre, qui a la composition $KFeCy^3$. Le reste, juste la moitié du cyanogène, se trouve en solution à l'état de sulfocyanure de potassium. La décomposition a lieu d'après l'équation suivante : $K^4FeCy^6 + 3Na^2S^2O^3 = KFeCy^3 + 3 KCyS + 3Na^2SO^3$. Mais si la solution contient du carbonate de sodium, le ferrocyanogène se décompose complètement, le

fer se séparant à l'état de protoxyde comme l'indique l'équation : $\text{Na}^4\text{FeCy}^6 + 6\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 + 2\text{Na}^2\text{CO}^3 + \text{H}^2\text{O} = 6\text{NaCyS} + 6\text{Na}^2\text{SO}^3 + 2\text{NaHCO}^3 + \text{FeO}$. En outre, une partie du cyanogène se dédouble en ammoniaque et acide formique ou formiate de sodium, de sorte que la véritable réaction qui se passe dans les lessives est la suivante : $\text{Na}^4\text{FeCy}^6 + 5\text{Na}^2\text{S}^2\text{O}^3 + 2\text{NaCO}^3 + 3\text{H}^2\text{O} = 5\text{NaCyS} + 5\text{Na}^2\text{SO}^3 + \text{NaCHO}^3 + \text{AzH}^3 + 2\text{NaHCO}^3 + \text{FeO}$.

Si, d'après HAWLICZEK (1889), on traite les ferrocyanures, les cyanates ou les sulfocyanures alcalins, sans dépasser le point de dissociation de l'ammoniaque, à une température suffisamment élevée au moyen de la vapeur d'eau, ces combinaisons du cyanogène sont décomposées en ammoniaque, qui distille, et en carbonate alcalin, qui reste, d'après l'équation :



Le sulfure peut aussi être éliminé par oxydation, comme cela a lieu en Angleterre, à l'aide de l'air atmosphérique, d'après le procédé de GOSSAGE. PAULI accélère l'oxydation des combinaisons sulfurées dans les lessives de soude brute, en ajoutant un peu d'oxyde de manganèse; PARNELL désulfure avec le zinc ou l'oxyde de zinc.

On évapore la lessive jusqu'à un certain degré; du liquide sursaturé et bouillant, le carbonate de sodium se sépare sous forme d'une poudre cristalline (*sel de soude*) constituant un sel avec une molécule d'eau, $\text{Na}^2\text{CO}^3 + \text{H}^2\text{O}$. A mesure que la séparation a lieu, on retire le sel du liquide. Pendant que l'on évapore et que l'on retire le sel, de nouvelles quantités de lessive coulent des chaudières placées à un niveau plus élevé, et cela tant que l'on obtient un sel suffisamment pur. L'eau-mère qui reste à la fin de l'opération (*lessive rouge*) ne contient pour ainsi dire que de la soude caustique et du sulfure de sodium, parce que la présence de ces substances en grande proportion réduit presque à zéro le pouvoir dissolvant de la lessive pour les sels. Le sel de soude retiré du liquide et que l'on a débarrassé aussi complètement que possible de l'eau-mère, en le laissant égoutter ou le turbinant, est placé sur la sole d'un four à réverbère, où on le dessèche et le calcine, en ayant soin de le brasser, afin d'oxyder le sulfure de sodium de l'eau-mère adhérente, et d'obtenir un produit tout à fait blanc. Le produit est la *soude calcinée*.

La qualité de cette soude, sa richesse en carbonate sont très variables, c'est-à-dire que l'on rencontre dans le commerce des espèces très différentes de soude. Pour obtenir ces différentes espèces de soude, on recueille et l'on met à part le sel qui se sépare aux différents moments de l'évaporation de la lessive. Le sel obtenu en premier lieu fournit la meilleure espèce; lorsqu'on continue l'évaporation, le sel devient de moins en moins pur, et le fabricant peut préparer autant d'espèces de sodes qu'il le désire. Une soude qui contient 90 p. 100 de soude alcaline se nomme soude à 90°; une soude d'une richesse de 70 p. 100 en soude alcaline est appelée soude à 70°. Le reste est du sulfate et du sel marin, avec une petite quantité de sulfite qui a pris naissance pendant la calcination. On obtient la soude en petits cristaux en agitant la dissolution.

K. W. JURISCH (1880) a publié les résultats suivants d'analyses effectuées sur une série d'échantillons de *soude brute* dans la fabrique de J. MUSPRATT, à Widnes :

	I	II	III	IV
Na ² CO ³	41,592	41,760	46,154	45,280
NaCl.....	1,205	1,386	0,673	1,740
Na ² SO ⁴	1,213	2,264	0,353	1,505
Na ² SO ³	0,145	0,534	—	—
Na ² S ² O ³	—	0,315	0,593	1,135
SiO ²	2,375	4,090	2,680	3,120
Al ² O ³	1,080	1,503	0,785	1,021
Fe ² O ³	0,877	1,107	1,015	0,724
CaCO ³	11,616	6,636	9,686	5,114
CaO.....	5,689	5,816	1,695	1,328
CaS.....	29,783	31,938	33,615	30,985
MgO.....	—	0,303	0,404	0,295
Charbon.....	4,425	3,260	3,500	7,370

I. Soude d'un revolver, juillet 1874; II, soude d'un four à travail manuel, novembre 1874; III, soude d'un revolver, avril 1876 (ces trois sodes prises dans la fabrique de MUSPRATT); IV, soude de revolver de la fabrique de CH. TENNANT, à Saint-Rollox.

Ces sodes avaient été obtenues avec les mélanges suivants (voy. p. 640) :

	I	II	III	IV
Sulfate.....	100	100	100	100
Pierre calcaire.....	100	109	78	73
Charbon avec 10 p. 100 de cendre.....	55	56	47,5	41
Chaux de MACTEAR ¹	—	—	7,3	7

Pendant le mois de décembre 1879, les mois de janvier, février et mars 1880, on prit chaque jour des échantillons de lessive *de soude brute* de revolver et chaque semaine on analysa leur mélange. On obtint les résultats suivants en grammes par litre :

	Moyenne.	Maximum.	Minimum.
Na ² O totale.....	187,980	198,380	168,950
Na ² O à l'état de Na ² CO ³	147,930	161,180	131,750
Na ² O à l'état de NaOH.....	40,050	47,740	37,200
Na ² CO ³	252,910	275,560	225,250
NaOH.....	51,680	61,600	48,000
NaCl.....	10,682	15,503	6,274
Na ² SO ⁴	2,793	3,755	1,944
Na ² SO ³	0,291	0,543	0,150
Na ² S ² O ³	1,327	2,080	0,980
Na ² S.....	4,149	5,043	2,925
Na ⁴ FeCy ⁶	0,768	1,050	0,510
SiO ² , Al ² O ³ , Fe ² O ³	4,656	5,630	3,850

En outre, en février 1880, on prit chaque jour des échantillons de lessive *rouge* (II), de lessive *rouge oxydée* (III) et de lessive *rouge caustifiée* (IV) et on en fit l'analyse à la fin du mois. Afin de pouvoir établir la comparaison, on donne sous le n° 1 la moyenne des analyses des lessives de soude brutes de revolver effectuées dans le même mois; 4 litre contenait en grammes :

1. [Chaux caustique ajoutée vers la fin de l'opération].

	I	II	III	IV
Na ² O totale.....	191,270	189,630	158,800	116,850
Na ² O sous forme de Na ² CO ³	149,270	106,300	81,430	14,440
Na ² O sous forme de NaOH.....	42,010	83,330	77,380	102,410
Na ² CO ³	255,200	181,790	139,220	24,690
NaOH.....	54,200	107,520	99,840	132,140
NaCl.....	9,719	26,413	19,481	12,650
Na ² SO ⁴	2,953	11,809	9,143	7,204
Na ² SO ³	0,306	5,603	1,126	2,396
Na ² S ² O ³	1,437	6,085	9,693	2,948
Na ² S.....	4,188	8,424	1,262	2,507
Na ⁴ FeCy ⁶	0,710	2,280	1,500	0,280
SiO ² , Al ² O ³ , Fe ² O ³	5,118	6,700	4,610	0,960
Densités.....	1,279	1,290	1,235	1,170

La lessive rouge (II) provenant de l'égouttage de sels de revolver est un peu étendue par de la vapeur condensée, avec laquelle les sels sont traités en vue d'une purification plus parfaite. L'oxydation de la lessive rouge en a été effectuée par *insufflation d'air*, à l'aide d'un injecteur de KÖRTING, avec emploi simultané de boue Weldon, la caustification a été faite d'après PARNELL à 3 atmosphères de pression¹. Les analyses ont montré que presque toutes les impuretés de la lessive brute passent dans la lessive rouge, que lors de l'oxydation de celle-ci le sulfure de sodium se transforme en hyposulfite de sodium et que lors de la caustification d'après PARNELL une partie de ce dernier repasse à l'état de sulfure de sodium et l'autre partie forme du sulfite de sodium. En même temps, la chaux précipite aussi l'acide silicique, l'alumine et le peroxyde de fer, et probablement aussi un peu de cyanogène.

Voici en outre, d'après JURISCH, la moyenne (II), ainsi que le maximum (III) et le minimum (IV) des résultats de l'analyse de 20 échantillons journaliers, de l'usine de *Runcorn Soap and Alkali Company* (à Runcorn), provenant de soude brute produite au revolver par le procédé PÉCHINEY en septembre 1879, et nous mettons à côté pour comparer la moyenne de 16 échantillons journaliers de lessive de soude brute fabriquée au four à travail manuel en mars 1880 (V) et des échantillons de janvier 1880 de lessives de soude brute fabriquée au revolver dans l'usine de MUSPRATT (I).

Grammes pour 100 gr. de soude totale
(carbonate et hydrate.)

	I	II	III	IV	V
Na ² O à l'état de NaOH.....	21,290	13,320	15,160	8,500	33,570
NaCl.....	5,930	—	—	—	7,279
Na ² SO ⁴	1,720	4,142	5,400	2,800	6,042
Na ² SO ³	0,164	—	—	—	0,383
Na ² S ² O ³	0,666	1,486	1,630	1,200	1,081
Na ² S.....	2,053	1,433	1,820	0,930	1,359
Na ⁴ FeCy ⁶	0,358	0,216	0,348	0,174	0,150
SiO ² , Al ² O ³ , Fe ² O ³	2,373	—	—	—	2,730

Si l'on évapore simplement *à sec* la lessive de soude brute de façon qu'il ne reste pas d'eau-mère (*procédé marseillais*), on se sert souvent d'un four à réverbère

1. Traitement par la chaux caustique dans des appareils clos munis d'agitateurs avec vapeur sous pression et à haute température.

(fig. 438). On commence par tasser fortement sur la sole du four une épaisse couche de sel de soude, afin que la lessive à évaporer n'arrive pas au contact des briques. Aussitôt que le four a été porté au rouge sombre par le feu de coke allumé en A, on y fait arriver la lessive évaporée à 33° dans les chaudières D et E. Dès que la lessive arrive au contact du sel de soude chaud, une vive ébullition se produit, la masse s'élève

et retombe, et peut être facilement portée à sec. En brassant avec un râble de fer, on obtient le sel pulvérulent. Aussitôt qu'on a obtenu une quantité suffisante de sel, on arrête l'écoulement de la lessive et l'on retire le sel sec du four. Au moyen

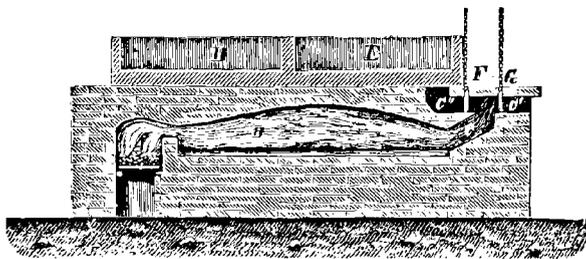


Fig. 438. — Four à reverbère pour l'évaporation de la lessive de soude.

des registres F, G et des carnaux C, C' et C'', il est possible de diriger les gaz de la combustion soit dans la cheminée, soit sous les chaudières D et E.

J. BROWN, en analysant des *sels de soude* préparés par évaporation de la lessive brute, a obtenu les résultats suivants :

	I	II
Carbonate de sodium.....	68,907	65,513
Hydrate de soude.....	14,433	16,072
Sulfite de sodium.....	7,018	7,812
Hyposulfite de sodium.....	2,231	2,134
Sulfure de sodium.....	1,314	1,542
Chlorure de sodium.....	3,972	3,862
Aluminate de sodium.....	1,016	1,232
Silicate de sodium.....	1,030	0,800
Substance insoluble.....	0,814	0,974

Lorsque l'évaporation des lessives est effectuée par *chauffage supérieur*, une partie de l'acide sulfureux contenue dans les gaz du foyer est absorbée par le liquide, de sorte que la soude obtenue a moins de valeur. — Dans la fabrique *Rhenania*, près Stolberg, et à Saarau, l'évaporation des lessives de soude est maintenant effectuée dans une chaudière demi-cylindrique, de 1 m. de rayon et de 7 m. de longueur, imaginée par THELEN. Sur l'arbre W (fig. 439 et 440), mis en mouvement par la poulie E, sont fixés des bras F, qui portent des râcloirs G, suspendus librement et obliques. Ces râcloirs, en passant à travers la lessive, agitent le fond de la chaudière et conduisent le sel vers l'extrémité, où une pelle creuse l'enlève à chaque tour, après quoi il est desséché dans un appareil analogue.

Cristaux de soude. — Pour préparer la *soude cristallisée* ou les *cristaux de soude*, $\text{Na}^2\text{CO}^3 + 10\text{H}^2\text{O}$ (avec 63 p. 100 d'eau), on dissout la soude calcinée dans l'eau bouillante jusqu'à saturation, on clarifie le liquide en le laissant reposer et on l'abandonne jusqu'à refroidissement dans les vases en fer, où la soude se dépose en gros cristaux. Après avoir fait égoutter la masse, on la brise et on la laisse sécher dans une étuve chauffée à 13° ou 18°.

Les *chaudières pour la fusion de la soude carbonatée ou caustique* doivent être faites avec une fonte autre que celle des *cuvettes à sulfate*. Une grande résistance aux acides exige une grande teneur en carbone chimiquement combiné, et une faible teneur en graphite; une grande résistance aux alcalis demande au contraire une richesse élevée en graphite et une teneur en carbone combiné aussi basse que possible. Dans le premier cas, la fonte doit contenir beaucoup de manganèse et peu de

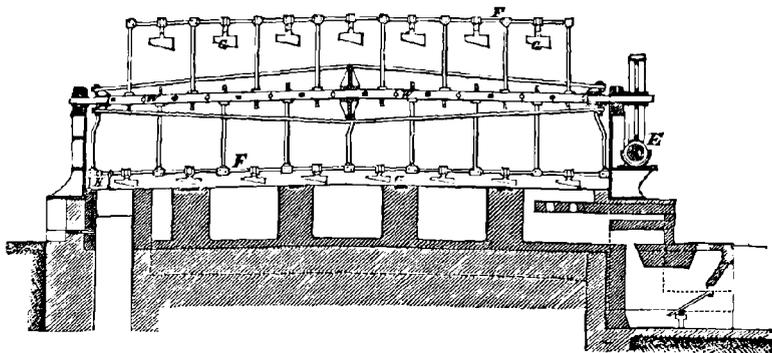


Fig. 439. — Chaudière de Thelen pour l'évaporation des lessives de soude (coupe longitudinale).

silicium, dans le second, beaucoup de silicium et aussi peu que possible de manganèse. Avec la même fonte, on ne peut donc couler que de bonnes cuvettes à sulfate et de mauvaises chaudières à soude, ou de mauvaises cuvettes à sulfate et de bonnes chaudières à soude, ou, ce qui est le cas le plus fréquent, des cuvettes à sulfate médiocres et des chaudières à soude également médiocres. Les alcalis en fusion dissolvent le carbone combiné avec une couleur brun foncé, le manganèse à l'état de manganate et le phosphore à l'état de phosphate, de telle sorte que la fonte est généralement attaquée d'autant plus fortement qu'elle contient plus de ces substances. Le graphite et le silicium, ou le ferrosilicium sont cependant attaqués très lentement par les alcalis. Pour déterminer

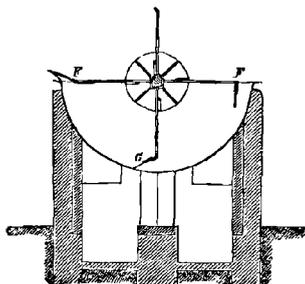


Fig. 440. — Chaudière de Thelen (coupe transversale).

la résistance que présente une fonte aux alcalis, on en chauffe 5,6 gr. jusqu'à fusion tranquille avec 6,2 gr. de soude caustique ou 9,4 gr. de potasse caustique; on dissout la masse fondue dans l'eau et l'on détermine la perte de poids de la fonte. Pour déterminer le degré de résistance aux acides, FÖHR introduit l'échantillon de fonte dans du bisulfate de potassium en fusion; 5,6 gr. d'une cuvette à sulfate, dans 27,2 gr. de bisulfate de potassium, doivent perdre tout au plus 25 p. 100.

Utilisation des résidus de la fabrication de la soude Leblanc. — Les résidus, désignés sous le nom de *charrées* ou *marcs de soude*, ont toujours été regardés comme le plus grand inconvénient du procédé **LEBLANC**. La grande quantité de soufre qui est introduite dans la fabrication passe dans les *charrées*. Chaque tonne d'alcali donne 1 tonne 1/2 de résidu sec et les masses énormes produites de cette façon sont ordinairement amoncelées dans le voisinage des fabriques, où elles

forment souvent des montagnes d'une hauteur considérable. Les charrées dégagent, surtout dans les chaleurs de l'été, de grandes quantités d'hydrogène sulfuré, s'enflamment quelquefois, et en outre la pluie et les eaux qui arrivent au contact de ces matières donnent naissance à de grandes quantités d'un liquide coloré en jaune plus ou moins intense et contenant du sulfure et des polysulfures de calcium, qui empoisonnent souvent l'eau de tous les puits et de tous les cours où il se rend.

CHANCE donne les analyses suivantes de *charrées de soude* effectuées en juin 1882 :

FABRIQUES :	GASKELL, DEACON AND CO., WIDNES								BRITISH ALKALI CO., WIDNES		NETHAM CHEMICAL CO., BRISTOL		RADCLIFFE CHEMICAL CO., MANCHESTER		JAS. MUSPRATT AND SONS, WIDNES		JARROW CHEMICAL CO., SOUTH SHIELDS		C. TENKANT AND CO., ST. ROLLOX GLASGOW		J. C. GAMBLE AND SONS, ST. HELENS		CHANCE BROTHERS OLDBURY PRÈS BIRMINGHAM	
	Revol-ver.	Revol-ver.	Revol-ver.	Revol-ver.	Travail manuel.	Revol-ver.	Revol-ver.	Travail manuel.	Travail manuel.	Travail manuel.	Travail manuel.	Travail manuel.	Travail manuel.	Travail manuel.	Travail manuel.	Travail manuel.	Travail manuel.	Travail manuel.	Travail manuel.	Travail manuel.	Travail manuel.	Travail manuel.	Travail manuel.	
<i>Mélanges pour soude :</i>																								
Sulfate.....	100,0	100,0	100,0	100,0	"	100,0	"	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Pierre calcaire.....	86,0	86,0	95,5	105,0	"	100,0	"	105,0	105,0	105,0	105,0	105,0	105,0	105,0	105,0	105,0	105,0	105,0	105,0	105,0	105,0	105,0	105,0	105,0
Charbon.....	40 à 42	40,0	53,4	33,33	"	57,0	"	57,5	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0	65,0
<i>Soufre :</i>																								
Total dans le résidu.....	26,33	24,29	23,52	22,66	20,73	17,94	18,84	19,47	17,22	18,04	17,22	18,04	17,22	18,04	17,22	18,04	17,22	18,04	17,22	18,04	17,22	18,04	17,22	18,04
— extractible.....	25,28	23,87	23,10	21,30	19,87	17,83	17,59	17,17	15,59	16,83	15,59	16,83	15,59	16,83	15,59	16,83	15,59	16,83	15,59	16,83	15,59	16,83	15,59	16,83
— — p. 100.....	96,02	98,27	98,21	94,00	95,85	99,39	93,36	88,19	90,53	93,29	90,53	93,29	90,53	93,29	90,53	93,29	90,53	93,29	90,53	93,29	90,53	93,29	90,53	93,29
<i>Résidus de soude :</i>																								
Carbonate de sodium....	3,16	2,57	"	0,45	"	"	"	3,69	1,63	1,97	1,63	1,97	1,63	1,97	1,63	1,97	1,63	1,97	1,63	1,97	1,63	1,97	1,63	1,97
Oxyde de sodium.....	"	"	1,47	"	"	"	1,17	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Hydrate de sodium.....	"	"	"	"	"	1,88	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Carbonate de calcium....	21,19	28,10	20,07	38,14	35,26	27,92	28,41	23,64	38,81	36,92	38,81	36,92	38,81	36,92	38,81	36,92	38,81	36,92	38,81	36,92	38,81	36,92	38,81	36,92
Hydrate de calcium.....	Traces	"	5,92	7,62	"	8,60	4,90	8,89	9,53	8,95	9,53	8,95	9,53	8,95	9,53	8,95	9,53	8,95	9,53	8,95	9,53	8,95	9,53	8,95
Sulfure de calcium.....	56,89	53,77	52,03	47,97	44,75	40,16	39,62	38,67	35,12	37,90	35,12	37,90	35,12	37,90	35,12	37,90	35,12	37,90	35,12	37,90	35,12	37,90	35,12	37,90
Hyposulfite de calcium..	1,07	"	"	"	"	"	1,19	2,85	1,49	0,68	1,49	0,68	1,49	0,68	1,49	0,68	1,49	0,68	1,49	0,68	1,49	0,68	1,49	0,68
Sulfite de calcium.....	Traces	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Sulfate de calcium.....	—	"	Traces	"	3,76	"	2,13	0,91	"	0,20	"	0,20	"	0,20	"	0,20	"	0,20	"	0,20	"	0,20	"	0,20
Silicate de calcium.....	3,53	1,47	"	"	"	2,96	"	4,19	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Carbone.....	7,20	9,62	13,69	0,30	5,72	12,33	8,03	5,86	6,27	7,04	6,27	7,04	6,27	7,04	6,27	7,04	6,27	7,04	6,27	7,04	6,27	7,04	6,27	7,04
Carbonate de magnésium..	"	"	"	"	"	"	1,35	0,98	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Oxyde de magnésium....	"	"	0,60	"	0,42	2,13	"	"	"	Traces	"	Traces	"	Traces	"	Traces	"	Traces	"	Traces	"	Traces	"	Traces
Alumine.....	1,02	0,74	1,98	"	2,45	2,13	8,62	1,01	0,13	0,34	0,13	0,34	0,13	0,34	0,13	0,34	0,13	0,34	0,13	0,34	0,13	0,34	0,13	0,34
Sulfure de fer.....	1,65	1,16	1,16	3,74	"	0,29	0,70	2,16	2,76	2,44	2,76	2,44	2,76	2,44	2,76	2,44	2,76	2,44	2,76	2,44	2,76	2,44	2,76	2,44
Sesquioxyde de fer.....	"	"	"	"	1,64	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"
Acide silicique.....	"	"	1,50	"	"	"	"	"	1,21	1,34	1,21	1,34	1,21	1,34	1,21	1,34	1,21	1,34	1,21	1,34	1,21	1,34	1,21	1,34
Sable.....	2,82	0,89	2,09	2,51	6,00	0,66	3,98	7,41	2,61	1,79	2,61	1,79	2,61	1,79	2,61	1,79	2,61	1,79	2,61	1,79	2,61	1,79	2,61	1,79
Sommes.....	98,53	98,32	100,51	100,73	100,00	99,06	100,10	100,56	99,56	99,47	99,56	99,47	99,56	99,47	99,56	99,47	99,56	99,47	99,56	99,47	99,56	99,47	99,56	99,47
Teneur en eau du résidu frais.....	29,20	29,41	27,50	"	"	"	"	"	30,40	29,96	30,40	29,96	30,40	29,96	30,40	29,96	30,40	29,96	30,40	29,96	30,40	29,96	30,40	29,96

C'est seulement depuis 1863 environ que le *soufre* est extrait des résidus de soude en exploitation régulière, et notamment d'après les procédés de GUCKELBERGER (introduit dans la pratique par L. MOND avec une modification), de SCHAFFNER (d'Aussig), de P. W. HOFFMANN (de Dieuze) et de M. SCHAFFNER et W. HELBIG (1878).

Procédé de M. Schaffner. — L'ancien procédé de M. SCHAFFNER comprend les opérations suivantes : la préparation de la lessive sulfurifère, la décomposition de la lessive obtenue et la précipitation du soufre.

Pour préparer la lessive sulfurifère, on soumet à l'oxydation au contact de l'air les charrées de soude que, dans ce but, on met en grands tas. Au bout de quelque temps les tas s'échauffent, des polysulfures commencent à se former et, l'oxydation continuant, des hyposulfites commencent aussi à se produire. Au bout de quelques semaines, les tas ont à l'intérieur une couleur vert-jaune et ils sont bons à lessiver. Ils sont défaits, les gros morceaux sont brisés, et l'on abandonne la masse pendant encore vingt-quatre heures au contact de l'air, où se complète l'oxydation. La lixiviation s'effectue avec de l'eau froide, comme cela a lieu pour la soude brute, de telle sorte qu'à la fin on n'a affaire qu'à des lessives concentrées. Après cette lixiviation les charrées sont encore une fois oxydées et, dans ce but, on les porte dans des fosses ayant 1 m. en profondeur et en largeur et qui se trouvent auprès des cuves à lixiviation. Au lieu d'introduire dans une fosse les résidus du premier lessivage, pour les soumettre à une nouvelle oxydation, on peut aussi les laisser dans les vases à lixiviation et hâter artificiellement la deuxième oxydation, et à cet effet diriger, à l'aide d'un ventilateur, au-dessous du double fond des vases, les gaz d'une cheminée dans laquelle s'ouvrent des appareils de chauffage. Ce mode d'oxydation est très énergique, car l'opération est terminée en huit ou dix heures, et la masse est prête pour une nouvelle lixiviation. Suivant les qualités des résidus de soude, on peut répéter cette oxydation de trois à dix fois. Les gaz de la fumée décomposent le sulfure de calcium en le transformant en polysulfure et en hyposulfite; mais ils ne doivent pas être employés trop chauds. Les lessives que l'on obtient par la première oxydation se composent en majeure partie de polysulfures accompagnés d'hyposulfites; dans les lessives de la deuxième oxydation l'hyposulfite prédomine, et les lessives de la troisième contiennent encore plus de ce dernier sel. Toutes les lessives se réunissent dans un réservoir commun.

La décomposition de la lessive par l'acide chlorhydrique s'effectue dans des appareils fermés en fonte ou en pierre. La décomposition est basée sur ce fait que l'hyposulfite de calcium, traité par l'acide chlorhydrique, dégage de l'acide sulfureux, en donnant lieu à un précipité de soufre :



En outre, l'acide sulfureux transforme le polysulfure en hyposulfite de calcium avec séparation de soufre :



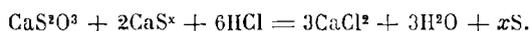
On détermine par la méthode volumétrique la richesse de la lessive sulfurifère en polysulfure et en hyposulfite, et l'on se base sur le résultat obtenu pour oxyder plus ou moins fortement le résidu de soude.

Le *soufre* précipité par l'acide chlorhydrique est introduit dans une chaudière

en fonte fermée avec autant d'eau qu'il est nécessaire pour donner à la masse la consistance d'une bouillie; on fait ensuite arriver de la vapeur ayant une tension de deux atmosphères $\frac{3}{4}$ et l'on brasse. De cette façon, le soufre fond au-dessous de l'eau, la lessive de chlorure de calcium qui adhère au soufre est absorbée par l'eau et le sulfate de calcium est mis en suspension dans le liquide sous forme d'une poudre cristalline fine. Le soufre fondu au-dessous de l'eau se rassemble dans la partie la plus basse de la chaudière; on peut alors l'en retirer et le mouler sous la forme que l'on désire. Lorsque tout le soufre s'est écoulé, l'eau contenant le sel calcaire s'écoule aussitôt, parce que le soufre et l'eau se séparent d'après leurs poids spécifiques. En même temps que le soufre on ajoute dans la chaudière une petite quantité d'un lait de chaux, afin de détruire l'action nuisible de l'acide libre qui peut encore adhérer au soufre. De cette manière, on extrait, sous forme de soufre chimiquement pur, environ 50 à 60 p. 100 du soufre contenu dans les marcs de soude. Pour une partie de soufre, on emploie 2 à 2,5 parties d'acide chlorhydrique. Le procédé étant trop coûteux a été généralement abandonné.

Procédé de L. Mond. — GUCKELBERGER avait remarqué qu'on obtenait, par oxydation et lixiviation des charrées de soude, des dissolutions qui contenaient non seulement des hyposulfites et des sulfures, mais encore de grandes quantités de polysulfures, et qui donnaient, avec les acides, un abondant précipité de soufre. Les expériences furent d'abord exécutées à Ringenkuhl par L. MOND, sur la demande de GUCKELBERGER; elles furent ensuite continuées par MOND seul, qui finit par adopter le procédé suivant :

Les charrées restent dans les cuves à lixiviation, dont le nombre est triplé. L'espace qui se trouve entre les deux fonds communique à l'aide d'un tube avec un ventilateur, dont le travail peut être réglé au moyen d'un registre qui se trouve dans le tube. Aussitôt que la dernière lessive de soude a été évacuée, on insuffle de l'air. Les charrées s'échauffent beaucoup (jusqu'à 94°), par suite de l'oxydation ainsi accélérée, elles dégagent des vapeurs d'eau, et l'on voit apparaître à leur surface des taches blanches brillantes. On reconnaît quand l'oxydation a atteint le degré nécessaire, à la quantité des vapeurs d'eau qui se dégagent, au nombre des taches et à la température des matières. Les charrées sont alors couvertes avec de l'eau et soumises à une lixiviation méthodique. Les liquides obtenus par les différents lessivages sont rassemblés et ensuite transportés dans l'appareil à précipitation. Le soufre est précipité à l'aide de l'acide chlorhydrique dans un vase en bois fermé avec un couvercle, dans lequel se trouve un agitateur, et qui est muni de deux tubes, dont l'un sert pour donner issue aux gaz dégagés, et l'autre pour introduire de la vapeur d'eau. On fait entrer alternativement de l'acide chlorhydrique et de la lessive sulfurifère. La décomposition a lieu sans dégagement d'hydrogène sulfuré ou d'acide sulfureux, si l'on observe des proportions déterminées, fixées par la pratique dans chaque cas particulier. D'après MOND, il en serait ainsi lorsque la lessive sulfurifère renferme 2 molécules de polysulfures et 1 molécule d'hyposulfites; il suppose que la décomposition de ces combinaisons par l'acide chlorhydrique a lieu presque exclusivement d'après l'équation suivante :



La température du liquide dans l'appareil à précipitation ne doit pas s'abaisser

au-dessous de 40°, ni s'élever au-dessus de 60°; dans le premier cas, le soufre précipité ne se dépose complètement qu'avec difficulté, dans le second il se forme de grandes quantités de sulfate de calcium qui se mélangent avec le soufre. Les lessives décomposées devenues neutres sont amenées dans des bassins de clarification. Le soufre rassemblé au fond de ces lessives était autrefois desséché après lavage et fondu directement.

Il se dissout d'autant plus de sulfure qu'on laisse plus longtemps en contact la lessive et le résidu oxydé, et on peut oxyder d'autant plus fortement sans craindre de suroxyder la lessive, la concentration de celle-ci restant la même. On lessive pendant assez longtemps (deux ou trois heures, sans que pour cela le travail ultérieur du résidu soit rendu plus difficile) et on maintient la lessive un peu suroxydée; car plus la lessive est faible, plus elle est riche en sulfures, plus elle est concentrée, plus elle est riche en hyposulfites; par conséquent, plus on oxyde, plus faible on doit maintenir la solution. On travaille ordinairement avec une solution à 16° Twaddle

(à chaud). La lessive doit être maintenue à 80-90° avec de la vapeur d'échappement, parce que sans cela le soufre prend une forme qui n'est pas facile à filtrer.

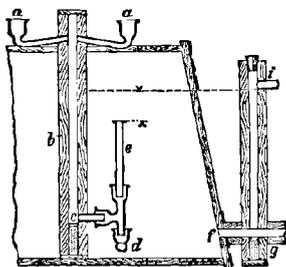


Fig. 441. — Appareil pour la décomposition de la lessive sulfurifère.

De l'appareil à décomposition, la solution coule par le tube *f* (fig. 441) sur le filtre, en *g* directement, en *i* par trop plein. A l'intérieur de l'appareil se trouve accolé à ses parois un tuyau *b*, communiquant par l'orifice *c* avec le tube en terre *e*. La lessive et l'acide arrivent ensemble par les deux tubes en terre *a*, se mélangent en se dirigeant vers *e* et se déversent de la zone supérieure de l'appareil, pour s'écouler par *f* sur le filtre, après avoir été parfaitement mélangés par l'agitateur mécanique établi au fond de l'appareil. Le

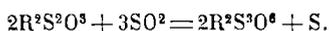
tube recourbé à angle droit *d*, après avoir traversé la paroi de ce dernier, débouche dans une gouttière. Ordinairement, il est fermé avec un bouchon ou un tube de caoutchouc avec robinet à pince et on ne s'en sert que pour mettre l'appareil en train. On fait écouler la moitié du contenu de ce dernier, on ouvre ensuite *d*, afin de vider les tubes *b* et *c*, pour éviter qu'ils ne se bouchent par un dépôt de soufre.

A Salindres (Gard), on insuffle de l'air, à l'aide d'un injecteur de KÖRTING, dans les lessives jaunes des charrées de soude, jusqu'au point où un acide ne dégage ni H²S, ni SO² et l'on fait alors suivre la décomposition par l'acide chlorhydrique. Mais on économise toujours une très grande quantité de ce dernier, parce que pendant l'oxydation un quart environ de la chaux est précipitée, par transformation de CaS en CaO sous une forme très dense, qui peut être facilement filtrée, et en même temps il se produit des sulfures plus riches en soufre.

Procédé de P. W. Hofmann. — Ce procédé, imaginé dans la fabrique de soude de Dieuze (Lorraine allemande), pendant les années 1864 à 1866, a pour but, outre la régénération du soufre des charrées de soude, la revivification du manganèse contenu dans les lessives manganiques acides provenant de la préparation du chlorure de chaux. Il est actuellement abandonné.

Théorie de la régénération du soufre. — Les opinions des différents chimistes ont présenté pendant longtemps de notables différences relativement à la marche du

processus d'oxydation et à la nature des polysulfures qui se trouvent dans les lessives sulfurifères. D'après P. W. HOFMANN et E. KOPP, le monosulfure de calcium contenu dans les charrées de soude serait d'abord transformé par l'oxygène de l'air en chaux caustique et bisulfure de calcium. La première de ces combinaisons serait convertie par l'acide carbonique de l'atmosphère en carbonate de calcium, et le bisulfure immédiatement en hyposulfite de calcium. Sous l'influence de l'élévation de température qui se produit pendant l'oxydation, ce dernier serait aussitôt dédoublé en soufre et sulfite de calcium, lequel, par oxydation ultérieure, passerait à l'état de sulfate de calcium. Le soufre devenu libre se combinerait avec le sulfure de calcium présent (CaS et CaS^2) pour donner naissance aux polysulfures CaS^4 et CaS^5 . Lors du lessivage des charrées, l'eau dissoudrait surtout de l'hyposulfite de calcium avec de petites quantités de sulfite de calcium, presque insoluble, ainsi que de tri et de tétrasulfure de calcium. D'après L. MOND, indépendamment de l'hyposulfite de calcium, on trouve dans les lessives surtout du bisulfure et de l'hydrosulfure de calcium. Suivant STAHLSCHEIDT, l'acide chlorhydrique décompose tout d'abord les polysulfures, avec séparation de soufre et formation d'hydrogène sulfuré, lequel convertit en hyposulfites les sulfites présents. Si l'on ajoute de nouvelles quantités d'acide chlorhydrique, une partie de l'hyposulfite dissous dégage, avec séparation de soufre, de l'acide sulfureux libre, qui agit sur l'hyposulfite non décomposé en transformant celui-ci en trithionate, d'après une réaction connue depuis longtemps, laquelle a été indiquée pour la première fois par PLESSY pour les métaux alcalins et qui a lieu d'après l'équation suivante :

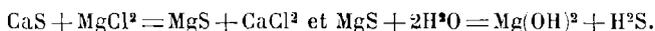


Aussitôt que l'acide chlorhydrique se trouve en excès, apparait de l'acide sulfureux libre, et en même temps le trithionate formé précédemment, surtout si l'on chauffe, se dédouble en acide sulfureux et sulfate de calcium. G. LUNGE (1878) a montré que si l'on ajoute tout à coup une grande quantité d'acide chlorhydrique à un mélange d'hyposulfites et de polysulfures, et si en même temps on agite le liquide fortement, de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré prennent aussi naissance simultanément et se décomposent en eau et soufre libre, avec formation d'une petite quantité d'acide pentathionique (ou tétrathionique). Ce dernier, sous l'influence du chauffage et en présence d'acide chlorhydrique libre, se dédouble à son tour en acide sulfureux et en acide sulfurique, avec séparation de soufre, c'est-à-dire qu'il donnera lieu à la formation de nouvelles quantités de sulfate de calcium.

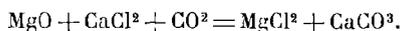
Lorsqu'on expose à l'air des *charrées de soude* humides, il ne se produit d'abord, d'après DIVERS, que l'*hydratation du sulfure de calcium*. Les plus importantes de ces combinaisons hydratées sont : l'*hydrosulfure de calcium*, sel cristallin incolore, qui se décompose rapidement à l'air en hydrate de calcium et hydrosulfure de calcium hydroxydé. De l'*hydrosulfure de calcium hydroxydé*, CaSH.OH.3aq , se précipite d'une solution de sulfhydrate de calcium, que l'on mélange avec une solution de chaux et une solution de sucre. La combinaison prend également naissance lorsqu'on introduit de l'hydrate de chaux solide dans une solution de sulfhydrate de calcium et lorsqu'on traite de l'hydrate de chaux par l'hydrogène sulfuré. En solution, la combinaison se décompose promptement en donnant un dépôt d'hydrate de chaux. Elle est insoluble dans une solution concentrée de sulfhydrate de calcium et alors elle

n'est pas décomposée par l'eau. Le *sulfure de calcium* contenu dans les résidus de soude se transforme d'abord en hydrosulfure de calcium hydroxydé et celui-ci est la source du sulfhydrate de calcium. Comme la première combinaison est insoluble dans la solution de sulfhydrate de calcium, on ne peut obtenir, lors de la lixiviation des charrées, que des solutions étendues. Les lessives concentrées de sulfhydrate dégagent facilement de l'hydrogène sulfuré en donnant naissance à de l'hydrosulfure de calcium hydroxydé. Ces deux derniers faits ont rendu inutiles toutes les tentatives faites jusqu'ici pour faire entrer en solution par lixiviation d'une manière peu coûteuse la majeure partie du soufre contenu dans les charrées de soude.

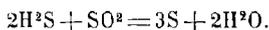
Nouveau procédé de régénération du soufre de Schaffner et Helbig. — Tandis qu'avec les procédés qui reposent sur l'oxydation du sulfure de calcium on ne retire que la moitié du soufre et toute la chaux avec l'autre moitié du soufre sous forme de résidu de second ordre, SCHAFFNER et HÉLBIG régénèrent toute la chaux et tout le soufre sous une forme utilisable. Leur procédé pour la préparation du *soufre avec les charrées de soude* et l'acide sulfureux, avec extraction simultanée, sous forme de carbonates, des terres combinées avec le soufre, repose sur l'emploi du chlorure de magnésium pour décomposer le sulfure de calcium, d'après les équations :



Le chlorure de magnésium employé est régénéré, et, à cet effet, le résidu résultant de l'action du chlorure de magnésium sur le sulfure de calcium, lequel se compose de magnésie, de chlorure de calcium et des autres éléments des charrées qui ne sont pas entrés en réaction, est, après expulsion de l'hydrogène sulfuré, exposé à l'action de l'acide carbonique; du carbonate de calcium et du chlorure de magnésium prennent alors naissance, d'après l'équation :



L'hydrogène sulfuré est transformé en soufre par l'acide sulfureux, d'après l'équation :

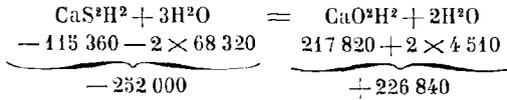


Mais cette réaction ne donne pas seulement naissance à du soufre et à de l'eau, de l'acide tétrathionique ou pentathionique, etc. se forment aussi. Cette réaction secondaire fâcheuse est diminuée par l'emploi de solutions de chlorure de calcium et de chlorure de magnésium. On n'est pas encore fixé sur le rôle que jouent ces chlorures dans la réaction; on sait cependant qu'une quantité de chlorure de magnésium ou de calcium à peu près équivalente au soufre total est nécessaire. La décomposition des charrées par le chlorure de magnésium a lieu à chaud dans de grands réservoirs en tôle fermés et munis d'un agitateur (appareils à dégagement). Les matières sont introduites peu à peu dans la quantité de chlorure de magnésium nécessaire pour remplir l'appareil à dégagement, ou bien on fait couler le chlorure sur toute la masse des résidus, ou bien encore les deux substances sont introduites peu à peu et en même temps dans l'appareil en quantités équivalentes. Tout dégagement d'hydrogène sulfuré est évité parce qu'il ne peut se produire aucune pression dans les appareils à dégagement et dans les appareils à décomposition, et en outre parce que dans

ces derniers (où a lieu la décomposition de l'hydrogène sulfuré) il y a toujours une quantité d'acide sulfureux plus grande que celle qui correspond à l'hydrogène sulfuré venant des appareils à dégagement. SCHAFFNER a proposé plus récemment d'employer la magnésie pour la décomposition des lessives de chlorure d'ammonium des *fabriques de soude à l'ammoniaque*.

Procédé Miller-Opl. — Suivant C. OPL (1885), on fait entrer le soufre en solution à l'état de sulfhydrate de calcium, en traitant les charrées par le gaz hydrogène sulfuré. D'après un autre brevet de H. v. MILLER et OPL., cette solution est évaporée et ainsi décomposée en hydrogène sulfuré et hydrate de calcium libre. Le procédé a été introduit dans la fabrique Rhenania, parce que depuis quelque temps l'extraction du soufre des charrées de soude d'après SCHAFFNER et MOND est devenue désavantageuse pour cette usine, par suite de l'élévation du prix de l'acide chlorhydrique.

R. HASENCLEVER évalue aux chiffres suivants, d'après les données thermochimiques, la consommation de chaleur dans ce procédé :



Pour 64 kg. de soufre sous forme de H^2CaS^2 , un apport de 25 160 calories est

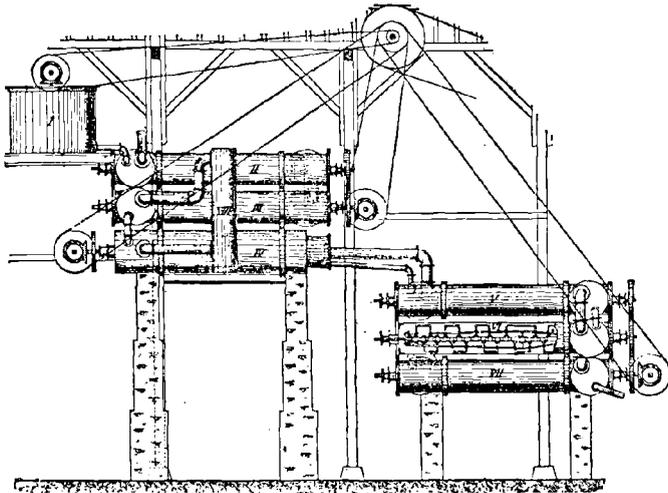


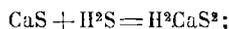
Fig. 442. — Appareil de Miller-Opl pour la régénération du soufre des charrées de soude.

donc nécessaire pour la production du travail chimique ou pour 100 kg. = 40 000 cal. Si maintenant 1 kg. de houille (avec cendre) donne 5 000 calories utiles, il faudra pour 100 kg. de soufre 8 kg. de houille.

Le procédé v. MILLER-OPL a été expérimenté sur une grande échelle. Le dispositif employé se compose d'appareils cylindriques horizontaux en fer, munis d'un agitateur (fig. 442). Les charrées pénètrent d'abord dans le mélangeur I, où elles sont délayées

dans de l'eau, et elles passent ensuite dans les appareils II et III, où elles sont exposées à l'action de l'hydrogène sulfuré, qui donne naissance à du sulfhydrate de calcium. L'appareil IV est muni d'une enveloppe de vapeur. Les trois appareils inférieurs V, VI, VII servent pour la décomposition au moyen de vapeur d'eau de la solution de sulfhydrate de calcium réchauffée dans la chaudière IV. La vapeur pénètre dans l'agitateur inférieur VII, le traverse d'abord au-dessus du liquide et ensuite de la même manière les appareils VI et V.

L'hydrogène sulfuré dégagé passe ensuite, avec la vapeur d'eau en excès, dans l'enveloppe du réchauffeur IV, dont le cylindre intérieur est muni d'un agitateur, et qui contient la solution de sulfhydrate de calcium à réchauffer en vue de la décomposition, tandis que les gaz (vapeur d'eau et hydrogène sulfuré) provenant des appareils à décomposition circulent dans l'enveloppe et échauffent la solution en se refroidissant. La solution chauffée coule ensuite successivement dans les appareils à décomposition V, VI, VII. De l'enveloppe du réchauffeur, les gaz se rendent dans un réfrigérant à eau formé de tubes, afin de retenir le reste de la vapeur d'eau déjà partiellement condensée dans l'enveloppe du réchauffeur. Il se produit alors de l'hydrogène sulfure; celui-ci traverse les vases à absorption III et II, qui à l'aide du mélangeur I sont chargés de parties égales de charrées et d'eau. Là, la moitié de l'hydrogène sulfuré est consommée pour dissoudre le sulfure de calcium en suspension dans l'eau :



l'autre moitié se dégage de l'appareil II et est ultérieurement utilisée :



Les expériences qui ont été effectuées ont d'abord montré que tout le sulfure de calcium des charrées se laisse facilement dissoudre par l'hydrogène sulfuré, qui le transforme en sulfhydrate de calcium. Ce processus est accompagné d'un dégagement de chaleur; c'est pour cela que les agitateurs-absorbeurs doivent être refroidis avec de l'eau. On obtient facilement des solutions marquant jusqu'à 28° B. et contenant par litre 212 gr. de soufre. Mais, lors de la décomposition par la vapeur d'eau, une réaction suffisante ne se produit qu'au début avec la solution concentrée. Plus la décomposition des solutions progresse, plus lentement se fait la désulfuration. On a bien constaté la possibilité de l'extraction de la majeure partie de l'hydrogène sulfuré contenu dans les solutions de sulfhydrate de calcium, mais la consommation de charbon pour la production de la vapeur était presque 90 fois aussi grande qu'on s'y attendait, d'après les données thermo-chimiques précédentes.

Nouveau procédé de Chance. — Le nouveau procédé de CHANCE (1888), qui est basé sur la réaction : $\text{H}^2\text{S} + \text{O} = \text{H}^2\text{O} + \text{S}$, est tout à fait digne d'attention.

L'hydrogène sulfuré, mélangé avec une quantité d'air correspondant *exactement* à l'équation précédente, est dirigé par le tube *a* (fig. 443) sous la grille du four rond A (four CLATS). Ce mélange gazeux traverse une couche de fragments de briques, recouverte elle-même d'une couche de sesquioxyde de fer, qui facilite l'oxydation de l'hydrogène sulfuré. La chaleur résultant de cette réaction suffit pour maintenir au rouge sombre la chambre A, de sorte que la transformation est presque complète. Le mélange de vapeur de soufre, de vapeur d'eau et d'azote se

dégage, par le tuyau *e*, dans les chambres en maçonnerie B et C. Le soufre liquide qui se rassemble sur le fond de la première chambre est écoulé de temps en temps; dans la chambre C se déposent les fleurs de soufre. Avant de laisser échapper dans l'air atmosphérique les gaz qui se dégagent, on les fait passer à travers un épurateur, afin d'en éliminer les petites quantités d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfureux qu'ils renferment encore.

Comme le succès de ce procédé dépend avant tout de l'équivalence exacte des quantités d'oxygène et d'hydrogène sulfuré, mais que la teneur centésimale en ce dernier est extrêmement variable lorsqu'on se sert d'acide carbonique impur, il importait d'obtenir celui-ci avec une richesse aussi grande et aussi uniforme que possible. On y parvint en mettant à profit les expériences faites au sujet de la préparation de la soude à l'ammoniaque, expériences d'après lesquelles on obtient dans les cas les plus favorables des gaz de four à chaux avec une

teneur de 30 p. 100 en acide carbonique. Mais dans toutes les tentatives faites antérieurement pour la décomposition des résidus de soude on ne réussit de cette façon qu'à obtenir des mélanges gazeux avec des quantités très variables d'hydrogène sulfuré et contenant une très grande proportion de gaz étrangers. CHANCE a cependant réussi à diminuer considérablement ces derniers et à rendre leur proportion

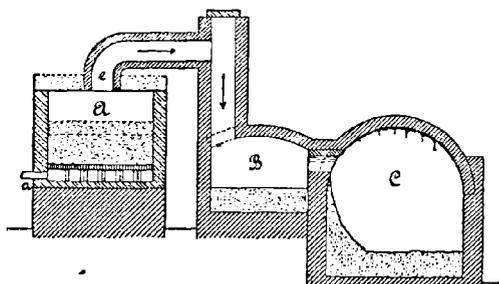
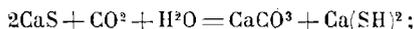
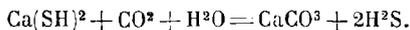


Fig. 443. — Régénération du soufre des charrées de soude, d'après le procédé Chance; four Claus pour la décomposition de l'hydrogène sulfuré.

très constante, de sorte que maintenant on peut, à volonté et avec une sûreté complète, travailler pour acide sulfureux ou pour soufre. Il se sert de la réaction connue depuis déjà longtemps et mise aussi à profit par OPL et v. MILLER, d'après laquelle l'acide carbonique agit sur le sulfure de calcium en présence d'eau, de telle sorte qu'il se produit d'abord du sulphydrate de calcium :



le sulphydrate n'est décomposé qu'avec un excès d'acide carbonique et tout l'hydrogène sulfuré est expulsé :



Pour appliquer ce procédé, on délaye le résidu de soude avec de l'eau de façon à obtenir une bouillie claire, que l'on passe à travers un tamis, afin d'éliminer les parties grossières, et dans cet état on l'introduit dans des cylindres, à travers lesquels on fait passer, à l'aide d'une pompe, du gaz de four à chaux. Une batterie de 7 cylindres, de 4,5 m. de hauteur et 1,8 m. de diamètre, suffit pour le traitement du résidu du travail hebdomadaire de 300 tonnes de sulfate. L'acide carbonique arrive par le tube *f* (fig. 444), et ensuite par *g* au-dessous du fond perforé *b* de chaque cylindre. Les tubes *h* et *i* servent pour établir la communication entre les différents cylindres. L'hydrogène sulfuré est dirigé vers le gazomètre par le tube *s*. Les robi-

nets *l*, *o*, *m*, *q*, *n*, *r* et *u* servent pour établir et supprimer les différentes communications, et les robinets *d* et *e* pour nettoyer et vider les cylindres. Pour un travail continu, trois cylindres au moins sont nécessaires ; le premier est fraîchement chargé,

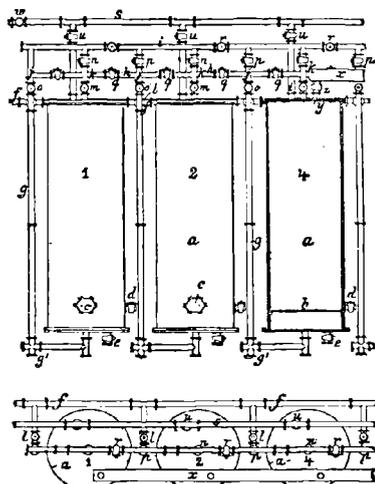


Fig. 444. — Régénération du soufre des charnières de soude, d'après le procédé Chance; appareil pour le dégagement de l'hydrogène sulfuré.

lorsque, en ouvrant le robinet de l'un des vases intermédiaires, le gaz qui s'échappe renferme déjà assez d'hydrogène sulfuré pour pouvoir être allumé. On change alors

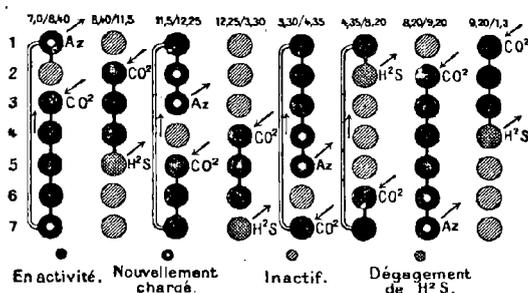
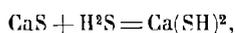


Fig. 445. — Représentation schématique du traitement des charnières de soude par l'acide carbonique, d'après le procédé Chance.

la marche des gaz ; on ferme le tuyau du dernier vase donnant issue dans l'air et l'on ouvre celui du vase intermédiaire, où se trouve un gaz riche en hydrogène sulfuré, pour le mettre en communication avec un gazomètre. Le gaz est dirigé dans ce dernier tant qu'il est encore suffisamment riche en hydrogène sulfuré. Lorsqu'il n'en est plus ainsi, on interrompt la communication avec le gazomètre, et comme pendant ce temps le résidu de soude a été complètement désoufré dans les premiers vases, retiré de ceux-ci et remplacé par du résidu frais, on peut recommencer immédiatement l'opération, et alors naturellement les premiers vases sont maintenant les derniers en série. La figure 445 donne une image de ce processus. Tandis que, par exemple, de 7 heures à 8 heures 40 il se dégage de l'azote, dans les 2 heures 25 minutes suivantes le gaz riche en hydrogène

libre, et ensuite, d'après les réactions précédentes, expulsera l'hydrogène sulfuré. Ce dernier étant passé dans le vase suivant, rencontre de la charrée neuve et là il est absorbé en donnant naissance à du sulfhydrate de calcium :



de sorte que pendant un certain temps les gaz qui se dégagent ne contiennent que des traces de CO^2 et H^2S et peuvent par conséquent être évacués dans l'air, ce que l'on fait, après les avoir fait passer, pour plus de sûreté, à travers un épurateur contenant de l'oxyde de fer ou de la chaux. Par ce moyen, on peut donc se débarrasser d'une très grande quantité de gaz inutiles. Naturellement, avec le temps, l'hydrogène sulfuré finira également ici par apparaître en proportions plus grandes que des traces. On s'en aperçoit

lorsque, en ouvrant le robinet de l'un des vases intermédiaires, le gaz qui s'échappe renferme déjà assez d'hydrogène sulfuré pour pouvoir être allumé. On change alors

sulfuré est dirigé vers le gazomètre. On continue l'introduction de l'acide carbonique jusqu'à ce que le liquide filtré des cylindres ne donne plus de réaction avec les sels de plomb. Le résidu se compose maintenant surtout de carbonate de chaux à l'état de boue avec 2,5 à 3 p. 100 de soude sous forme de bicarbonate, que l'on utilise avantageusement en introduisant la masse dans le mélange de fusion pour soude. On peut aussi s'en servir utilement comme ciment, et sous ces deux points de vue le résidu a plus de valeur que celui du procédé SCHAFFNER-HELBIG, comme le montrent les analyses suivantes :

	RÉSIDU CALCAIRE DU PROCÉDÉ SCHAFFNER-HELBIG, 1883				RÉSIDU CALCAIRE DU PROCÉDÉ CHANCE, 1888		
Carbonate de calcium.....	75,62	79,32	76,48	71,14	84,79	87,16	86,32
Sulfate de calcium.....	4,60	3,89	4,62	4,52	0,36	0,49	0,36
Chlorure de calcium.....	0,36	0,25	0,30	1,51	"	"	"
Silicate de calcium.....	"	"	"	"	1,91	2,30	2,35
Carbonate de magnésium.....	0,60	1,77	0,70	"	1,34	1,03	1,07
Magnésie.....	2,50	1,67	2,85	3,20	"	"	"
Chlorure de magnésium.....	0,88	0,78	1,70	2,58	"	"	"
Carbonate de sodium.....	"	"	"	"	0,45	0,55	0,63
Sulfate de sodium.....	"	"	"	"	0,07	0,21	0,07
Silicate de sodium.....	"	"	"	"	1,47	1,42	1,00
Alumine.....	0,96	0,80	0,76	0,94	1,19	1,47	1,35
Sulfure de fer.....	"	"	"	"	1,05	0,71	0,99
Peroxyde de fer.....	2,30	2,60	1,34	1,07	"	"	"
Coke.....	5,80	3,72	3,00	3,80	4,06	2,06	2,98
Sable.....	"	"	"	"	0,97	0,56	0,85
Acide silicique.....	0,50	0,30	1,12	3,45	"	"	"
Soufre (libre).....	"	"	"	"	0,45	0,54	0,40
Humidité (à 100°).....	"	"	"	"	0,58	0,39	0,34
Eau combinée et perte.....	4,65	4,30	6,00	6,00	1,31	1,11	1,29
Acide silicique chimiquement combiné.....	"	"	"	"	1,71	1,89	1,72
Acide sulfurique (SO ³).....	"	"	"	"	0,25	0,41	0,25
Soufre sous forme de sulfates.....	"	"	"	"	0,38	0,26	0,36
— libre.....	"	"	"	"	0,45	0,55	0,40
Soude soluble.....	0,95	0,85	0,70	1,75	0,26	0,32	0,37
Soude insoluble.....					0,75	0,72	0,51

L'eau qui s'écoule de ce résidu contient par litre, en grammes :

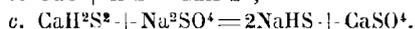
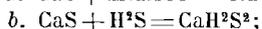
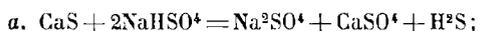
Alcalinité en NaHCO ³ , calculée à l'état de Na ² O.....	0,63	à 8,61
Terres alcalines, calculées à l'état de CaCO ³	1,50	à 2,16
Soufre total.....	0,22	à 1,11
Soufre sous forme de sulfates.....	Traces	à 0,01
— de thiosulfates.....	0,05	à 0,23
— de sulfures.....		0,00
Acide silicique.....	0,00	à 0,08
Alumine, peroxyde de fer.....		Traces.

L'hydrogène sulfuré est recueilli dans un gazomètre de 18 m. de diamètre et de 4,2 m. de hauteur, avec une capacité de 850 m³ environ, et dont l'eau obtura-

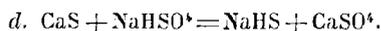
trice est mise complètement à l'abri du contact de l'air par une couche d'huile lourde de goudron de houille. Dans 8 analyses faites dans l'espace de quatre jours, la composition du gaz ne varia que 32,3 à 34,0 H²S et 1,10 à 2,0 CO² (en employant du gaz de four à chaux avec 27,0 à 29,1 p. 100 CO²). Il brûle immédiatement lorsqu'on l'allume; la chaleur suffit pour le fonctionnement de la tour de Glover et en outre pour la concentration de l'acide dans des chaudières en plomb établies sur le four. La capacité des chambres est la même que lorsqu'on brûle des pyrites, et la consommation du salpêtre varie de 1,15 à 1,44 p. 100 de l'acide produit, calculé à l'état de SO³.

Depuis quelque temps, le gaz qui se dégage des charrées de soude n'est plus partagé en un gaz riche en hydrogène sulfuré (avec 33 vol. p. 100 H²S) et en un gaz riche en azote, et on ne brûle que le premier dans le four CLAUS en présence d'une quantité d'air limitée, afin de le transformer en eau et en soufre. On peut, en effet, brûler dans le four CLAUS un mélange d'hydrogène sulfuré, d'acide carbonique et d'azote ne contenant que 25 vol. p. 100 de H²S, par conséquent un gaz comme celui que l'on obtient directement en traitant les charrées par l'acide carbonique dans l'appareil de CHANCE. D'après le procédé primitif, en éliminant l'azote, il se dégageait toujours avec lui de l'hydrogène sulfuré, qui incommodait le voisinage. — Le procédé n'a pas été généralement adopté en Allemagne.

Extraction d'hydrosulfure ou de sulfure de sodium et d'hydrogène sulfuré des charrées de soude. — La FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES DE GRIESHEIM (1896) a trouvé que le sulfure de calcium réagit à la température et à la pression ordinaires avec le sulfate de sodium, si l'on emploie du sulfate monosodique. Il ne se produit pas cependant de sulfure de sodium, mais de l'hydrosulfure de sodium. Cette réaction est due à ce que l'hydrogène sulfuré, qui prend naissance au premier moment, rend le sulfure de calcium soluble sous forme d'hydrosulfure et par suite apte à réagir, comme le montrent les équations suivantes :



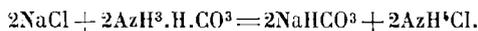
Le processus marche donc dans le sens de l'équation :



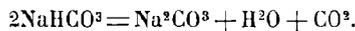
Cette réaction, considérée au point de vue technique, n'a pas seulement le précieux avantage de se passer sans apport de chaleur extérieure et à la pression ordinaire, elle offre aussi des avantages économiques encore plus grands, car elle permet d'utiliser deux produits secondaires de très peu de valeur de la grande industrie chimique, c'est-à-dire les charrées de soude contenant du sulfure de calcium et le résidu de la fabrication de l'acide azotique connu sous le nom de *bisulfate*. L'hydrosulfure de sodium qui se forme dans le nouveau procédé peut être transformé en sulfure de sodium d'après les méthodes connues, ou employé directement comme agent de réduction comme le sulfure de sodium.

FABRICATION DE LA SOUDE PAR L'AMMONIAQUE

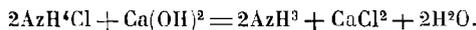
Principe de la méthode et historique. — Si l'on mélange ensemble du bicarbonate d'ammonium en solution concentrée et de l'eau salée saturée, ou encore mieux si l'on mélange de l'eau salée avec du bicarbonate d'ammonium finement pulvérisé et si, après avoir agité le mélange plusieurs fois, on le laisse reposer pendant quelques heures à une basse température, le bicarbonate de sodium difficilement soluble se sépare sous forme d'une poudre cristalline et le liquide qui surnage est une solution aqueuse de chlorure d'ammonium :



Le bicarbonate de sodium est transformé au rouge faible en monocarbonate :



L'ammoniaque, qui est employée pour la précipitation de nouvelles quantités de sel marin, est régénérée par la chaux :



DYAR et HEMMING, en Angleterre, ont préparé dès 1838 la soude en grand avec le sel marin et le bicarbonate d'ammonium ; mais on ne sait pas quel résultat ils ont obtenu au point de vue économique. SCHLÖSING et ROLLAND (1855) faisaient agir de l'ammoniaque et de l'acide carbonique sur la solution salée ; la calcination du bicarbonate, c'est-à-dire sa transformation en soude, était effectuée dans un cylindre en tôle¹. En Allemagne, MORITZ HONIGMANN a, le premier, fabriqué de la soude à l'ammoniaque par un procédé indépendant de celui de SOLVAY. HONIGMANN s'était occupé à Stolberg, en 1869, de faire passer un courant d'acide carbonique dans la lessive brute Leblanc, afin d'obtenir de la soude pure et en même temps d'éviter l'évaporation de la lessive. Mais la solubilité du bicarbonate donnait lieu à de trop grandes pertes et les expériences qu'il faisait à Stolberg, dans l'usine de la Rhenania, durent être abandonnées. Plus tard, après avoir pris les dispositions nécessaires pour l'adduction de l'acide carbonique au moyen de pompes, il établit en 1870, à la mine de charbon de son père, à Grevenberg, près d'Aix-la-Chapelle, une fabrique de soude à l'ammoniaque, qui prit bientôt de grandes dimensions. Les fabriques érigées par les deux inventeurs dans les localités qu'ils avaient choisies ne se montrèrent pas susceptibles de prendre un bien grand développement, parce qu'elles n'avaient à leur disposition que du sel solide. Des fabriques, pour l'établissement desquelles on mit à profit les enseignements fournis par les essais d'HONIGMANN, furent cependant créées à Duisburg, Nuremberg, Rothenfelde, Inowraslaw et Buckau, tandis que SOLVAY fondait d'abord en 1872, à Dombasle, près de Nancy, une grande usine basée sur l'emploi d'eau salée, et bientôt après, d'autres fabriques furent établies à Northwich en 1874, à Wyhlen en 1880, à Bernburg en 1883, à Beresniki (Russie), également

1. La fabrique de SCHLÖSING et ROLLAND, à Puteaux, a travaillé de 1855 à 1857 et elle a livré par mois 25 tonnes de soude à l'ammoniaque.

en 1883, à Syracuse (Amérique) en 1884, à Ebensee en 1885 (par SCHAFFNER) et à Saaralben aussi en 1885. Toutes ces usines sont établies sur une grande échelle et actuellement plus de 90 p. 100 de la totalité de la production de la soude à l'ammoniaque est livrée par les fabriques travaillant d'après le procédé SOLVAY.

Les fours à chaux utilisés comme source d'acide carbonique pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque avaient déjà été proposés en 1840, par DYAR et HEMMING. D'après la théorie, l'acide carbonique de 100 parties de pierre calcaire, en admettant que cette dernière contienne 95 p. 100 de carbonate de calcium, est nécessaire pour 100 parties de carbonate de sodium. De même, la chaux caustique résultant de la calcination de cette quantité suffirait exactement pour décomposer le sel ammoniac formé pendant l'opération. Mais, dans la pratique, ces quantités théoriques ne sont pas suffisantes; cela s'applique notamment à l'acide carbonique, bien que l'acide carbonique de la pierre calcaire soit augmenté d'une grande quantité d'acide carbonique produit aux dépens du carbone du combustible. Il est extrêmement important pour la bonne marche de l'opération d'avoir à sa disposition des gaz de four à chaux aussi riches que possible et d'une composition aussi uniforme que cela se peut, et on y arrive de la manière la plus simple avec des fours relativement grands. Si ces derniers fournissent plus de gaz qu'en peut aspirer la pompe à air (l'excès se dégage par une cheminée), celle-ci n'aspirera jamais d'air en même temps,

et de même avec des fours relativement grands la teneur en acide carbonique ne s'abaisse pas autant qu'avec des fours plus petits pendant l'extraction de la chaux et le chargement de nouvelle pierre calcaire. C'est pour cela que la plupart des fabriques cuisent un grand excès de pierre calcaire, par exemple 200 à 250 parties pour 100 parties de soude. En surveillant attentivement la marche du four, on peut atteindre en moyenne une teneur de 33 p. 100; les gaz ne doivent pas descendre au-dessous d'une teneur de 30 p. 100 en CO^2 .

Préparation de la solution salée ammoniacale. — Pour préparer la solution salée ammoniacale, on fait passer un courant de gaz ammoniac dans une solution concentrée de sel. Lorsqu'on n'a pas à sa disposition de l'eau salée naturelle, on prépare artificiellement une solution de sel; on se sert dans ce but de plusieurs vases simples qui sont

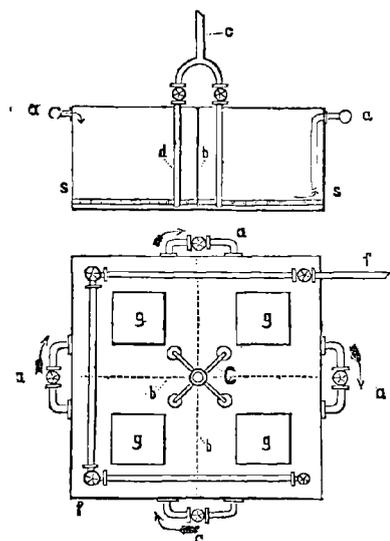


Fig. 446 et 447. — Soude à l'ammoniaque. Appareil pour la préparation des solutions salées.

traversés successivement par la solution ou bien on emploie un seul vase divisé en plusieurs compartiments. Le dispositif est alors établi de façon que chaque compartiment puisse être isolé des autres. Les figures 446 et 447 représentent un pareil vase, qui est séparé en quatre compartiments par les cloisons *b*. Le sel, chargé par les ouvertures *g*, s'accumule sur le fond à claire-voie *s*, recouvert d'une toile filtrante grossière. De l'eau simple ou de l'eau salée diluée est amenée dans

chaque compartiment par la conduite *f*; la circulation a lieu par les conduits *a*, la solution saturée est aspirée par le tuyau *c*; ce dernier envoie dans chaque compartiment un tube plongeur *d*, descendant jusqu'au-dessous du fond filtrant, de sorte qu'il n'est aspiré que de la solution ayant traversé ce fond, sur lequel restent les impuretés du sel. Au moyen des soupapes, on peut isoler chacun des compartiments.

La saturation par l'ammoniaque est généralement effectuée dans un appareil à colonne, dans lequel l'eau salée est introduite par en haut; celle-ci, dans sa marche descendante, rencontre les vapeurs ammoniacales provenant de la décomposition du sel ammoniac et qui pénètrent dans la colonne par sa partie inférieure. En absorbant du gaz ammoniac sec, une solution concentrée de sel marin se dilate, et du sel se précipite¹. Si les vapeurs ammoniacales arrivaient sèches dans la colonne, on ne pourrait pas employer de solution concentrée, parce que la colonne serait très promptement remplie de sel. Mais les vapeurs ammoniacales sortant de l'appareil distillatoire sont encore très humides, et lorsqu'on les fait arriver dans la colonne il pénètre assez d'eau dans la solution salée pour l'étendre suffisamment et, la saturation par l'ammoniaque étant achevée, la solution peut encore absorber du sel. Comme il est nécessaire d'employer des solutions très concentrées, on fait passer l'eau salée ammoniacale sortant de la colonne à travers un vase rempli de sel. On emploie pour cela un simple bac muni d'un fond filtrant sur lequel restent les impuretés contenues dans le sel. Le liquide sortant de ce bac, qui maintenant constitue la solution salée ammoniacale prête pour le traitement par l'acide carbonique, est rassemblé dans un monte-jus, à l'aide duquel il est envoyé, suivant les besoins, dans l'appareil à précipitation (absorbeur).

La figure schématique 448 montre la marche de la solution salée. *S* est le vase pour la dissolution du sel; de ce dernier, l'eau salée se rend à la pompe *P*, qui la refoule dans la colonne *C*. Dans celle-ci a lieu la saturation par l'ammoniaque amenée au moyen du tube *d*, après quoi l'eau salée s'écoule en *S_{II}*, pour se resaturer complètement de sel. De *S_{II}*, la solution achevée passe dans le monte-jus *M*, duquel elle peut être refoulée, suivant les besoins, dans les appareils à absorption.

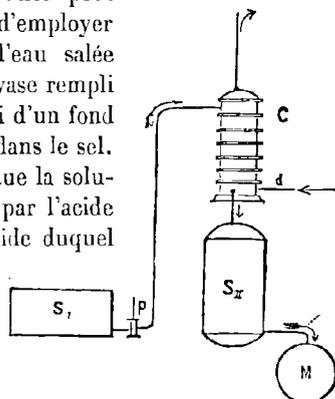
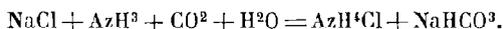


Fig. 448. — Soude à l'ammoniaque. Ensemble des appareils pour la préparation de l'eau salée ammoniacale; représentation schématique.

Précipitation du bicarbonate de sodium. — La précipitation du bicarbonate de sodium repose, comme on le sait, sur la réaction qui caractérise le procédé à l'ammoniaque :



SOLVAY emploie des appareils à colonne en fonte, qui ont environ 2 m. de diamètre et sont composés de tronçons de 1,5 m. environ de hauteur. On se sert beau-

1. Ainsi, par exemple, une solution de chlorure de sodium concentrée qui contenait par litre 314 gr. de ce sel avait éprouvé, après la saturation avec de l'ammoniaque complètement sèche, une augmentation de volume de 10 p. 100 et renfermait 274 gr. NaCl, avec 73,9 gr. AzH₃; 16 gr. NaCl avaient donc été précipités.

coup de chaudières cylindriques simples coniques inférieurement, comme celles qui ont été autrefois proposées par HONIGMANN. Dans ces appareils, qui sont appelés absorbeurs, carbonateurs, chaudières de précipitation, on adapte aussi fréquemment des fonds perforés, afin de bien disséminer dans le liquide les gaz chargés d'acide carbonique.

Dans la pratique, on n'emploie pas partout une solution salée ammoniacale de même teneur en sel et ammoniacque. On se base pour le choix de la solution sur le prix des matières premières : sel, ammoniacque et charbon. Lorsque l'une de ces substances est chère, il faut naturellement en être économe, mais cela n'est possible qu'aux dépens des autres. Si l'on veut bien utiliser le sel, on consommera relativement beaucoup de force mécanique et d'ammoniacque, et si l'on économise du charbon on perdra beaucoup de sel. La question de savoir quelle est des trois substances celle sur laquelle on peut le plus économiser est résolue par le choix de la solution à employer. Si l'on doit économiser le sel, une teneur en ammoniacque plus élevée est plus nécessaire que dans le cas contraire.

Les exemples suivants montrent quelle influence exerce sur la réaction la teneur de la solution. Dans une solution avec 34 g. d'ammoniacque et 296 gr. de sel marin par litre il s'est transformé 33 p. 100 du sel en bicarbonate de sodium, tandis que dans une solution avec 63 gr. AzH^3 et 274 gr. NaCl, 63 p. 100 de ce dernier ont été transformés. Le résultat le plus élevé, 76,5 p. 100, fut obtenu avec une solution contenant 89 gr. AzH^3 et 258 gr. NaCl. Des solutions aussi riches en ammoniacque que cette dernière ne sont point employées dans la pratique, parce que des solutions aussi fortes sont une source de nombreux inconvénients; elles donnent lieu, par exemple, à des obstructions dans les conduites, par suite de l'entraînement de carbonate d'ammonium. Les liqueurs usitées dans la pratique contiennent par litre au moins 50 gr. et au plus 70 gr. d'ammoniacque. Une solution avec 63 gr. de AzH^3 et 270 gr. environ de NaCl serait la plus convenable dans un grand nombre de cas.

En traitant des solutions semblables, des fabriques différentes peuvent avoir des résultats différents, suivant qu'elles poussent plus ou moins loin la carbonatation. On se réglera sur ce point suivant que l'on voudra économiser du sel ou retirer plus de profit de l'installation par un travail plus rapide. On peut s'arrêter lorsque la solution offre encore par litre une teneur de 5 gr. en ammoniacque libre, ou bien on carbonate jusqu'à ce que la teneur ne s'élève plus qu'à 3 gr. environ. Dans le dernier cas, la transformation du sel atteint un plus haut degré, mais l'installation ne rend pas autant que dans le premier, parce que la transformation est plus lente.

Les figures 449 et 450 représentent un absorbeur et la figure 451 un système de trois absorbeurs communiquant entre eux. La forme d'absorbeur avec partie inférieure conique est très pratique, parce qu'elle empêche l'adhérence du précipité au fond de l'appareil. Les gaz, qui sont refoulés par le tube r , agitent le précipité, qui ne peut pas se maintenir sur les parties obliques. Avec les chaudières tout à fait cylindriques à fond peu bombé, il se forme très promptement un précipité épais sur le fond et les côtés, qui va toujours en augmentant, jusqu'à ce que l'espace restant libre ait pris la forme conique. Les trois absorbeurs sont réunis entre eux par la conduite amenant l'acide carbonique, de façon que dans une direction déterminée chaque chaudière puisse être traversée, la première, la seconde ou la

troisième par le courant d'acide carbonique. Ainsi, ce dernier peut entrer d'abord en 1, puis passer en 2 et 3, ou entrer en 2, puis passer en 3 et en 1 ou bien encore entrer en 3, puis passer en 1 et 2. La chaudière dans laquelle l'acide carbonique pénètre en premier lieu est aussi celle dans laquelle le produit est le premier achevé; son contenu est alors envoyé sur le filtre et, après qu'on l'a chargée à nouveau de solution salée ammoniacale, elle devient la dernière de la série.

Pendant l'opération, le liquide s'échauffant beaucoup par suite de l'absorption de l'acide carbonique, il est nécessaire de le refroidir. Mais il ne faut pas le refroidir trop fortement, parce que autrement on obtient le bicarbonate dans un état de division si grand, que le lavage est rendu presque impossible. Il est convenable de maintenir la température pendant l'absorption à 40° environ et de ne refroidir plus fortement qu'à la fin,

en ne descendant pas au-dessous de 10°, parce qu'alors il se précipiterait du chlorure d'ammonium. La durée de la carbonatation d'une charge dépend de la teneur en ammoniacque de la solution, de la richesse en acide carbonique des gaz fournis par le four à chaux et de la vitesse avec laquelle ce gaz est refoulé dans l'appareil. Beaucoup de fabriques obtiennent par la décomposition du bicarbonate de l'acide carbonique pur ou presque pur et l'envoient

dans l'absorbeur avec les autres gaz, dont il augmente la teneur. Il est possible avec un pareil gaz de pousser la décomposition plus loin qu'avec des gaz dilués, et aussi de raccourcir la durée de la carbonatation, en admettant que l'acide carbonique pur ne soit employé qu'à la fin. Si, travaillant avec le dispositif mentionné plus haut, la transformation est arrivée, par exemple, dans l'absorbeur 1 au plus haut degré d'avancement, on fera passer les gaz du four à chaux à travers les nos 2 et 3, tandis qu'on laissera pénétrer l'acide carbonique pur dans le n° 1. Si l'on se sert de chaudières simples, la durée d'une opération peut osciller entre dix-huit et vingt heures; il serait convenable qu'elle ne durât que douze heures au plus.

Les gaz sortant du dernier absorbeur doivent être lavés en vue de l'extraction de l'ammoniacque qu'ils renferment. On emploie pour cela l'eau salée entrant dans la fabrication ou l'eau qui sert pour dissoudre le sel. L'eau salée par l'absorption de

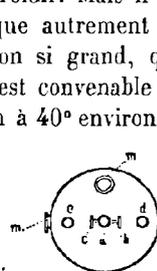


Fig. 449. — Absorbeur avec fond conique; vue supérieure.

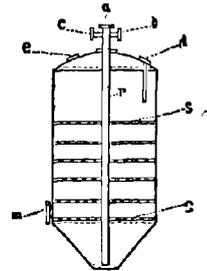


Fig. 450. — Absorbeur avec fond conique; coupe verticale.

a, tuyau adducteur des gaz venant du four à chaux; *b*, tuyau adducteur des gaz venant d'un autre absorbeur; *c*, tube de vidange; *d*, ajustage pour l'introduction de l'eau salée ammoniacale; *e*, sortie des gaz; *m*, trous d'homme; *s*, *s'*, fonds perforés.

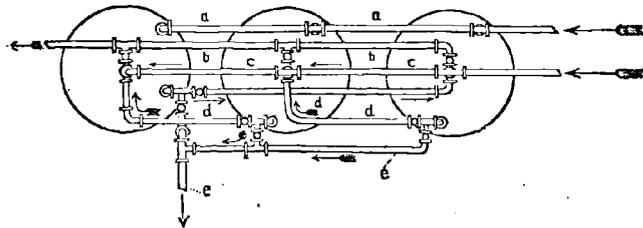


Fig. 451. — Système de trois absorbeurs coniques.

a, conduite amenant l'eau salée ammoniacale; *b*, tubes de vidange; *c*, conduite pour l'acide carbonique direct; *d*, tube amenant l'acide carbonique d'un vase dans l'autre; *e*, tube abducteur des gaz.

l'ammoniaqué est en même temps dépouillée des sels du calcium, du magnésium, etc. Il est convenable d'effectuer le lavage dans une colonne, et afin d'être tout à fait sûr de ne pas perdre d'ammoniaque, on fait encore passer les gaz au sortir de la colonne à travers de l'acide sulfurique. Il est aussi tout à fait bien d'amener les gaz se dégagant du dernier absorbeur directement dans la colonne, où se rendent les vapeurs ammoniacales venant de la distillation, colonne qui est traversée par un courant d'eau salée (voy. la figure 448). De cette façon, on peut dès le début transformer presque toute l'ammoniaque en carbonate. Il faut toutefois pour cela une colonne aussi grande que possible.

La *séparation du bicarbonate d'avec l'eau-mère* est généralement effectuée par distillation; le turbinage ne serait que peu employé. Comme les parois du filtre sont alternativement en contact avec la solution de sel ammoniacale et avec l'air, ce qui fait que le fer est fortement attaqué, la fonte doit être préférée. Les filtres en bois ne sont pas du tout attaqués, et la rouille ne peut altérer la pureté du bicarbonate. Comme matière filtrante, on se sert d'une toile appliquée sur un fond perforé, ou bien on emploie une couche de pierres calcaires placée entre deux fonds perforés et recouverte supérieurement de sable blanc grossier; cette dernière matière filtrante est la plus avantageuse. La succion du filtre est pratiquée au moyen d'une pompe à air, qui agit sur le filtre par l'intermédiaire d'un monte-jus. La figure 452 représente en coupe verticale un filtre en communication avec un monte-jus; de ce dernier, la solution aspirée est envoyée par la pression de l'air dans la chaudière distillatoire.

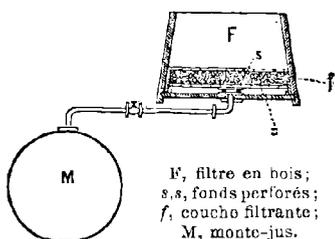


Fig. 452. — Filtre pour la séparation du bicarbonate d'avec l'eau-mère.

Calcination ou torréfaction du bicarbonate de sodium. — Le bicarbonate est généralement calciné. Lorsqu'on doit préparer de la soude cristallisée avec la solution obtenue par l'ébullition du bicarbonate avec de l'eau, il est nécessaire d'éliminer les dernières traces du bicarbonate en ajoutant un peu de chaux, parce que en présence de très petites quantités de bicarbonate on n'obtient pas de beaux cristaux. Lorsqu'on veut obtenir de gros cristaux durs, comme ceux que l'on prépare avec la soude Leblanc, il faut toujours ajouter à la solution 2,5 p. 100 environ de sulfate de sodium, ce que l'on doit aussi faire lorsqu'on traite pour cristaux de soude de la soude à l'ammoniaque calcinée. Pour calciner le bicarbonate, on emploie des fours de formes extrêmement variées. Nombre de fabriques se servent, au lieu de fours avec agitateur, de fours à réverbère simples, mais alors la calcination ne fournit pas un acide carbonique avec une grande teneur. Avec ces fours, l'acide carbonique n'est ordinairement que lavé, afin de récupérer l'ammoniaque, et ensuite envoyé dans l'air.

Afin d'empêcher l'adhérence du bicarbonate, la SOCIÉTÉ DES ANCIENNES SALINES DE L'EST (1897) fait tomber le bicarbonate frais sur une couche de bicarbonate préalablement desséché. Dans le four représenté par les figures 453 et 454, une plaque A tourne autour de l'axe D. Au-dessous de cette plaque A, une seconde plaque B repose sur la maçonnerie. Afin de pouvoir être refroidi au moyen d'air ou d'eau, l'axe D est creux. La trémie C sert pour recevoir le bicarbonate de sodium. A la

plaque F, reposant dans la maçonnerie du four et fermant supérieurement la chambre G, sont adaptés des râcles S, qui poussent le bicarbonate vers l'ouverture H qui se trouve dans le milieu de A, tandis qu'un râcle R (ou plusieurs râcles), également adapté sur E et agissant en sens opposé, repousse vers la périphérie A une partie du bicarbonate déjà chaud. Ce bicarbonate, ainsi refoulé vers la périphérie de la plaque A, est étendu uniformément par une roue à ailettes V₁, mue par un engrenage hélicoïdal, tandis qu'une deuxième roue V₂, mue de la même manière, le mélange intimement avec le bicarbonate frais introduit par la trémie C. Le produit desséché tombe dans l'espace T sur la plaque B, d'où, à l'aide d'un système de râcles S₁ tournant autour de l'axe D et disposé comme précédemment, il est poussé à l'état de produit achevé vers l'ouverture de sortie J.

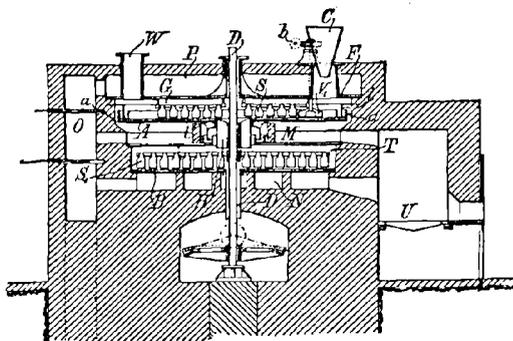


Fig. 453. — Appareil pour la calcination du bicarbonate de sodium; coupe verticale.

Les gaz de chauffage venant du foyer commun U (chaque chambre peut aussi avoir son foyer séparé) traversent d'abord les deux chambres à fumée M et N, puis se réunissent en O et passent ensuite dans la chambre supérieure P et la cheminée. Un tuyau W, partant de la chambre à dessiccation et traversant la couverture du four, sert pour éconduire les gaz et les vapeurs qui se forment pendant la calcination du bicarbonate. Pour mettre le four en activité, il faut tout d'abord déposer sur la plaque A une couche de bicarbonate déjà desséché, avant de commencer la dessiccation proprement dite du bicarbonate humide. Du côté de la paroi en maçonnerie du four, entre le bord de la plaque et cette paroi se trouve un dispositif formant fermeture hermétique. Un dispositif analogue existe également entre l'orifice de déversement H et le canal M amenant les gaz du foyer.

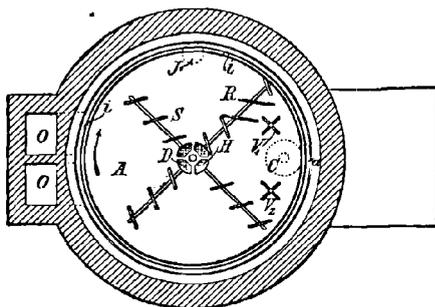


Fig. 454. — Appareil pour la calcination du bicarbonate de sodium; coupe horizontale.

Décomposition des solutions de chlorure d'ammonium par la chaux. —

Dans les lessives séparées du bicarbonate et les eaux de lavage, l'ammoniaque se trouve sous forme de carbonate et de chlorure. Le liquide est d'abord chauffé seul, afin de chasser autant que possible le carbonate d'ammonium, après quoi on ajoute de la chaux. La difficulté de la distillation réside dans l'apparition de grandes quantités de schlamms, qui se composent des impuretés de la chaux, de la chaux caustique en excès, ainsi que de sulfate et de carbonate de calcium. Les chaudières simples avec partie inférieure conique qui sont en usage pour la carbonatation se sont montrées très convenables pour la distillation; seulement, pour cet usage on sup-

prime le fond perforé. La capacité de la chaudière à distillation est ordinairement un peu plus grande que celle de l'absorbeur, parce que les quantités de liquide

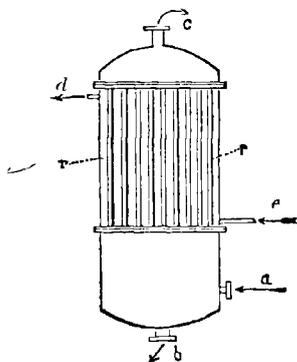


Fig. 455. — Condensateur. — a, entrée des vapeurs; b, sortie de l'eau condensée; c, sortie des vapeurs; d, sortie de l'eau de réfrigération; e, entrée de l'eau de réfrigération.

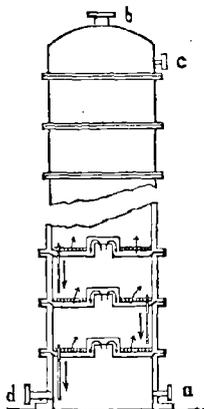


Fig. 456. — Colonne pour l'absorption des vapeurs ammoniacales par l'eau salée.

sont plus grandes. Aux lessives de sel ammoniac s'ajoutent encore, outre les eaux de lavage, l'eau du lait de chaux et l'eau résultant de la liquéfaction de la vapeur employée pour le chauffage. On se sert généralement pour ce dernier de vapeur directe; il est convenable de prendre pour cela la vapeur d'échappement des machines, mais seulement lorsque la pression ne doit pas être trop grande dans les chaudières distillatoires.

Les vapeurs sortant de la dernière chaudière distillatoire ne doivent pas être envoyées directement dans l'eau salée, parce que celle-ci serait trop étendue. C'est pour cela qu'on conduit d'abord les vapeurs dans un réfrigérant, où est liquéfiée la majeure partie de la vapeur d'eau, qui retourne toujours dans la chaudière. Les vapeurs ammoniacales, ainsi desséchées le plus possible, arrivent dans une colonne, où elles sont absorbées par de l'eau salée y tombant en sens inverse, sous forme de pluie.

La figure 455 représente un réfrigérant formé de trois parties; la pièce moyenne offre la disposition d'un condensateur superficiel. Les vapeurs sortant de la chaudière distillatoire pénètrent par *a* et montent par les tubes *r* entourés d'eau froide, pour se dégager par *c*. L'eau condensée retourne par *b* dans la chaudière distillatoire.

La colonne dans laquelle sont absorbées les vapeurs ammoniacales peut être construite très différemment.

La figure 456 représente une forme qui s'est montrée tout à fait convenable. Les vapeurs ammoniacales pénètrent par *a*, tandis que l'eau salée est refoulée par *c*

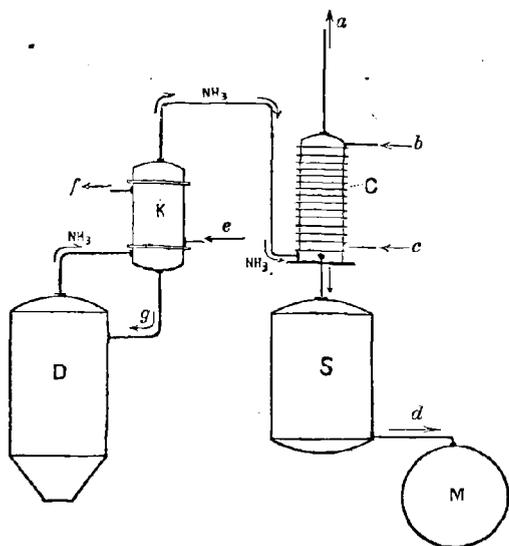


Fig. 457. — Fabrication de la soude à l'ammoniaque; représentation schématique des appareils pour la distillation et l'absorption de l'ammoniaque; D, chaudière distillatoire; K, réfrigérant; C, colonne; S, vase avec sel solide; M, monte-jus; a, sortie des gaz; b, entrée de l'eau salée; c, acide carbonique du dernier absorbeur; d, eau salée ammoniacale; e, entrée de l'eau de réfrigération; f, sortie de l'eau de réfrigération; g, eau de condensation.

au moyen d'une pompe et s'écoule par *d*. Les gaz non absorbés se dégagent par *b*; ils sont encore lavés et passent ensuite dans l'air. Comme on l'a déjà dit, on introduit aussi dans la colonne les gaz chargés d'acide carbonique qui se dégagent du dernier absorbeur, afin d'utiliser autant que possible l'acide carbonique.

La figure 457 donne une représentation *schématique* de la distillation de l'ammoniaque et de son absorption subséquente. La distillation peut être conduite plus ou moins rapidement. En général, on peut évaluer la durée d'une opération à dix ou quatorze heures, y compris le chargement et la vidange. Dans beaucoup de fabriques, on emploie un grand excès de chaux, jusqu'à 100 parties pour 100 de soude, tandis que la théorie n'exige que 70 parties d'une chaux contenant 90 p. 100 d'oxyde de calcium. C'est à dessein que l'on prend un grand excès, afin d'être plus sûr de ne pas perdre d'ammoniaque; mais, avec une bonne surveillance, 80 p. 100 de chaux sont tout à fait suffisants.

Utilisation des eaux résiduelles. — Les lessives finales s'écoulant des chaudières distillatoires offrent des teneurs différentes suivant le mode de travail. Dans les conditions ordinaires, la teneur totale en sels s'élèvera à environ 150 gr. par litre, et alors ces sels se composent à peu près de parties égales de chlorure de sodium et de chlorure de calcium.

Comme on le sait, on cherche depuis des années dans nombre d'usines à utiliser avantageusement les eaux résiduelles. Dans la fabrique de soude à l'ammoniaque de Sulzflun, on est parvenu, d'après SCHREIB, à utiliser complètement les lessives finales. Cette usine est une filiale d'une grande fabrique d'amidon de riz. Cette dernière emploie de grandes quantités d'acide chlorhydrique pour la précipitation du gluten de riz des lessives alcalines qui se produisent dans la fabrication. En outre, la fabrique consomme de grandes quantités d'une couleur minérale blanche pour enduire le carton avec lequel sont confectionnées les boîtes servant à l'emballage de l'amidon. Il est, soit dit en passant, consommé par jour environ 4 500 kg. de carton pour la confection de 100 000 boîtes environ. Ces circonstances permettent d'appliquer avec avantage le procédé suivant, qui d'ailleurs est connu en principe depuis longtemps : les lessives finales contenant du chlorure de calcium sont mélangées avec de l'acide sulfurique, et la majeure partie de la chaux est ainsi précipitée sous forme de sulfate de calcium. Ce dernier se précipite alors avec deux molécules d'eau de cristallisation et dans cet état il est tout à fait convenable pour enduire le carton des boîtes. Il est alors possible d'imprimer directement le carton par voie lithographique. A la place de l'acide sulfurique, on emploie aussi le sulfate acide de sodium; dans ce dernier, l'acide libre est moins cher que dans l'acide sulfurique et, en outre, par l'acide sulfurique combiné, on obtient un rendement plus élevé en sulfate de calcium. Le liquide séparé de ce dernier contient, que l'on emploie de l'acide sulfurique ou du sulfate acide, une quantité équivalente d'acide chlorhydrique libre, mais très dilué. Il passe dans la fabrique d'amidon, où il sert pour la neutralisation des lessives alcalines. La dilution ne présente ici aucun inconvénient. En procédant ainsi, la fabrique se procure sans frais le sulfate de calcium précipité, dont elle prépare chaque année 1000 tonnes environ.

Marche de la fabrication. — Dans la pratique, l'eau salée est élevée dans la colonne C (fig. 458 et 459). Là elle se sature d'ammoniaque, mais est en même temps étendue par la vapeur d'eau entraînée avec l'ammoniaque. C'est pour cela

que de la colonne elle coule alternativement dans l'une des deux chaudières S remplies de sel solide, s'y sature complètement de sel et arrive ensuite dans le monte-jus, d'où elle est refoulée suivant les besoins dans l'un des absorbeurs A. Ces derniers sont continuellement traversés par l'acide carbonique, ce qui donne lieu à la séparation de bicarbonate de sodium. Les gaz se dégageant du dernier absorbeur traversent la chaudière W, dans laquelle ils sont lavés avec de l'eau ou de l'eau salée faible. Ces derniers liquides absorbent en même temps l'ammoniaque et servent pour la dissolution du sel. De W, les gaz passent dans la

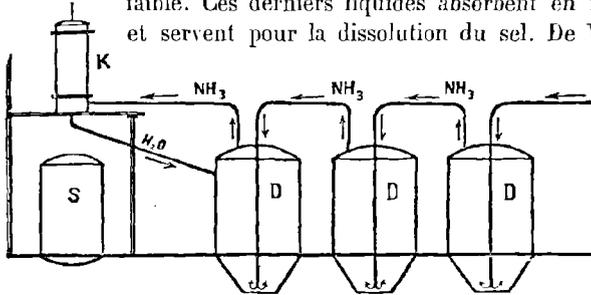


Fig. 458. — Représentation schématique d'un système d'appareils pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque; distillation de l'ammoniaque.

colonne C, où ils abandonnent encore de l'acide carbonique à l'ammoniaque et se dégagent enfin dans l'air, en traversant la caisse T contenant de l'acide. Le produit fini d'un absorbeur passe sur le filtre, qui retient le bicarbonate solide, tandis que l'eau-mère se rassemble avec l'eau de lavage dans le monte-jus, d'où le liquide est envoyé dans les chaudières distillatoires D et bouilli avec de la chaux. L'ammoniaque se dégageant des chaudières D passe d'abord dans le réfrigérant K, pour y être dépouillée autant que possible de la vapeur qui l'accompagne, et elle est ensuite absorbée dans la colonne C par l'eau salée y coulant en sens inverse. Dans les dessins, on a

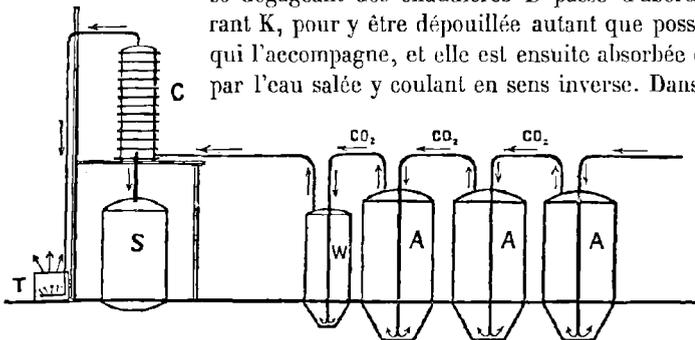


Fig. 459. — Représentation schématique d'un système d'appareils pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque; traitement de l'eau salée par l'ammoniaque et l'acide carbonique.

indiqué trois absorbeurs et trois chaudières distillatoires. On peut naturellement employer un plus grand nombre de ces appareils, mais il n'est pas avantageux d'en prendre plus de quatre, parce que la pression devient trop grande. Un dispositif comme celui qui est représenté par les figures 458 et 459 peut être considéré comme constituant un système. Suivant la grandeur des différents appareils d'un pareil système, on peut avec lui préparer par jour 5 à 10 tonnes de soude à 98 p. 100. Donner de plus grandes dimensions à ce système ne semble pas pratique; si la fabrication doit être augmentée, il vaut mieux établir un autre système.

FASSBENDER (1893) a suivi la marche de l'ammoniaque. L'eau salée ammoniacale est préparée dans l'absorbeur à ammoniaque avec une teneur de 70 kg. d'ammoniaque titrable par m^3 . Ce liquide se rend dans le deuxième compartiment supérieur de la colonne de précipitation, et dans le premier compartiment supérieur, il est

amené par cm^3 d'eau salée ammoniacale un peu plus de $\frac{1}{6}$ de cm^3 d'eau salée purifiée fraîche, qui sert pour le lavage des gaz de la colonne avant leur sortie de l'appareil. Ce n'est que dans le troisième compartiment qu'a lieu le mélange du contenu des deux supérieurs et maintenant la marche ultérieure du processus s'accomplit comme si on avait employé de l'eau salée titrant 6 p. 100 d'ammoniaque, mais de laquelle il n'aurait été entraîné que peu d'ammoniaque par les gaz sortants. C'est pour cela qu'on admet comme point de départ une eau salée titrant 6 p. 100 d'ammoniaque avec environ 270 kg. de sel marin par m^3 , une certaine quantité d'acide carbonique et 0,5 kg. d'ammoniaque sous forme de sulfate (provenant du gypse contenu dans le sel gemme), et toutes les indications de quantités se rapportent à ces chiffres. Après la carbonatation de ce liquide, l'ammoniaque se retrouve comme il suit :

1. Environ 0,9 p. 100 d'ammoniaque combinée à l'acide carbonique dans l'eau-mère.
2. Environ 4,6 p. 100 AzH^3 sous forme de chlorure d'ammonium dans l'eau-mère.
3. Environ 0,5 p. 100 AzH^3 dans les gaz sortant de la colonne.

L'ammoniaque mentionnée en 1 reste dans l'eau-mère et passe avec elle à la distillation. La partie adhérente au bicarbonate humide est si faible qu'on peut ne pas s'en occuper.

L'ammoniaque (4,6 p. 100 environ) contenue dans l'eau-mère sous forme de chlorure d'ammonium, celle qui est mentionnée en 2, passe en majeure partie à la distillation, une petite portion adhère au bicarbonate humide et fait, avec le chlorure de sodium non décomposé, que la soude calcinée, au lieu de marquer exactement 100° , ne marque que 97 à 99° (correspondant à 0,046 — 0,138 p. 100 d'ammoniaque); on inscrit pour cela 0,08 p. 100 d'ammoniaque; celle-ci se retrouve dans les gaz extraits de l'appareil à calciner le bicarbonate; elle est absorbée par l'eau qui sert pour la préparation de l'eau salée.

L'ammoniaque mentionnée en 3 est transportée par les gaz sortant de la colonne dans un appareil laveur, où 0,3 p. 100 environ d'ammoniaque sont absorbés par l'eau salée, qui arrive immédiatement après dans l'absorbant à ammoniaque, en vue de la préparation de l'eau salée ammoniacale; les 0,2 p. 100 d'ammoniaque non absorbés passent avec les gaz sortants dans un deuxième appareil laveur, où 0,17 p. 100 sont absorbés par de l'eau, qui sert pour la préparation de l'eau salée et qui, avec l'ammoniaque de l'appareil à calciner mentionnée en 2, purifie l'eau salée du gypse qu'elle renferme, ou reste en dissolution dans l'eau salée fraîche sous forme de carbonate. Le reste, 0,03 p. 100 environ, est retenu dans un bac contenant de l'acide.

Ces indications sont groupées dans le schéma représenté par la figure 460; pour plus de simplicité, il n'a pas été tenu compte des pertes d'ammoniaque dans les différentes phases de l'opération; c'est aussi pour la même raison qu'on s'est abstenu d'ajouter de l'ammoniaque à la distillation, en vue de compenser ces pertes de fabrication. On admet aussi que toutes les portions d'ammoniaque qui, au début de l'opération, commencent leur migration vers les différentes parties de l'appareil, accomplissent leur révolution dans le même temps; en réalité, il n'en est pas ainsi: par exemple, la portion d'ammoniaque qui va de l'appareil à calciner à la préparation de

l'eau salée met plus de temps que celle qui est transportée par les gaz sortant de la colonne dans le premier appareil laveur et de la retourne immédiatement, avec l'eau salée de lavage, dans l'absorbeur à ammoniacque.

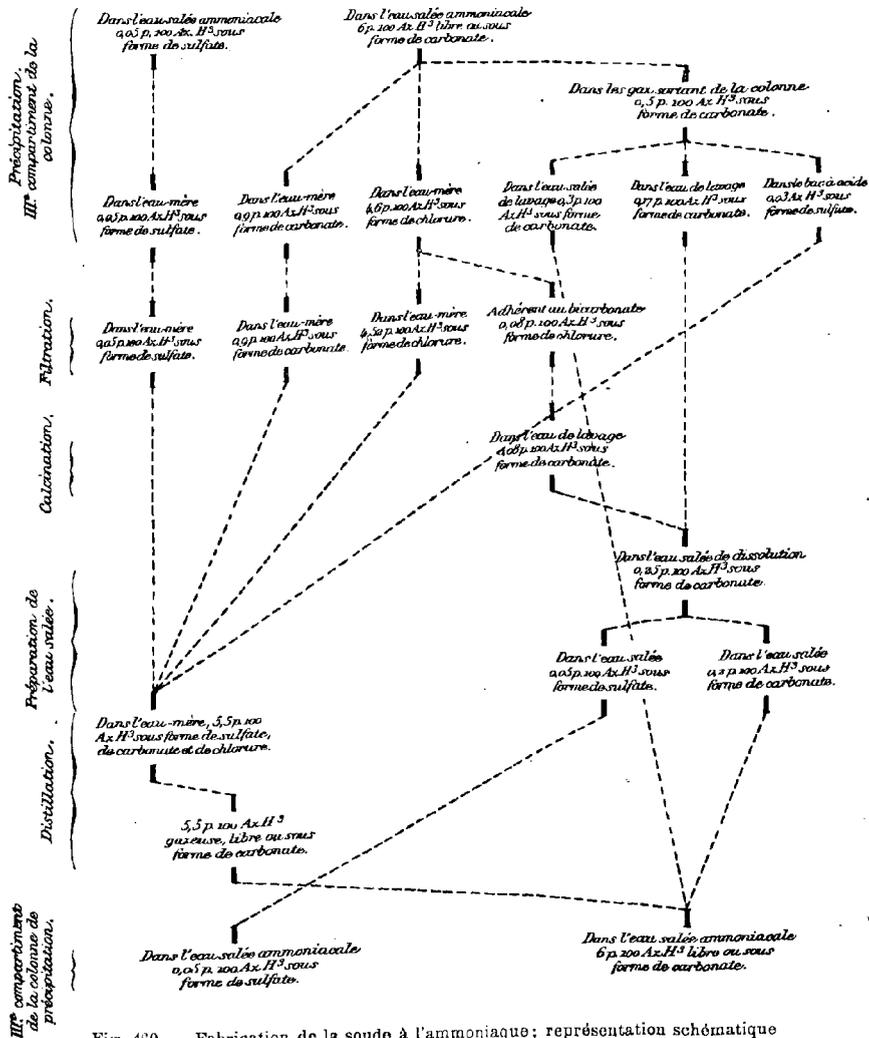


Fig. 460. — Fabrication de la soude à l'ammoniaque; représentation schématique des pertes d'ammoniaque.

Prix de revient de la soude à l'ammoniaque. — Le prix de revient de la soude à l'ammoniaque est naturellement très variable, parce que les prix des matières premières offrent eux-mêmes de grandes variations. Le sel gemme coûte, par exemple, à Stassfurt, 50 fr. les 10 tonnes, tandis qu'en Westphalie et les provinces rhénanes la même quantité coûte 127 fr. 50 à 175 fr. H. SCHREIB (1895) calcule de la manière suivante le prix de revient des 100 kg. de soude à l'ammoniaque :

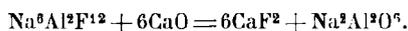
Sel.....	190 kg. à 0 ^{fr} ,50 les 100 k.....	0 ^{fr} ,95
Pierre calcaire	170 — 0 ,25 —	0 ,42
Coke.....	14 — 4 ,25 —	0 ,33
Charbon.....	90 — 1 ,62 —	1 ,46
Sulfate d'ammonium, 3/4 de kg. à 35 fr. les 100 kg.....		0 ,26
Travail et surveillance.....		1 ,00
Réparations.....		0 ,50
Divers.....		0 ,37
Amortissement.....		1 ,12
Frais d'administration.....		0 ,62
Emballage.....		0 ,19
		7 ^{fr} ,22

HASENCLEVER (1880) établit de la manière suivante le *prix de revient* de 100 kg. de soude à 100 p. 100 :

	Procédé Leblanc.	Procédé à l'ammoniaque.
Charbon.....	10 ^{fr} ,00 la tonne : 400 kg. = 4 ^{fr} ,00	210 kg. = 2 ^{fr} ,10
Calcaire.....	2 ,50 — 175 — = 0 ,44	106 — = 9 ,42
Sel.....	18 ,75 — 150 — = 2 ,81	220 — = 4 ,13
Pyrite.....	25 ,00 — 110 — = 2 ,75	— — = —
Salpêtre.....	375 ,00 — 1,5 — = 0 ,56	— — = —
Sel ammoniac.	375 ,00 — — — = —	5 — = 1 ,90
Main d'œuvre.....	2 ,50	1 ,25
	13 ^{fr} ,05	9 ^{fr} ,80
A déduire :		
250 kg. d'acide chlorhydrique à 1 ^{fr} ,25 = 3 ^{fr} ,13		
15 — de soufre..... à 3 ,75 = 0 ,57	3 ,70	
	9 ^{fr} ,95	

A cela il faut encore ajouter, des deux côtés, les réparations, l'éclairage, l'entretien, les frais généraux, etc. Abstraction faite de l'utilisation des produits secondaires, la soude à l'ammoniaque est meilleur marché que la soude Leblanc ; les frais de premier établissement et de réparations sont aussi moins élevés pour la première. La méthode de **LEBLANC** procure par contre l'avantage de plus grandes variations dans le mouvement commercial, lorsque l'acide sulfurique et le sulfate se vendent mieux que la soude ou le chlorure de chaux et le soufre mieux que l'acide chlorhydrique, tandis qu'il n'y a pas de pareils produits secondaires dans la fabrication de la soude par l'ammoniaque ; la plupart des fabriques allemandes (Grevenberg, Nuremberg, Duisbourg) travaillent avec le sel gemme ; si l'on a à sa disposition de l'eau salée à bas prix, la fabrication de la soude à l'ammoniaque est beaucoup plus favorable, à moins que dans la localité le combustible ne revienne à un prix trop élevé.

Soude de cryolithe. — On obtient également de la soude dans le traitement de la *cryolithe*, en désagrégeant le minéral par chauffage avec de la chaux :

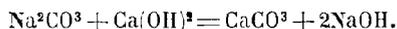


La dernière combinaison, l'aluminate de sodium, est soluble dans l'eau ; on la décompose par l'acide carbonique, et il se précipite de l'alumine, qui est transformée en *alum*, et du carbonate de sodium qui reste en dissolution. Ce procédé ne s'est que très peu répandu. [Des sept fabriques qui existaient primitivement en Allemagne, en

Bohême, en Danemark (à Oersund), et en Amérique, à Natrona près de Pittsburg, celle de Natrona est la seule qui subsiste aujourd'hui.]

SOUDE CAUSTIQUE

Préparation. — Depuis 1851, on livre la soude caustique au commerce soit sous forme de lessive concentrée, soit sous forme d'hydrate de soude fondu et alors sous le nom de *Pierre de soude* ou de *Pierre de savon*. Le plus souvent, on prépare la soude caustique en traitant par la chaux caustique des solutions de soude brute pas trop concentrées :



La lessive de soude caustique est séparée par filtration (un filtre formé de fragments de marbre est tout à fait convenable pour cela); elle est ensuite concentrée dans un appareil à vide et finalement évaporée dans des capsules en fer, jusqu'à ce qu'elle offre un poids spécifique de 1,9, de façon qu'elle se solidifie en se refroidissant.

G. LUNGE a cherché à déterminer les limites de la *transformation du carbonate de sodium en hydrate de sodium par la chaux*. Les expériences sous la pression atmosphérique ordinaire ont donné les chiffres suivants :

LA LESSIVE CONTIENT AVANT LA CAUSTIFICATION :		APRÈS LA CAUSTIFICATION, IL Y A, DE 100 PARTIES DE SOUDE À L'ÉTAT DE NaOH :	
Na ² CO ³ p. 100.	Poids spécifique.	Expérience I.	Expérience II.
2.....	1,022 à 15°	99,4	99,3
5.....	1,052 "	99,0	99,2
10.....	1,107 "	97,2	97,4
12.....	1,127 "	96,8	96,2
14.....	1,150 "	94,5	95,4
16.....	1,169 à 30°	93,7	94,0
20.....	1,215 "	90,7	91,0

Les expériences effectuées sous pression à 148-153° ont donné les résultats suivants :

AVANT LA CAUSTIFICATION :		APRÈS LA CAUSTIFICATION, IL Y A, DE 100 PARTIES DE SOUDE À L'ÉTAT DE NaOH :	
Na ² CO ³ p. 100.	Poids spécifique.	Expérience I.	Expérience II.
10.....	1,107 à 15°	97,06	97,5
12.....	1,127 "	96,35	96,8
14.....	1,150 "	95,6	96,6
16.....	1,169 à 30°	95,4	94,8
20.....	1,215 "	91,66	91,61

D'après cela, la caustification sous pression ne semble offrir aucun avantage. Mais on devrait recommander de mélanger les matières en réaction beaucoup plus intimement qu'on a l'habitude de le faire.

Pour préparer 5 tonnes de soude caustique avec de la *soude à l'ammoniaque*, il faut : 4 appareils à caustification ayant chacun 14 m³ de capacité, 4 chaudières

évaporatoires avec 2,8 m. de diamètre supérieur. La chaleur des gaz chauds des foyers de ces dernières chaudières est utilisée dans des chaudières tubulaires placées derrière elles. Il faut en outre 2 chaudières de fusion de 2,6 m. de diamètre supérieur. Les appareils à caustifier reçoivent au début 2 tonnes de soude à l'ammoniaque. La lessive de soude est caustifiée à 17° B., la lessive caustique obtenue marque 15° B. ; environ 90 p. 100 de la soude sont transformés. Maintenant, la lessive est portée à 27° B. environ dans des chaudières tubulaires (ou des appareils à vide) et ensuite écoulée dans la chaudière à évaporation, où la concentration étant continuée, le carbonate sodique non décomposé est éliminé par salinage jusqu'à la concentration de 48° B. A l'aide d'une pompe à vide, la lessive est ensuite aspirée dans un cylindre établi à un niveau plus élevé, d'où elle est d'abord écoulée dans une chaudière où se dépose la majeure partie de la soude carbonatée encore présente. La lessive clarifiée arrive ensuite dans la chaudière de fusion. Pour obtenir une couleur déjà blanche, il est nécessaire d'employer un peu de salpêtre. Si la soude caustique présente une couleur un peu verdâtre, qui peut être due à du fer ou à la présence de manganèse dans la chaudière de fusion, on la détruit, comme on le sait, en ajoutant un peu de soufre.

Dans quelques fabriques de soude Leblanc, on prépare la soude caustique, en fabriquant le carbonate de sodium. Dans ce but, on augmente un peu la quantité de houille que l'on ajoute au mélange de sulfate de sodium et de carbonate de calcium, et on lessive immédiatement avec de l'eau à 50° la soude brute obtenue. Après avoir laissé la lessive se clarifier, on la concentre jusqu'à une densité de 1,5, degré auquel le carbonate, le sulfate et le chlorure de sodium se précipitent, et le liquide prend une couleur rouge-brique (on le désigne sous le nom de *lessive rouge*), qui est due à une combinaison particulière de sulfure de sodium et de sulfure de fer. La lessive est ensuite chauffée dans de grandes chaudières en fonte; lorsqu'elle a atteint une haute température, on la mélange peu à peu avec de l'azotate de sodium (3 à 4 kg. de ce sel par 100 kg. de soude caustique). A mesure que l'eau se dégage, l'azotate réagit sur le sulfure de sodium et le cyanure de sodium, qui ne manque jamais, et il se produit un dégagement abondant d'ammoniaque et d'azote. Une partie de cette ammoniaque provient de la décomposition des cyanures; une autre partie, qui est la plus grande, est le résultat de l'oxydation des sulfures métalliques, réaction dans laquelle l'eau est décomposée et l'acide azotique transformé en ammoniaque par l'hydrogène devenu libre. Lorsque la masse évaporée a atteint la température rouge sombre, on remarque à la surface du *graphite* finement divisé.

G. LUNGE (1883), se basant sur des expériences approfondies, donne le conseil suivant relativement à l'*oxydation des combinaisons sulfurées dans la préparation de la soude caustique*. Il faut oxyder d'abord tout le sulfure de sodium à l'état de thiosulfate au moyen de l'oxygène atmosphérique. Quand bien même cela ne coûterait pas meilleur marché que le salpêtre, on aurait cet avantage que le fer des vases serait alors moins attaqué. Le thiosulfate ne s'oxyde à l'air qu'à une haute température et seulement avec lenteur, en ne se dédoublant qu'en sulfure et sulfite de sodium. C'est pour cela qu'on accélère son oxydation en ajoutant du salpêtre. Il ne sert à rien de le faire aux températures auxquelles le thiosulfate ne se dédouble pas encore; il serait convenable d'adopter comme règle pratique de commencer l'addition du salpêtre dès que, par suite de l'élévation de la température, il se produit de nou-

veau une réaction sur Na_2S , et alors de l'ajouter peu à peu par petites portions; on évite ainsi de laisser le salpêtre trop longtemps en contact avec le fer, et par suite on diminue la perte de salpêtre et l'usure des vases; cela ne paraît pas offrir d'autres avantages. Mais on cesse d'ajouter du salpêtre dès qu'il n'y a plus ni sulfure de sodium ni thiosulfate, et c'est ce qui a lieu vers $300-360^\circ$. Dans ces circonstances, on obtiendra l'effet le plus favorable, c'est-à-dire la formation d'ammoniaque comme réaction principale. D'après la théorie, cela serait même aussi beaucoup plus favorable, parce qu'on pourrait récupérer l'ammoniaque, et alors on ne devrait jamais de prime abord rien considérer comme impossible; cependant on ne peut guère espérer une solution économique de ce problème. On aurait maintenant tout le soufre sous forme de sulfite, une petite portion aussi à l'état de sulfate. En éliminant les sels, on pourra enlever une partie du sulfite avec le sulfate; on devra oxyder la masse principale lors de la fusion, non pas avec du salpêtre, qui maintenant se transformerait en majeure partie en azote, mais par injection d'un courant d'air.

Les analyses suivantes proviennent d'une fabrique dans laquelle, lors de la caustification, on agitait à l'aide d'un courant d'air la lessive brute de soude, déjà préalablement désulfurée par de l'air. I, lessive brute désulfurée; elle laisse déposer des cristaux à 20°S , limpide à 24° , densité à 24° : 1,302; point d'ébullition 120° . II, lessive I étendue et caustifiée; liquide limpide, sauf un petit résidu de peroxyde de fer; densité à 20° : 1,1338; point d'ébullition 110° . III, lessive II évaporée à 20° B. avant l'addition du salpêtre; limpide, sauf un petit résidu grisâtre; densité à 20° : 1,301; point d'ébullition 120° . IV, lessive III évaporée avec addition de salpêtre et clarifiée, prête pour la chaudière de fusion; densité à 18°S : 1,5417; point d'ébullition 150° . V, sel qui a été puisé pendant l'évaporation de la lessive III; blanc gris, homogène, soluble dans l'eau, sauf un résidu de 0,1 p. 100 (composé surtout de peroxyde de fer). VI, sel qui s'est précipité pendant le repos de la lessive IV dans les bassins de clarification; il y avait environ un quart de liquide, qui fut décauté; il resta une masse sale, ayant la consistance d'une bouillie épaisse, qui fut bien mêlée.

	CAUSTIFICATION A L'AIDE D'UN COURANT D'AIR					
	I	II	III	IV	V	VI
	Grammes dans 1 litre.				Grammes dans 1 kilogr.	
Hydrate de soude, NaOH	52,0	102,5	267,1	751,6	261,1	283,9
Carbonate de sodium, Na_2CO_3	295,4	32,9	77,2	34,1	365,6	242,1
Sulfure de sodium, Na_2S	0	0	0	0	0	0
Hyposulfite de sodium, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	5,7	2,9	7,1	10,6	5,6	6,0
Sulfite de sodium, Na_2SO_3	"	"	"	5,6	4,1	71,1
Sulfate de sodium, Na_2SO_4	4,5	2,5	6,7	2,5	38,9	92,1
Chlorure de sodium, NaCl	3,1	1,4	3,6	10,6	5,2	4,4
Azotite de sodium, NaAzO_2	"	"	"	4,7	0	0
Résidu insoluble.....	"	"	"	"	1,0	6,2
Ferrocyanure de sodium, Na_4FeCy_6 .	Traces.	Traces.	Traces.	"	0	0
Eau, etc.....	941,3	991,6	939,3	722,0	318,5	295,2
Totaux.....	1302,0	1133,8	1301,0	1541,7	1000,0	1000,0

D'après JURISCH (1898), un tonneau de *soude caustique*, provenant d'un atelier à soude caustique nouvellement établi dans une fabrique autrichienne de soude à l'ammoniaque, présentait lorsqu'on l'ouvrit une couleur de chair claire. Dans le milieu se trouvait un noyau offrant une coloration variant du gris au vert bleuâtre, les colorations étaient aussi plus foncées. Des morceaux des parties extérieures donnèrent une solution jaunâtre et offraient la composition suivante (II). Du noyau, on n'analysa (IIa) que des morceaux gris foncé.

	II	IIa
Soude caustique.....	84,220 p. 100	84,174 p. 100
Carbonate de sodium.....	8,353 —	6,807 —
Silicate de sodium.....	0,831 —	1,669 —
Chlorure de sodium.....	4,692 —	4,456 —
Sulfate de sodium.....	3,381 —	2,900 —
Sulfite de sodium.....	0,003 —	0,001 —
Hyposulfite de sodium.....	0,002 —	0,001 —
Sulfure de sodium.....	0,000 —	0,000 —
Sesquioxyde de fer.....	0,002 —	0,016 —
Alumine.....	0,008 —	0,018 —
Sesquioxyde de manganèse.....	0,007 —	0,017 —
Chaux.....	0,013 —	0,174 —
Magnésie.....	0,006 —	0,006 —
Oxyde de cuivre.....	— —	0,007 —
Chlorure de potassium.....	indéterminé	indéterminé
	101,518 p. 100	100,246 p. 100
	P. 100.	P. 100.
Titre de l'hydroxyde de sodium..	111,590 Na ² CO ³	111,530 Na ² CO ³
Titre du carbonate et du silicate..	9,310 Na ² CO ³	8,730 Na ² CO ³
Titre alcalimétrique.....	120,900 Na ² CO ³	120,260 Na ² CO ³
	P. 100.	P. 100.
Titre du silicate seul.....	0,957 Na ² CO ³	1,923 Na ² CO ³
Acide silicique.....	0,271 SiO ²	0,544 SiO ²
Oxydé, sulfate total.....	3,388 Na ² SO ⁴	2,903 Na ² SO ⁴
Impuretés terreuses et métalliques.	0,036	0,238

Le chlorure de sodium est calculé d'après le dosage du chlore et il comprend aussi le chlorure de potassium.

Le bioxyde de cuivre provient de l'appareil à vide ROBERT. Il résulte de ces analyses que les impuretés terreuses et métalliques s'accablent dans le noyau et s'y trouvent en quantité dix fois plus grande que dans les parties extérieures. — Pour rendre le noyau aussi petit que possible ou même le faire disparaître, il faut donc, avant d'emballer la soude caustique fondue achevée, la laisser se clarifier aussi complètement que possible et prendre soin pendant le puisage de ne pas remuer le dépôt.

DEACON et HURTER proposent, pour décomposer le *sulfure de sodium*, de faire passer dans les lessives un faible *courant électrique*. Le soufre se dépose à l'anode, que l'on maintient nette par broissage ou autrement, et à la cathode il se forme une quantité correspondante d'hydrate de sodium. Avec un courant plus fort (30 à 50

ampères par m² d'électrode), le sulfure de sodium est immédiatement transformé en sulfate. Pour éviter la polarisation, on emploie des courants alternatifs ou des électrodes mobiles.

• **Richesse des lessives de soude caustique d'après leur poids spécifique à 15°.**

POIDS SPÉCIFIQUE	DEGRÉS BAUMÉ	DEGRÉS TWADDLE	Na ₂ O P. 100	NaOH P. 100	1 MÈTRE CUBE CONTIENT EN KILOGRAMMES	
					Na ₂ O	NaOH
1,070	1	1,4	0,47	0,61	4	6
1,029	4	5,8	2,10	2,71	22	28
1,045	6	9,0	3,10	4,00	32	42
1,060	8	12,0	4,10	5,29	43	56
1,075	10	15,0	5,08	6,55	55	70
1,091	12	18,2	6,20	8,00	68	87
1,108	14	21,6	7,30	9,42	81	104
1,125	16	25,0	8,50	10,97	96	123
1,142	18	28,4	9,80	12,64	112	144
1,162	20	32,4	11,14	14,37	129	167
1,180	22	36,0	12,33	15,91	146	188
1,200	24	40,0	13,70	17,67	164	212
1,220	26	44,0	15,18	19,58	185	239
1,241	28	48,2	16,76	21,42	208	266
1,263	30	52,6	18,35	23,07	232	299
1,285	32	57,0	20,00	25,80	257	332
1,308	34	61,6	21,55	27,80	282	364
1,332	36	66,4	23,20	29,93	309	399
1,357	38	71,4	25,17	32,47	342	441
1,383	40	76,6	27,10	34,96	375	483
1,410	42	82,0	29,05	37,47	410	528
1,438	44	87,6	31,00	39,99	446	575
1,468	46	93,6	33,20	42,83	487	629
1,498	48	99,6	35,70	46,15	535	691
1,530	50	106,0	38,00	49,02	581	750

Usages de la soude caustique. — Les principales applications de la soude caustique sont les suivantes : fabrication des savons, traitement et purification des produits de la distillation sèche du lignite, de la tourbe, etc., en vue de la préparation de la paraffine, de l'huile solaire et de l'acide phénique ; purification du pétrole ; préparation du verre soluble et de la cellulose de bois pour la fabrication du papier ; fabrication de l'alizarine, de la résorcine, etc.

Préparation des peroxydes alcalins. — D'après E. DE HAËN, les nitrates alcalins sont mélangés avec de la chaux ou de la magnésie, dans la proportion de 70 à 90 parties environ de magnésie ou de chaux pour 100 parties de salpêtre. Exposée à une chaleur de plus en plus élevée dans des vases réfractaires, la masse commence à dégager au rouge sombre des gaz nitreux, qui, au rouge, sont finalement peu à peu remplacés par de l'oxygène et de l'azote. Au rouge clair, la décomposition est terminée. La masse poreuse grise ainsi obtenue est traitée entre 300 et 500° par de

l'air sec et exempt d'acide carbonique, et l'oxyde alcalin est ainsi transformé en peroxyde. Si maintenant, après l'avoir pulvérisée, on introduit la masse, en agitant, dans de l'eau froide, on obtient, après élimination de la chaux ou de la magnésie insolubles, une solution de peroxyde, qui peut être employée directement pour le *blanchiment*. Si on laisse la solution du peroxyde avec le précipité de chaux ou de magnésie en agitant continuellement, elle se transforme complètement avec la chaux et incomplètement avec la magnésie en hydrate alcalin et peroxyde de calcium ou de magnésium. La solution claire du peroxyde alcalin peut aussi être mélangée avec des sels solubles du calcium, du strontium ou du baryum ou leurs hydrates, et alors il se précipite les *hydrates des peroxydes alcalino-terreux*.

L'appareil imaginé par H. NEUENDORF (1897) pour la préparation du *peroxyde de sodium* se compose d'un système de caisses métalliques plates, qui sont disposées de façon à être entourées par les gaz d'un foyer et maintenues à une température de 400° environ. Les chambres K (fig. 461 et 462), qui sont closes extérieurement au moyen de portes T, dont la fermeture est rendue

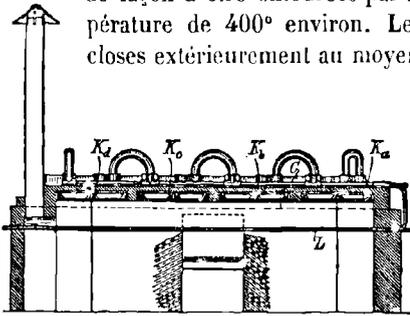


Fig. 461. — Appareil de Neuendorf pour la préparation du peroxyde de sodium; vue latérale.

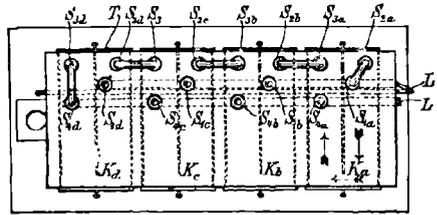


Fig. 462. — Appareil de Neuendorf pour la préparation du peroxyde de sodium; vue supérieure.

hermétique au moyen d'amiante, contiennent les caisses C, servant à recevoir le sodium. Les chambres sont munies d'ajutages S pour l'entrée et la sortie de l'air et au moyen de tubes recourbés elles peuvent à volonté être réunies entre elles et avec les conduites centrales d'air adductrice L et abductrice L₁. Les choses sont disposées de façon que l'air de la conduite L pénètre par les ajutages S_{1a} et S_{2a} dans la chambre K_a, de cette dernière par S_{2a} et S_{1b} dans la chambre K_b, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'enfin il sorte du four par S_{1d} et la conduite abductrice L₁. En outre, chacune des chambres peut dans l'échange cyclique devenir la première dans le mouvement circulaire. A chaque fois, la chambre précédente est alors celle de laquelle a lieu la sortie de l'air. Les chambres sont partagées par des cloisons suivant leur longueur, de sorte que le courant d'air doit suivre la direction indiquée par des flèches, comme en K_a. Dès que le four a atteint une température suffisante, toutes les caisses, chargées de *sodium*, sont introduites dans les chambres et les portes fermées hermétiquement. On s'arrange de manière que l'air pénètre dans la chambre K_a, traverse toutes les chambres jusqu'à K_d et sorte de la chambre K_d. Au bout d'un certain temps, la chambre K_a est ouverte, puis vidée et chargée à nouveau et alors on fait en sorte que maintenant l'air entre par K_b, traverse successivement K_c, K_d et K_a et sorte par cette dernière. Aux mêmes intervalles, les autres chambres sont maintenant chargées et vidées, de façon qu'à chaque fois la chambre chargée la dernière reçoive le courant d'air sortant et la chambre qui doit être vidée immédia-

tement après le courant d'air entrant. Il est convenable de chauffer préalablement à 350-400° l'air entrant dans les chambres et en outre de le dessécher et de le dépouiller d'acide carbonique.

BICARBONATE DE SODIUM

Préparation du bicarbonate de sodium. — Le *bicarbonate de sodium*, NaHCO_3 , se prépare en faisant passer un courant de gaz acide carbonique lavé à travers une dissolution de carbonate de sodium. Si la dissolution est concentrée, le bicarbonate se sépare sous forme d'une poudre cristalline; si elle est étendue, on obtient de gros cristaux. Cependant, comme le gaz acide carbonique n'est absorbé que lentement par la dissolution, il est préférable de faire agir l'acide carbonique sur du carbonate de sodium cristallisé ou en partie effleuri. On prend un mélange intime de une partie de carbonate de sodium cristallisé et de quatre parties du sel effleuri, ou bien encore un mélange des deux sels à poids égaux, et on produit la saturation de

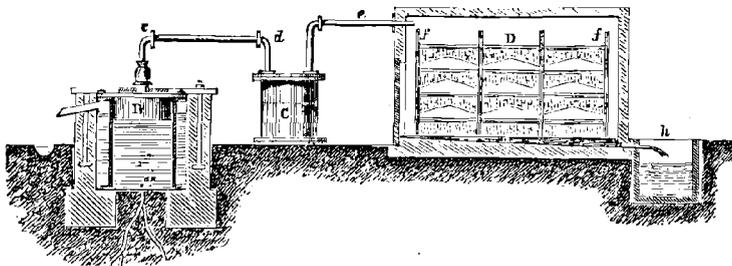


Fig. 463. — Appareil pour la préparation du bicarbonate de sodium.

ce mélange au moyen d'acide carbonique de fermentation ou de four à chaux. Dans les localités où de l'acide carbonique se dégage de la terre, la préparation de ce sel est beaucoup simplifiée. [On peut aussi préparer le bicarbonate de sodium avec l'acide carbonique qui se dégage des eaux minérales, et dans ce but on entoure une des sources d'une sorte de puits en maçonnerie, dans lequel on introduit une cloche en fonte B (fig. 463). L'acide carbonique s'accumule dans le haut de la cloche, passe par le tube *cd* et se dirige vers un laveur C, où il traverse une couche d'eau; de là, un tuyau *e* conduit le gaz dans une chambre D, où se trouvent des toiles claires tendues sur des châssis *f* et chargées de carbonate de sodium. L'eau de ce dernier, qui est mise en liberté par la réaction, dissout une partie du monocarbonate et se rassemble dans le réservoir *h*. Cette dissolution sert dans les opérations ultérieures pour humecter les cristaux qui doivent être traités.] Le bicarbonate provenant du procédé à l'ammoniaque (p. 663) est généralement ammoniacal.

H. GASKELL et HURTER transforment en bicarbonate le carbonate de sodium neutre anhydre par traitement simultané au moyen de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique.

Propriétés et usages du bicarbonate de sodium. — Le bicarbonate de sodium cristallise en tables monoclines, il a une réaction faiblement alcaline et perd de

l'acide carbonique dès la température de 70°, ainsi que lorsqu'on fait bouillir ses dissolutions, et il passe à l'état de monocarbonate. Dans l'air sec, il se transforme peu à peu en sesquicarbonate. 100 parties d'eau dissolvent, à 0°, 6 parties de bicarbonate de sodium et, à 15°, 8, 85 parties.

On emploie le bicarbonate de sodium pour dégager de l'acide carbonique en vue de la préparation de boissons gazeuses, pour la préparation du pain sans fermentation (avec de l'acide chlorhydrique ou du phosphate acide de calcium), pour précipiter l'alumine de la dissolution d'aluminate de sodium (dans l'industrie de la cryolithe et de la bauxite), etc.

INDUSTRIE DU CHLORE

ACIDE CHLORHYDRIQUE

Préparation de l'acide chlorhydrique. — La majeure partie de l'acide chlorhydrique est obtenue par décomposition du chlorure de sodium au moyen de l'acide sulfurique (voy. p. 635), et une quantité relativement peu importante provient de la préparation de la potasse avec le chlorure de potassium d'après le procédé **LEBLANC**, ainsi que de la décomposition du chlorure de magnésium (voy. p. 700).

Les vapeurs qui se dégagent dans ces différentes opérations sont dissoutes dans l'eau, et cela a lieu d'autant plus facilement et complètement que les vapeurs renferment moins de gaz de combustion, etc., et que la température de l'eau est plus basse. 1 gr. d'eau dissout (à la pression de 760 mm.) :

A la température de	HCl	A la température de	HCl
0°	0,825 gr.	24°	0,700 gr.
4	0,804	28	0,682
8	0,783	32	0,665
12	0,762	36	0,649
16	0,742	40	0,633
20	0,721	44	0,618

On fait ordinairement passer les vapeurs d'acide chlorhydrique à travers un grand nombre de touries en sens contraire de celui de l'eau, de façon que la solution presque saturée arrive au contact des gaz les plus concentrés. Il est convenable, suivant l'indication de **PÛTZER** (1897), que le tube de communication donnant passage au liquide soit placé dans une position inclinée, comme le montre la figure 464. Les tubulures supérieures sont réunies au moyen de tubes d'argile recourbés. **CELLARIUS** (1899) recommande une forme de vases à absorption basse et allongée, avec fond voûté *a* (fig. 465). Le gaz pénètre dans l'appareil à absorption et en sort par les tubulures *d* et est conduit d'un appareil

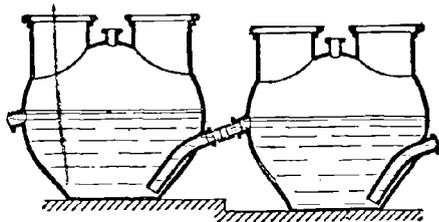


Fig. 464. — Touries de Pützzer pour l'absorption des vapeurs d'acide chlorhydrique.

dans l'autre par les tubes ondulés *e* et les tubes recourbés *f*. Les ondulations de la paroi des tubes *e* ont pour but d'offrir au gaz passant d'un appareil dans l'autre une grande surface de réfrigération. Afin d'occuper moins d'espace, on emploie aussi fréquemment des tours seules ou placées à l'extrémité d'une série de touries et dont

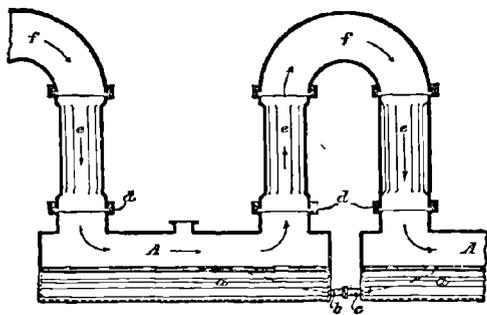


Fig. 465. — Appareil de Cellarius pour l'absorption des vapeurs d'acide chlorhydrique.

le garnissage (briques ou coke) est arrosé avec de l'eau. Les tours à tablettes (voy. p. 549) se sont aussi montrées tout à fait convenables pour cela.

On peut préparer facilement de l'acide chlorhydrique exempt d'arsenic en distillant l'acide impur avec du protochlorure de fer; l'arsenic passe alors, et d'autant plus facilement que l'acide est plus concentré, dans les premières portions qui distillent. On mélange un acide à 30-40

p. 100 avec un peu de protochlorure de fer, on rejette les 30 p. 100 qui passent en premier lieu et on recueille à part les 60 p. 100 qui passent ensuite et qui sont purs. De cette façon, on obtient un acide à 20-30 p. 100. On a en outre recommandé de laver le gaz chlorhydrique avec de l'eau bouillante.

Appareils pour élever l'acide chlorhydrique (ou d'autres acides). — Pour élever l'acide chlorhydrique (ainsi que les acides azotique et sulfurique) à des hauteurs modérées, on se sert de pompes à membrane, de pompes en terre cuite, d'émulseurs, de pulsomètres, etc.

Pulsomètre de Laurent. — L'appareil ou pulsomètre de LAURENT se compose pour l'acide sulfurique d'un réservoir en fonte et de tubes en plomb, pour l'acide chlorhydrique et l'acide azotique d'un vase et de tubes en terre. Les formes représentées par les figures 466 et 467 conviennent particulièrement pour les appareils en fonte. Dans le premier cas (fig. 466), on obtient une fermeture hermétique du vase *b* par le couvercle *a* à l'aide d'un anneau en plomb, et dans le second au moyen de caoutchouc. *c* est le trou d'homme (qui avec le vase en terre peut être supprimé), dont le couvercle est traversé par le tube ascendant *d* et le tube à air comprimé *e*. Le tube *d* communique latéralement avec le siphon *f*, qui assure le fonctionnement de l'appareil. Le tube d'alimentation *g* est en communication avec le réservoir à acide *h*; ce dernier doit être établi à une hauteur assez grande pour que, le pulsomètre étant entièrement plein et le réservoir *h* presque vide, une colonne liquide d'une hauteur un peu plus grande que la longue branche du siphon *f* pèse encore sur le pulsomètre. Le clapet *i*, qui peut aussi être remplacé par une soupape à boulet ou (notamment avec l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique) par un tube en caoutchouc avec fente (soupape de Bunsen) adapté à l'extrémité inférieure de *g*, empêche le retour de l'acide vers *h*, pendant qu'il s'élève en *d*. Le tube *d* doit être établi de façon qu'il puisse être retiré avec le siphon *f* pour visiter ce dernier.

L'appareil fonctionne de la manière suivante : le liquide s'écoule du réservoir *h* par *g* dans le vase *b*; en même temps, l'air comprimé refoulé sans interruption par

e, à l'aide de la pompe à air, se dégage par *f* et *d*. Dès que le vase *b* s'est rempli jusqu'à l'orifice supérieur de *f*, l'air ne peut plus sortir, et par suite il se produit déjà un peu de pression. Malgré cela, par suite du moment d'inertie, l'acide continue à monter un peu plus haut, il arrive jusqu'au point le plus élevé du siphon (en *k*) et provoque l'écoulement de ce dernier, après quoi le niveau du liquide dans tous les tubes s'établit immédiatement à la hauteur de l'orifice d'écoulement de *f*, c'est-à-dire à la hauteur *m*. Comme maintenant l'air ne peut plus se dégager, la pression s'accroît peu à peu et le liquide monte dans le tube *d*, tandis qu'il baisse dans le vase *b*. Comme la pression sur la surface du liquide de *b* doit être la même dans tous les points et comme chaque point a aussi à supporter la contre-pression de la colonne

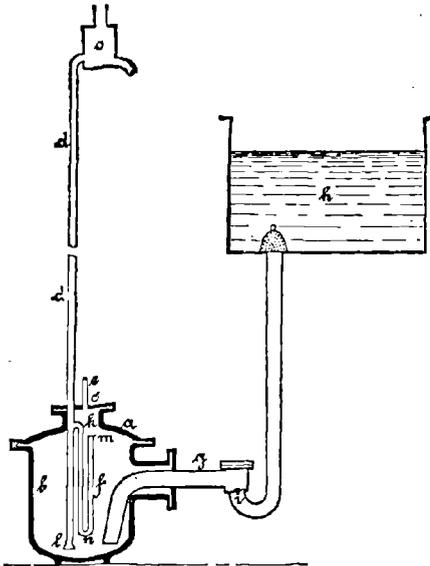


Fig. 466.

Pulsomètres de Laurent pour élever les acides.

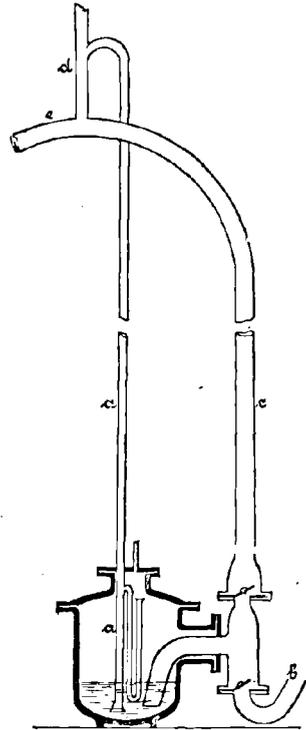


Fig. 467.

liquide de *d*, l'acide à l'intérieur de la branche extérieure du siphon *f* doit descendre exactement comme dans le vase *b* (nous verrons plus loin comment cela peut être exactement obtenu) et le niveau s'établit finalement dans les deux en *u*. Maintenant, comme la hauteur de la colonne à l'extrémité inférieure *l* du tube *d* jusqu'à un orifice d'écoulement supérieur *o*, est toujours un peu plus grande que celle du point le plus bas du siphon *n* à l'orifice d'écoulement *o*, l'air refoulera l'acide de *n* vers *o*, la pression à l'intérieur de *b* cessera, et ce vase pourra de nouveau se remplir du liquide de *h* par *i* et *g*. Même si par hasard un peu d'acide avait reflué en même temps de *d* dans le siphon *f* et avait rempli ce dernier, la pression ainsi produite n'empêcherait pas cependant le remplissage de *b* par *h*, parce que, comme on l'a dit, on a établi le réservoir *h* pour que le liquide qui s'en écoule produise toujours une pression suffisante.

Si pendant l'élévation de l'acide l'écoulement de *o*, par suite du frottement en *d*, ne correspondait pas exactement au volume de l'air entrant par *e*, il se produirait naturellement une pression plus forte à la surface du liquide de *b*, et finalement l'acide peut être refoulé dans le siphon jusqu'au point *n*, avant que le niveau extérieur en *b* se soit abaissé jusqu'à ce point; alors, l'air s'élèvera continuellement en bulles par *n* en *d* et *o*, en maintenant en suspension la couche de liquide correspondante. Mais on peut facilement entendre de l'extérieur ce qui se passe, c'est-à-dire le bruissement qui se produit en mettant son oreille en *d*, et on peut alors remédier à cet inconvénient en fermant d'abord un peu le robinet d'aération et plus tard en établissant un réglage permanent, qui fasse que la pression dans le pulsomètre ne s'élève jamais plus que quelques centimètres au-dessus de celle qui est nécessaire pour l'élévation du liquide dans le tube *d*. Dans le tube à air comprimé *e*, qui a un diamètre de 5 à 6 mm., on intercale, entre le robinet qu'il porte supérieurement (non indiqué dans la figure) et l'orifice de *e* dans le couvercle *c*, un joint à brides, dans lequel on place une rondelle de cuivre, percée d'un trou de 1 mm. environ de diamètre. Si l'on trouve en ouvrant le robinet que ce trou est encore trop large, c'est-à-dire que l'air se dissémine en bulles dans le tube *d*, au lieu d'élever l'acide, on rétrécit le trou de la rondelle de cuivre autant que cela est nécessaire, et alors il suffit à chaque fois d'ouvrir entièrement le robinet, dès que l'on veut faire fonctionner l'appareil. Il peut alors travailler pendant des années sans qu'il se produise une perturbation, tant que des corps étrangers ne viennent pas à s'introduire dans la soupape *i*.

Comme pendant le remplissage de *b* on perd naturellement de l'air comprimé, il vaut mieux placer le réservoir *h* aussi haut que possible, à 1,50 m. au moins au-dessus du pulsomètre, et prendre très large le tube d'alimentation *g*. Il est indispensable que l'air comprimé soit maintenu sous une tension uniforme, que par conséquent le compresseur soit en communication avec une chambre à air ou autre régulateur, de façon que l'aiguille du manomètre ne bouge pas. L'ouverture du disque régulateur perforé doit être ménagée de façon qu'elle corresponde à la pression la plus élevée qui puisse se produire dans l'appareil.

Pour élever l'acide à une hauteur plus grande que le permet la pression de la pompe à air, par exemple, à 30-35 m. de hauteur avec de l'air à 4 atmosphères, on peut établir un second pulsomètre à une hauteur moyenne et les régler tous les deux de façon qu'ils fonctionnent exactement ensemble. Il importe surtout que la soupape *i* fonctionne régulièrement et qu'à l'aide d'un couvercle de nettoyage mobile on puisse toujours la remettre facilement en état, puisque cette soupape est la seule partie mobile de l'appareil; avec l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique des chambres, elle peut être en caoutchouc, avec l'acide sulfurique à 60° B. et au-dessus elle doit être en plomb et faite avec beaucoup de soin, parce que si elle ne produit pas une herméticité complète, le rendement du pulsomètre s'abaisse naturellement beaucoup.

Cet appareil offre le précieux avantage qu'une fois bien exactement réglé il n'a besoin d'aucune surveillance et il peut même fonctionner sans interruption le jour et la nuit; en fermant ou ouvrant un robinet, on l'arrête ou on le met en train instantanément. Il est beaucoup moins coûteux à établir que le monte-jus ordinaire.

La figure 466 représente un pulsomètre de 50 litres de capacité totale et de

Poids spécifiques de l'acide chlorhydrique aux différents degrés de concentration, d'après LUNGE.

POIDS SPÉCIFIQUE à 15° A 15° (VIDE)	DEGRÉS BAUMÉ	100 PARTIES EN POIDS D'ACIDE CHIMIQUEMENT PUR CONTIENNENT		L LITRE CONTIENT GR. HCl
		P. 100 HCl.	P. 100 acide à 20°.	
1,000	0,0	0,16	0,49	16
1,005	0,7	1,15	3,58	12
1,010	1,4	2,14	6,66	22
1,015	2,1	3,12	9,71	32
1,020	2,7	4,13	12,86	42
1,025	3,4	5,15	16,04	53
1,030	4,1	6,15	19,16	64
1,035	4,7	7,15	22,27	74
1,040	5,4	8,16	25,42	85
1,045	6,0	9,16	28,53	96
1,050	6,7	10,17	31,68	107
1,055	7,4	11,18	34,82	118
1,060	8,0	12,19	37,97	129
1,065	8,7	13,19	41,09	141
1,070	9,4	14,17	44,14	152
1,075	10,0	15,16	47,22	163
1,080	10,6	16,15	50,31	174
1,085	11,2	17,13	53,36	186
1,090	11,9	18,11	56,41	197
1,095	12,4	19,06	59,37	209
1,100	13,0	20,01	62,33	220
1,105	13,6	20,97	65,32	232
1,110	14,2	21,92	68,28	243
1,115	14,9	22,86	71,21	255
1,120	15,4	23,82	74,20	267
1,125	16,0	24,78	77,19	278
1,130	16,5	25,75	80,21	291
1,135	17,1	26,70	83,18	303
1,140	17,7	27,66	86,17	315
1,1425	18,0	28,14	87,66	322
1,145	18,3	28,61	89,13	328
1,150	18,8	29,57	92,11	340
1,152	19,0	29,95	93,30	345
1,155	19,3	30,55	95,17	353
1,160	19,8	31,52	98,19	366
1,163	20,0	32,10	100,00	373
1,165	20,3	32,49	101,21	379
1,170	20,9	33,46	104,24	392
1,171	21,0	33,65	104,82	394
1,175	21,4	34,42	107,22	404
1,180	22,0	35,39	110,24	418
1,185	22,5	36,31	113,11	430
1,190	23,0	37,23	115,98	443
1,195	23,5	38,16	118,87	456
1,200	24,0	39,11	121,84	469

40 litres de capacité utile ; le tube ascendant *d* doit avoir 35 mm. de diamètre. L'air en pénétrant par le siphon soulèvera alors et refoulera la colonne liquide tout entière, tandis qu'avec un tube plus large une partie de l'acide refluerait et de l'air monterait en même temps. L'appareil peut donner 20 coups par heure et élever en vingt-quatre heures 25 à 30 m³ d'acide. L'appareil représenté par la figure 467 fonctionne avec une plus grande vitesse ; il a un tube intérieur ascendant *a* de 25 à 35 mm. de diamètre et un tube extérieur d'alimentation *b* avec soupape beaucoup plus large et sur lequel est établi un large tube à air comprimé *c*, également muni d'une soupape ; ce dernier communique avec le tube *a* près de son orifice supérieur, comme le montre la figure, et naturellement reste toujours plein. L'écoulement a alors lieu sous la pression de la colonne *d e* et, avec un grand diamètre du tube *c*, il peut fournir un rendement extraordinairement grand.

Propriétés et usages de l'acide chlorhydrique. — L'acide chlorhydrique constitue un liquide incolore, mais l'acide ordinaire est toujours coloré en jaunâtre par du perchlorure de fer ou des matières organiques ; il a une odeur piquante. A 20°, l'eau peut absorber 475 fois son volume de gaz acide chlorhydrique ; le liquide saturé contient 42,85 p. 100 de gaz acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique est surtout employé pour la préparation du chlore, du chlorate de potassium et d'autres composés du chlore (par exemple, hydrate de chloral, chloroforme, chlorure de benzyle, chlorure de méthyle, etc.) ; il sert en outre pour la fabrication du sel ammoniac, du chlorure d'antimoine, pour la préparation de l'acide carbonique destiné à la fabrication des eaux minérales, dans la fabrication des matières colorantes, etc.

CHLORE, CHLORURE DE CHAUX ET CHLORATES

On prépare le chlore en grand à l'aide des méthodes suivantes :

Préparation du chlore avec le peroxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique. — On chauffe le peroxyde de manganèse avec de l'acide chlorhydrique :



L'opération est ordinairement effectuée dans des caisses rectangulaires en pierre inaltérable (pierre du Yorkshire, grès des Vosges ou Rive-de-Gier, lave de Volvic), composées de plusieurs plaques réunies entre elles, mastiquées et maintenues par des tiges de fer et des boulons. [La figure 468 représente la section longitudinale d'une caisse B de ce genre. A quelques centimètres au-dessus du fond de la caisse se trouve une grille inclinée A, formée de barreaux en grès, sur laquelle on place le peroxyde de manganèse. Dans le couvercle de la caisse sont pratiquées plusieurs ouvertures : par C on introduit le manganèse et on nettoie l'appareil ; par D on verse l'acide chlorhydrique ; en E est adapté un tuyau en plomb pour le dégagement du chlore et en F est ajusté un prisme en grès, percé suivant sa longueur et en bas transversalement, qui reçoit supérieurement un tube *a* pour l'introduction de la vapeur de chauffage. L'orifice *b*, fermé au moyen d'un tampon de bois pendant que l'appareil est en marche, sert pour faire écouler le résidu après chaque opération. Pour mettre l'appareil en activité, on étend sur la grille, aussi uniformément que

possible, une charge de 500 à 600 kg. de manganèse en morceaux, on ferme l'ouverture C et l'on verse de l'acide chlorhydrique par D, que l'on bouche immédiatement. Le dégagement du chlore a lieu aussitôt et dès qu'il commence à se ralentir, on fait arriver par le tuyau *a* un courant de vapeur, de façon à élever graduellement

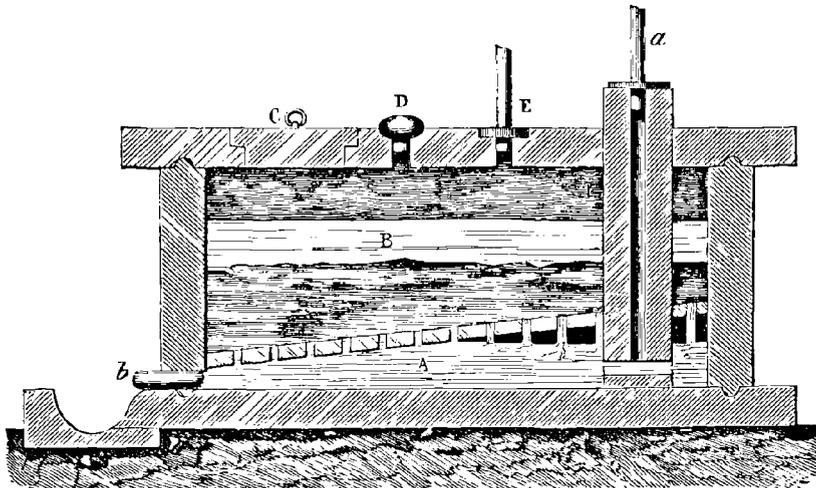
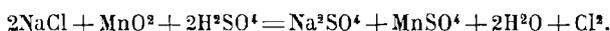


Fig. 468. — Appareil en pierre pour la préparation du chlore avec le peroxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique.

la température du mélange à 90°. Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz chlore, on supprime l'entrée de la vapeur, on vide l'appareil en enlevant le tampon de l'orifice *b* et l'on recommence une nouvelle opération.

Préparation du chlore avec le peroxyde de manganèse, le sel marin et l'acide sulfurique. — Dans ce cas, l'appareil doit être chauffé plus fortement. La réaction a lieu d'après l'équation suivante :



L'opération est pratiquée dans une chaudière A en fonte épaisse (fig. 469), dont le tuyau de décharge D est fermé avec un tampon d'argile et un bouchon en bois ; sur cette chaudière est fixé au moyen de vis un cylindre en plomb B, dont le couvercle C porte le tube abducteur. Le chlore se dégage dans la partie A, dont la fonte n'est que très lentement attaquée tant qu'il y a un excès de peroxyde de manganèse. Lorsque la chaudière est corrodée, on peut très rapidement et à peu de frais la remplacer par une neuve. Le cylindre en plomb B est beaucoup plus épais dans la partie inférieure où le plomb est surtout attaqué. La partie supérieure, qui n'est plus en contact avec le liquide, se recouvre promptement d'une épaisse couche de chlorure de plomb et alors n'est plus que peu attaquée. Les résidus sont évacués par D, et à chaque fois le vase est bien lavé avec de l'eau.

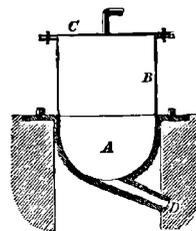


Fig. 469. — Appareil en fonte pour la préparation du chlore avec le sel marin, l'acide sulfurique et le peroxyde de manganèse.

Régénération du peroxyde de manganèse. — Le traitement de ces résidus, en vue de la régénération du peroxyde de manganèse, est généralement effectué d'après le procédé imaginé par W. WELDON, en 1868.

Ce procédé consiste à ajouter aux résidus (qui, après que l'on en a précipité par le carbonate de calcium l'oxyde de fer, l'alumine et l'acide sulfurique, se composent essentiellement de protochlorure de manganèse) deux molécules d'hydrate de chaux pour une molécule de protochlorure de manganèse et à injecter ensuite de l'air atmosphérique dans le mélange, consistant en protoxyde de manganèse, hydrate de chaux et chlorure de calcium; pendant l'injection de l'air, la masse est chauffée à 50-70° au moyen d'un courant de vapeur. L'hydrate du protoxyde est ainsi rapidement oxydé, jusqu'à ce qu'il se forme du manganite de calcium CaMnO^3 ou du bimanganite de calcium $\text{Ca}(\text{OH}^2)\text{2MnO}^2$. Lorsque le peroxyde s'est déposé, on décante la plus grande partie de la solution de chlorure de calcium qui surnage, et le précipité est alors prêt à être traité par l'acide chlorhydrique pour en dégager du chlore. La solution de chlorure de calcium est évaporée et peut alors être employée comme solution concentrée (par exemple pour les machines à glace) ou comme chlorure de calcium solide; on peut aussi calciner le résidu avec du spath pesant et du charbon, afin de préparer du chlorure de baryum.

Les expériences effectuées par G. LUNGE (1892) sur la solubilité de la chaux dans les solutions de chlorure de calcium de teneurs différentes, aux températures comprises entre 20 et 60°, ont donné les résultats suivants (indiqués en grammes de CaO pour 100 cm^3 de solution de chlorure de calcium) :

TEMPÉRATURE :	20°	40°	60°	80°	1000°
Eau.....	0,1374	0,1162	0,1026	0,0845	0,0664
Sol. de CaCl^2 à 5 p. 100.....	0,1370	0,1160	0,1020	0,0936	0,0906
— — 10 —	0,1661	0,1419	0,1313	0,1328	0,1389
— — 20 —	0,1857*	0,2249	0,2204	0,2295	0,2325
— — 30 —	0,1630*	0,3684*	0,3664	0,4112	0,4922

Dans les cas désignés par *, il s'était produit un précipité d'oxychlorure de calcium, qui enlevait un peu de chlorure de calcium à la solution.

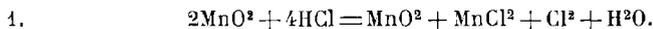
Ces expériences ont montré qu'au début de l'oxydation la formation du manganite de calcium marche d'autant plus lentement qu'il y a plus de chlorure de calcium, de sorte que l'oxydation avec 1 molécule de CaCl^2 marche presque trois fois plus rapidement qu'avec 6 molécules; mais cette proportion se modifie à mesure que se prolonge l'insufflation de l'air, de façon qu'au bout de six heures d'insufflation on est déjà presque arrivé à l'équilibre et au bout de dix heures le degré d'oxydation s'élève d'une façon tout à fait régulière avec la quantité du chlorure de calcium présent. Avec 1 molécule de CaCl^2 , on ne trouve que 77,25 p. 100 de MnO^2 . Le degré d'oxydation croît assez rapidement jusqu'à ce que l'addition du chlorure de calcium s'élève à 3 molécules, moment auquel il est égal à 83,3 p. 100; il augmente encore lentement jusqu'à 83,5 p. 100. Dans la grande pratique, on va même, lors de la première insufflation, rarement beaucoup au-dessus de 79 à 80 p. 100 MnO^2 .

et cela avec les petits appareils en trois heures environ, avec les grands et des pompes à air très énergiques en deux heures environ. Il résulte de là qu'une addition de 3 molécules de chlorure de calcium par atome de manganèse est la proportion la plus convenable pour l'oxydation. Au-dessous de 3 molécules de CaCl^2 , l'oxydation marche beaucoup plus lentement; ajouter plus de 3 molécules serait naturellement plus compliqué et avec une insufflation de durée moyenne (en petit sept à huit heures) cela ne procure aucun avantage appréciable, et même avec une insufflation plus longue on aurait encore probablement un bénéfice trop peu important. En tout cas, l'opération donne toujours des résultats d'autant plus favorables qu'il y a plus de chlorure de calcium.

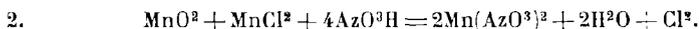
Le chlorure de calcium dissout une partie du $\text{Mn}(\text{OH}^2)$ en suspension, et alors ce dernier agit défavorablement sur l'oxydation par l'oxygène de l'air de $\text{Mn}(\text{OH}^2)$ non dissous. Plus il y a de CaCl^2 , plus il se dissout de $\text{Mn}(\text{OH}^2)$ et plus il ralentit le processus. Cependant, comme l'oxydation n'est que ralentie, mais non empêchée, il se forme peu à peu des quantités de plus en plus grandes de MnO^2 (ou plutôt de CaMnO^3), qui est dissous également en partie dans la solution de chlorure de calcium et donne un liquide brun, dans lequel l'oxydation se fait plus rapidement. Alors, au bout d'un certain temps, l'action de la solution MnO qui ralentit l'oxydation est remplacée par celle de la solution MnO^2 , qui au contraire l'accélère, et plus tard l'action de cette dernière solution devient même prédominante. Mais maintenant on remarque aussi que la quantité du bioxyde de manganèse entrant en dissolution augmente avec celle du chlorure de calcium dissous et par suite dans les périodes subséquentes l'accélération de l'oxydation doit aussi croître avec la quantité du chlorure de calcium présent.

D'après les indications plus récentes de W. WELDON (1884), les lessives de protochlorure de manganèse sont évaporées et, après avoir été pulvérisées seules ou avec du chlorure de calcium et du chlorure de magnésium solides, ainsi qu'avec le manganite de magnésium ou de manganèse obtenus dans les opérations précédentes, elles sont traitées dans une cornue cylindrique, qui est chauffée et disposée de façon que la poudre puisse être introduite régulièrement et automatiquement à une extrémité et qu'à l'autre extrémité le produit solide de la réaction puisse être évacué de la même manière. Le procédé ne semble pas avoir été l'objet d'un accueil favorable.

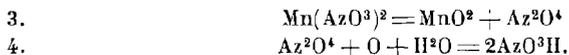
D'après le procédé proposé par J. ASLBERGE (1889 et 1890), on fait agir l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse, de façon que la moitié de MnO^2 reste inaltérée :



Maintenant, on ajoute de l'acide azotique et on chauffe à 105° tout au plus (dans la pratique on ne semble pas aller au delà de 50 à 60°); alors, la deuxième moitié du chlore se dégage, tandis que tout le manganèse est transformé en azotate :



On chauffe ensuite le résidu à une température ne s'élevant pas tout à fait jusqu'au rouge sombre; le bioxyde de manganèse est ainsi régénéré, tandis que des oxydes de l'azote se dégagent et sont retransformés en acide azotique au moyen d'air et d'eau.



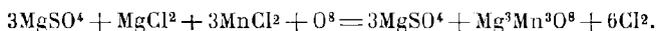
SCHLÖSING (1862) avait déjà proposé de traiter immédiatement le bioxyde de manganèse par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique, d'expulser le chlore en chauffant doucement, d'évaporer à sec la solution restante d'azotate de manganèse et, par un chauffage plus intense, de régénérer comme précédemment le bioxyde de manganèse et l'acide azotique. Au lieu des équations 1 et 2, on aurait par conséquent la simple équation suivante :



D'après R. DE WILDE et REYCHLER (1891), on chauffe au rouge au contact de l'air le mélange presque anhydre obtenu par fusion d'équivalents égaux de sulfate de magnésium, de chlorure de magnésium et de protochlorure de manganèse cristallisés; il se dégage de l'acide chlorhydrique et du chlore. Si l'on chauffe à 425° le résidu, $\text{Mg}^3\text{Mn}^3\text{O}^8$, et si l'on fait passer par-dessus un courant de gaz chlorhydrique, il se produit du chlore et de la vapeur d'eau.



On obtient sous forme de chlore libre 1/4 de la quantité du chlore contenu dans l'acide chlorhydrique employé. Vers la fin de la réaction, la teneur en chlore du courant gazeux diminue, l'acide chlorhydrique restant inaltéré. Le résidu contient sous forme de chlorure de magnésium et de protochlorure de manganèse anhydres les 3/4 de l'acide chlorhydrique entré en réaction. Si on chauffe cette masse à 525° environ et si en même temps on fait passer par-dessus un courant d'air sec, on obtient un courant de gaz chlore, d'après l'équation :



On régénère ainsi la masse, qui, traitée par l'acide chlorhydrique, dégage à 425° un courant de gaz chlore faible, mais devenant tout à fait intense à 525°, après oxydation subséquente.

D'après LUNCE (1898), ce procédé est peu convenable pour un travail continu.

Préparation du chlore sans peroxyde de manganèse par le procédé Deacon. — Ce procédé de préparation du chlore sans peroxyde de manganèse est actuellement le plus important; il consiste à oxyder les vapeurs d'acide chlorhydrique par l'oxygène atmosphérique : $2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}^2\text{O} + \text{Cl}_2$.

DEACON et HURTER ont trouvé que la décomposition entre l'acide chlorhydrique et l'oxygène s'effectue à une température beaucoup plus basse, lorsque, au lieu de faire passer le mélange gazeux simplement à travers des tubes chauffés au rouge, ou sur des substances poreuses, on le dirige sur des sels de cuivre, de plomb (le sulfate de plomb excepté) ou des combinaisons manganiques. Les combinaisons de cuivre se sont montrées les plus actives; si, sur des substances poreuses humectées avec une solution de sulfate de cuivre et chauffées à 370 ou 400°, on dirige un mélange d'acide chlorhydrique avec de l'air atmosphérique en excès, tout l'acide chlorhydrique se transforme en chlore et en eau. Dans cette réaction, qui com-

mence dès 260°, le sulfate de cuivre demeure complètement inaltéré, si toutefois on n'élève pas la température trop haut. Ce n'est que vers 425° qu'on observe la formation et la volatilisation de chlorure de cuivre. La résistance aussi bien que l'activité du sulfate de cuivre dans cette réaction peuvent être augmentées, si l'on y ajoute certains sels inactifs par eux-mêmes en présence du mélange gazeux, par exemple du sulfate de potassium ou de sodium. De nombreuses expériences ont fait connaître les conditions dans lesquelles s'opère la décomposition entre l'air et l'acide chlorhydrique, en présence du sulfate de cuivre :

1° La quantité de l'acide chlorhydrique décomposé par une molécule de sulfate de cuivre dans des mélanges de même composition, à la même température, dépend de la vitesse avec laquelle les molécules gazeuses traversent la sphère d'activité du sulfate de cuivre ;

2° Avec des tubes longs de même section, l'action est la même à toutes les vitesses du courant gazeux ;

3° Dans des tubes longs de différents diamètres, l'action est la même lorsque les vitesses des gaz sont en raison inverse du carré du diamètre des tubes ;

4° Avec des masses poreuses, l'action est proportionnelle à la vitesse ;

5° Toutes choses égales, d'ailleurs, la quantité de l'acide chlorhydrique décomposé varie avec la racine carrée du nombre qui représente le rapport de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique ;

6° A de très hautes températures, il se forme bien un peu de chlorure de cuivre, mais dont la quantité n'est pas en rapport avec celle du chlore formé ;

7° L'action du sel de cuivre s'étend aussi aux molécules qui n'étaient pas en contact avec le sel ; la décomposition de l'acide chlorhydrique se produit donc dans des conditions telles qu'un contact matériel ne puisse avoir lieu entre le sel de cuivre et l'acide chlorhydrique d'une part et d'autre par l'air.

D'après les expériences de G. LUNCE (1897), le degré de décomposition diminue assez régulièrement avec l'augmentation de la teneur de l'air en HCl ; de 79 p. 100 de la théorie avec 6,6 p. 100 HCl, il descend à 48 p. 100 avec 42 p. 100 HCl. Dans une expérience avec 51 p. 100 HCl, c'est-à-dire avec une proportion de ce gaz un peu supérieure à la quantité oxydable par l'oxygène présent, on a obtenu seulement 45 p. 100 du chlore théorique. Si l'on compare les résultats avec ceux qui ont été obtenus avec de l'oxygène pur, on constate que la décomposition, la teneur pour cent du gaz en HCl étant la même, est un peu moins favorable lorsque le résidu gazeux se compose d'air que lorsqu'il est formé d'oxygène pur. Des expériences sur l'influence de la température ont été effectuées à partir de 430° de 10 en 10°, puis de 20 en 20° jusqu'à 550°. Le mélange gazeux contenant environ 25 p. 100 d'acide chlorhydrique a été employé tantôt sec, tantôt humecté à 35°. Avec le gaz sec, la décomposition augmente lentement jusqu'à 450°, elle se tient à peu près au même niveau jusqu'à 490° et diminue lentement jusqu'à 530°. Avec le gaz humide, la décomposition augmente beaucoup de 430 à 440° ; elle croit encore un peu à 450°, puis elle reste à peu près constante et parallèle à la décomposition du gaz sec, dont elle ne diffère plus que de quelques centièmes ; à une plus haute température, il y a également une diminution lente. Il semble qu'on doit chercher à atteindre une température voisine de 450-460° ; on ne court pas alors facilement le risque de la voir tomber au-dessous de 440°, ce qui serait l'indice d'un mauvais travail. Jusqu'à

460°, la volatilisation du sel de cuivre n'est pas notablement plus grande qu'à 450° environ. Mais au delà de 460°, on accroîtrait les inconvénients résultant de l'entraînement du cuivre sans bénéfice d'une meilleure décomposition de l'acide chlorhydrique.

Le mieux serait de travailler avec des gaz tout à fait secs; mais pratiquement cela n'est pas possible. On ne peut même pas recommander de ramener la température des gaz à la température ordinaire, ce qui appauvrirait sensiblement ces derniers par condensation d'acide chlorhydrique. Il doit suffire de refroidir les gaz à 35-40°; à cet état de saturation, le degré de décomposition n'est pas très différent de celui du

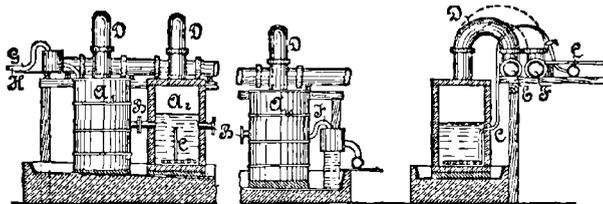


Fig. 470.

Fig. 471.

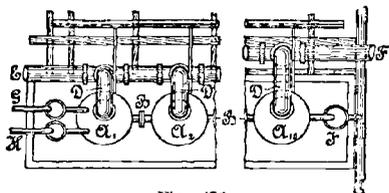


Fig. 472.

Fabrication du chlore par le procédé Deacon; appareil pour la production du gaz chlorhydrique.

mélange sec, à la condition essentielle que la substance de contact ne descende pas au-dessous de 440°. L'influence de l'humidité se fait déjà sentir très défavorablement à 430°.

Voici maintenant comment le procédé de DEACON est appliqué industriellement : l'acide chlorhydrique destiné à être décomposé est produit dans un four à sulfate avec du sel marin et de l'acide sulfurique ou bien, ce qui est pré-

férable, il est dégagé d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

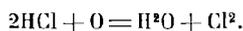
La fabrique de produits chimiques RHENANIA dégage HCl de sa solution au moyen d'acide sulfurique en se servant de l'appareil suivant, imaginé par HASENCKLEVER. Cet appareil se compose d'une série de récipients en grès A (fig. 470 à 472), communiquant entre eux au moyen des tubes B. On y fait arriver simultanément par G et H l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique dans la proportion de 100 kg. d'acide chlorhydrique à 20° B. et 550 kg. d'acide sulfurique à 60° B. Ce dernier sort à l'extrémité de l'appareil, en J, affaibli à 55° B. On le concentre à nouveau pour l'employer dans une opération suivante. Le mélange des acides est effectué à l'aide d'un courant d'air comprimé, qui est amené par la conduite L aux différents vases, comme il est indiqué en C (fig. 471), dans la proportion nécessaire à la réaction dans l'appareil suivant (le décomposeur). Les gaz sont envoyés en E ou en F, suivant leur richesse en gaz chlorhydrique; en E on recueille les gaz assez riches pour être traités, tandis qu'on renvoie en F les gaz plus dilués qui ne peuvent être employés que pour la revivification de l'acide chlorhydrique.

PÉCHINEY ET C^{ie} (1893) emploient dans le même but un récipient A (fig. 473 et 474), qui est partagé par une cloison verticale en deux compartiments inégaux, dont le plus étroit est muni de petits bassins c, c', c². Le plus grand est en communication, au moyen d'un tube C, avec la partie supérieure de la tour B. Cette der-

nière, comme la tour de Glover, est remplie de cailloux siliceux et de morceaux de briques, au-dessus desquels se trouve un bassin perforé inattaquable aux acides et qui distribue le liquide aussi uniformément que possible sur toute la surface supérieure de la masse remplissant la tour. Les acides arrivent par deux tubes séparés *a* et *b* dans le vase A et tombent dans le premier bassin *c*, puis dans le deuxième et ainsi de suite, et de cette manière s'accomplit leur mélange intime; ils passent ensuite dans le plus grand compartiment par les ouvertures O et ils coulent par C dans la tour de Glover B, qu'ils traversent de haut en bas.

Dans la pratique, on fait d'abord passer le mélange d'acide chlorhydrique et d'air à travers un réchauffeur tubulaire, afin de le chauffer à 470° environ,

puis dans le décomposeur. Ce dernier consiste en un cylindre en fonte de 4 m. environ de diamètre et de hauteur, qui est entouré d'une enveloppe en maçonnerie; entre les deux sont ménagés des carnaux. Dans ce cylindre se trouvent deux cloisons concentriques, dont l'intervalle limite par suite un espace annulaire. Mais au lieu d'être circulaires ces cloisons sont octogonales et unies par huit cloisons radiales divisant l'espace qu'elles comprennent en autant de compartiments. Ceux-ci sont remplis avec la substance de contact. Pour que la réaction puisse avoir lieu, les cloisons limitant l'espace annulaire sont en lames de persienne. Le mélange gazeux pénètre dans le décomposeur par une ouverture latérale, il traverse la couche annulaire de la substance de contact et se dégage par un tube médian, après que la majeure partie de l'acide chlorhydrique s'est décomposée, suivant l'équation :



Comme substance de contact, les fabriques anglaises et KUNHEIM ET C^{ie} emploient des fragments de briques, la RHENANIA des boules d'argile, qui sont humectées, de même que les fragments de briques, avec 2 p. 100 environ de bichlorure de cuivre. Le mélange gazeux qui se dégage est refroidi, lavé, afin d'éliminer l'acide chlorhydrique non décomposé, et il est ensuite employé pour la préparation de chlorure de chaux (RHENANIA) ou de chlorates (KUNHEIM). Le procédé est bon.

QUINCKE (1896) a proposé de mélanger de l'oxygène avec l'air, mais on ignore si cela a donné de bons résultats.

Préparation du chlore au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique. — La préparation du chlore au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique, avec ou sans le concours de l'acide sulfurique, a déjà été tentée plusieurs fois. Parmi les nombreuses méthodes proposées, nous ne mentionnerons ici que le procédé de l'Union des fabriques de produits chimiques (*Verein chemi-*

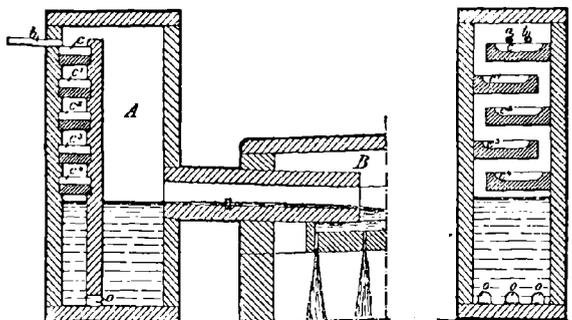


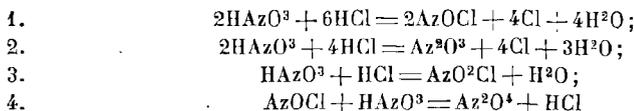
Fig. 473.

Fig. 474.

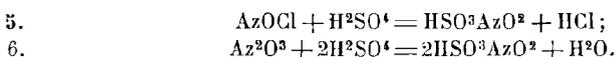
Fabrication du chlore par le procédé Deacon.

Appareil de Péchiney et C^{ie} pour la production du gaz chlorhydrique.

scher Fabriken). Ce procédé, dans lequel on emploie aussi, indépendamment des acides chlorhydrique et azotique, de l'acide sulfurique, est basé sur les réactions suivantes :



Il se produit l'une ou l'autre de ces réactions, suivant la concentration de l'acide azotique ou du mélange acide employé et de la pression, qui lors de la réaction doit être surmontée par le gaz chlorhydrique. Si cette pression est égale à zéro, il se passe la réaction quantitative exprimée par l'équation 1. Si au contraire il y a une pression à surmonter, les réactions se produisent toutes les quatre en proportions variables avec la concentration de l'acide azotique ou du mélange gazeux et la grandeur de la pression. L'absorption de l'acide azoteux par l'acide sulfurique concentré donne lieu aux réactions suivantes :



Si la réaction entre l'acide azotique et l'acide chlorhydrique a eu lieu d'après l'équation 1, il se forme de l'acide nitroso-sulfurique suivant l'équation 5. Si elle s'est produite d'après l'équation 2, l'acide nitroso-sulfurique prend naissance suivant l'équation 6. Az^2O^4 et AzO^2Cl traversent sans être absorbés ou décomposés l'acide sulfurique concentré et l'eau. Si par conséquent la réaction se passe d'après 3 et 4, ils se perd de l'acide azotique et la pureté du gaz chlore obtenu est altérée par des combinaisons de l'azote. Si l'on fait en sorte que la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'acide azotique ait lieu d'après les équations 1 et 5, on ne peut obtenir dans une paire de vases à décomposition qu'une transformation en chlore de 66 p. 100 de l'acide chlorhydrique entré en réaction. Si l'on veut atteindre une transformation de 98 p. 100, il faut pour cela quatre paires de vases à décomposition, dans lesquelles la transformation de l'acide chlorhydrique doit se répartir comme il suit :

I	II	III	IV
66 p. 100	22 p. 100	8 p. 100	2 p. 100

Si au contraire la transformation est effectuée dans des appareils dans lesquels le gaz chlorhydrique a une pression à surmonter, il ne se produit plus une réaction pure, d'après l'une des équations 1 à 4, mais les quatre réactions se produisent toutes en proportions variables suivant les circonstances. Plus dans cet appareil il se transforme d'acide chlorhydrique d'après l'équation 2, plus est abondante la transformation de plus 66 p. 100 dans une paire de vases à réaction. Si donc on veut diminuer la production nuisible de AzO^2Cl et de Az^2O^4 , il est nécessaire d'observer certaines conditions dans la construction des appareils et dans la concentration. Si dans un appareil, où la transformation a lieu d'après l'équation 1, on introduit l'acide azotique et l'acide chlorhydrique en proportions correspondantes, l'acide utilisé devrait s'écouler exempt de combinaisons de l'azote. Mais il n'en est pas

ainsi. L'acide qui s'écoule contient en dissolution de grandes quantités de combinaisons de l'azote au degré d'oxydation de l'acide azoteux.

Avec la composition que l'on donne dans ce procédé au mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, l'acide utilisé qui s'écoule peut, si l'on fait encore agir sur lui du gaz chlorhydrique, absorber de ce dernier jusqu'à 5 p. 100 de son poids. Si l'on chauffe un pareil mélange acide, le gaz chlorhydrique se dégage tumultueusement et le mélange est au bout d'un temps très court exempt de combinaisons de l'azote; en le chauffant à 130° environ, il ne retient en dissolution que de faibles quantités d'acide chlorhydrique. Pour obtenir exempt de combinaisons de l'azote l'acide utilisé s'écoulant de l'appareil à décomposition, il est donc nécessaire, lorsque dans ces derniers le gaz chlorhydrique n'a pas de pression à surmonter, de saturer l'acide qui s'écoule avec du gaz chlorhydrique, et ensuite de le chauffer. Si l'acide sulfurique concentré a décomposé une certaine quantité de $AzOCl$, c'est-à-dire s'il contient une quantité déterminée de HSO^3AzO^2 , le gaz chlorhydrique agit sur un pareil acide d'après l'équation :



il se produit par conséquent l'inverse de la réaction 5. Cette action est d'autant plus énergique que le gaz chlorhydrique est moins dilué. Si donc, dans les vases à réaction avec l'acide sulfurique, la décomposition du $AzOCl$ formé doit être aussi complète que

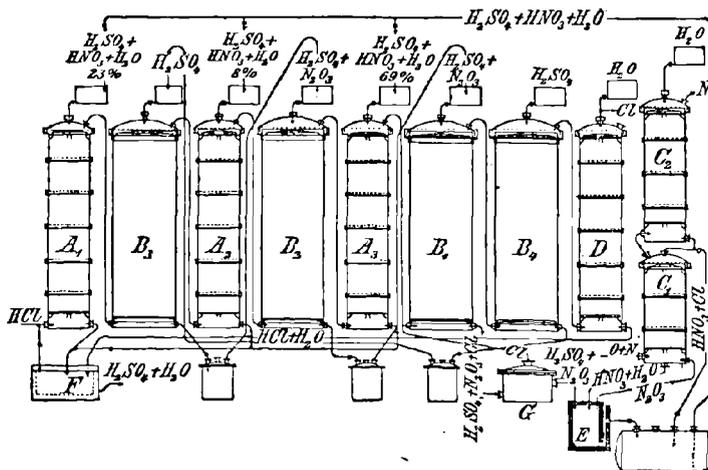


Fig. 475. — Appareil pour la préparation du chlore avec l'acide chlorhydrique et l'acide azotique.

possible, avec la concentration de HSO^3AzO^2 aussi grande que possible, il est nécessaire d'établir la communication entre les vases à réaction avec acide azotique et les vases avec acide sulfurique, de façon que les gaz les plus riches en acide chlorhydrique viennent au contact de l'acide sulfurique le plus pauvre en HSO^3AzO^2 et inversement.

La transformation entre l'acide chlorhydrique et l'acide azotique est effectuée dans des appareils où il n'y a pas à surmonter la pression d'un liquide, parce que, comme on l'a dit plus haut, ce n'est que de cette façon qu'on peut obtenir une réaction pure, d'après l'équation 1, sans formation de AzO^2Cl et Az^2O^4 . L'acide

azotique est employé sous la forme d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, dont la composition dépend de l'acide nitroso-sulfurique, aux dépens duquel l'acide azoteux a été retransformé en acide azotique. Si les différentes parties de l'appareil sont rangées les unes à côté des autres, chaque appareil A (fig. 475) doit recevoir une quantité de mélange acide égale à celle qui peut y entrer en réaction avec le gaz chlorhydrique. Si, par exemple, on emploie trois appareils A₁, A₂, A₃ pour la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'acide azotique, le mélange acide qui est introduit dans chaque appareil doit être dans la proportion de 69 : 23 : 8. En outre chaque appareil A, qui sert pour la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'acide azotique, doit être choisi de façon que non seulement l'acide azotique qui peut se transformer dans chacun des appareils réagisse avec du gaz chlorhydrique, mais encore que le mélange acide utilisé puisse aussi s'y saturer de gaz chlorhydrique. L'acide s'écoulant des appareils A₁, A₂ et A₃, se rend par une conduite tubulaire commune dans le vase fermé F, où il est chauffé à 130° environ et ainsi dépouillé de l'acide chlorhydrique dissous et des combinaisons de l'azote qu'il contenait. Par suite de l'importance qu'a prise l'électrolyse dans ces derniers temps, le procédé ne semble pas devoir se répandre beaucoup.

Préparation du chlore avec le chlorure de calcium et le chlorure de magnésium. — La préparation du chlore avec le chlorure de magnésium d'après le procédé de PÉCHINEY et WELDON a été pratiquée à Salindres (Gard) et chez ALBRIGHT et WILSON, à Oldbury.

La solution de chlorure de magnésium est évaporée jusqu'à ce qu'elle corresponde à la formule MgCl².6H²O, puis mélangée avec 1,3 équiv. de MgO, afin de produire de l'oxychlorure. Pour opérer le mélange, on emploie une chaudière en fer A (fig. 476 et 477), ronde et mobile sur des galets *a*; cette chaudière est mise en mouvement au moyen de la roue dentée *c* et de la poulie B; celle-ci donne aussi le mouvement aux agitateurs C, D, E (voy. p. 637). La magnésie est introduite au moyen d'une chaîne à godets dans la chaudière, qui contient le chlorure de magnésium concentré, et pendant ce temps les agitateurs sont mis en mouvement. La formation de l'oxychlorure est accompagnée d'une élévation de température et le produit se prend en une masse dure, divisée en fragments par les agitateurs. L'oxychlorure offre la composition suivante :

Chlorure de magnésium.....	35,00; Cl = 26,16 p. 100
Magnésie.....	19,84
Eau.....	47,16
Impuretés.....	4,00

L'oxychlorure est concassé et tamisé. Ce qui passe à travers un tamis à mailles de 5 mm. est ajouté au chlorure de magnésium lors de la préparation de l'oxychlorure. L'oxychlorure granulé est ensuite *desséché*, et à une température qui ne doit pas dépasser 300°. L'oxychlorure perd jusqu'à 65 p. 100 d'eau et en outre 5 à 8 p. 100 de chlore sous forme d'acide chlorhydrique. 100 d'oxychlorure de la composition précédente ont donné 73,36 de résidu, ainsi composé :

Chlorure de magnésium.....	44,45; Cl = 33,30
Magnésie.....	28,36
Eau.....	21,62
Impuretés.....	5,47

La décomposition de l'oxychlorure a lieu dans des chambres très étroites chauffées au moyen d'un appareil à gaz avec régénérateur de chaleur. Le mode de chauffage choisi est peu avantageux. Sur 100 parties du chlore contenu dans une charge, 15 parties restent dans le résidu, 43,23 se dégagent à l'état libre et 37,77 forment

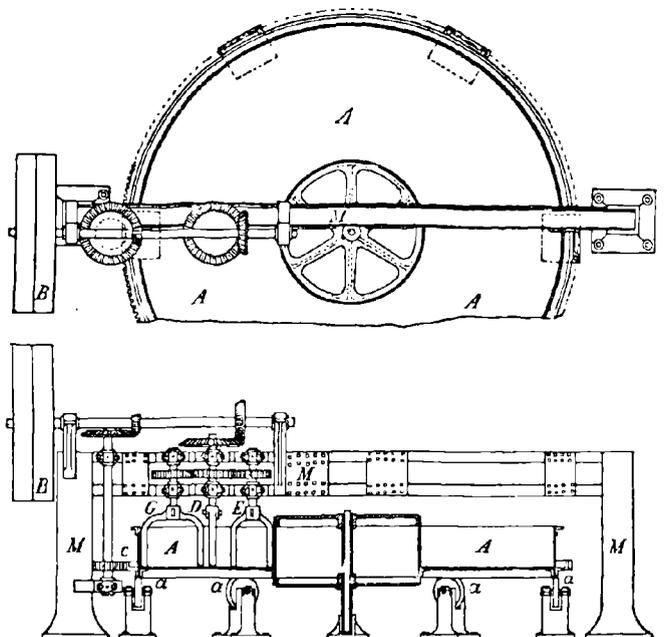


Fig. 476 et 477. — Fabrication du chlore d'après le procédé Weldon-Péchinoy; appareil pour la préparation de l'oxychlorure de magnésium.

de l'acide chlorhydrique. Comme 7 p. 100 environ se perdent à la dessiccation, les 100 parties du chlore primitif se répartissent comme il suit :

Perte à la dessiccation.....	6,60 p. 100
Il reste dans le résidu.....	14,00 —
Chlore libre.....	42,25 —
Chlore sous forme d'acide chlorhydrique.....	37,15 —

Comme il faut encore admettre 5 p. 100 de perte, avec 100 de chlore mis en œuvre, on obtient les résultats suivants :

Chlore perdu.	{	Manipulations diverses.....	5,00	} 11,27 p. 100
		A la dessiccation.....	6,27	
Chlore rentrant dans le travail.	{	Reste dans les résidus.....	13,30	} 48,59 —
		Condensé à l'état de HCl.....	35,29	
Chlore libre.....			40,14	—

Pour obtenir 40,14 parties de chlore à l'état libre, il faut par conséquent en produire 100 — 48,59 = 51,51 parties. La décomposition achevée, le résidu est extrait du four et introduit dans des vases refroidis par de l'eau et munis d'agitateurs. Le refroidissement se fait rapidement. La masse est ensuite tamisée. La plus grande

partie (6/7) passe à travers le tamis ; elle est presque complètement décomposée et renferme à peine 4 p. 100 de son poids de chlore. La portion retenue par le tamis, environ 1/7 de la masse totale, est de l'oxychlorure encore solide et peu décomposé. Sa teneur en chlore s'élève à 40 p. 100, parce qu'il est anhydre. Cette portion du résidu est retournée directement dans le four, tandis que la magnésie est dissoute dans l'acide chlorhydrique (à Salindres) et rentre dans une nouvelle opération.

À Salindres deux brûleurs-réchauffeurs avec chacun huit chambres étaient en activité en décembre 1887. On produisait en vingt-quatre heures 720 à 760 kg. de chlore qui, d'après les indications de PÉCHINEY, occasionnaient les frais suivants :

Charbon, 4 300 kg.....	51 fr. 50
Main-d'œuvre.....	74 »
Entretien.....	20 »
Perte de magnésie.....	5 »
	<hr/>
	150 fr. »
1 000 kilogr. de chlore auraient coûté.....	209 20

En utilisant complètement la chaleur des fours, en élevant la température de décomposition et surtout en tenant compte du prix du charbon anglais, les frais pour 100 kg. de chlore doivent descendre à 94 francs environ.

Dans la *fabrique de soude à l'ammoniaque* de Szczakowa, le chlorure de sodium était séparé des lessives finales de la distillation par évaporation, du chlorure de magnésium était préparé avec le chlorure de calcium au moyen d'acide carbonique et de magnésie, et le produit obtenu était traité pour chlore d'après WELDON-PÉCHINEY. Le procédé a été partout abandonné.

À *Neustassfurt*, le chlorure ou l'oxychlorure de magnésium est décomposé dans des mouffles ; le mélange gazeux d'acide chlorhydrique et de chlore libre sortant des mouffles est envoyé dans des tours, dans lesquelles on obtient le premier sous forme de solution concentrée, tandis que le chlore traversant les tours est employé pour la préparation de chlorate de potassium. Le procédé est d'autant plus important que l'acide chlorhydrique obtenu ne contient que des traces d'acide sulfurique et est tout à fait exempt d'arsenic. La magnésie qui reste est utilisée telle quelle (voy. Sels de potasse, p. 623, Fabrication de la stéarine, etc.).

D'après TH. SCHLÖSING (1892), on obtient de la manière suivante un mélange

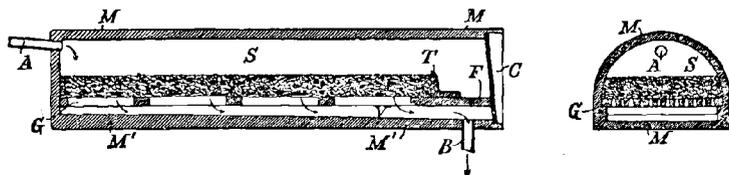


Fig. 478 et 479. — Appareil de Schlösing pour la préparation du chlore avec le chlorure de magnésium.

gazeux renfermant 20 à 30 p. 100 de chlore. Une cornue en terre réfractaire avec fond un peu oblique M^1 est chauffée extérieurement au rouge au moyen d'un dispositif approprié. Au-dessus du fond M^1 se trouve une grille en matière réfractaire, formée de une ou plusieurs pièces, qui sont munies de fentes rectangulaires étroites,

se rétrécissant à la partie supérieure. Cette grille, qui s'étend au-dessus de la surface tout entière du fond, laisse entre elle et ce dernier un espace creux V et forme une surface continue dans la partie F, voisine de l'ouverture de chargement de la cornue. Sur cette grille, on étend une couche de chlorure de magnésium anhydre de 20 cm. environ de hauteur, qui en avant s'applique contre la pièce transversale mobile T. Au-dessus du chlorure de magnésium, il reste un espace libre S, qui par le tube A est mis en communication avec une conduite d'air pur ; de son côté l'espace inférieur V communique par le tube B avec un canal, dans lequel on recueille le mélange gazeux contenant du chlore. On ferme ensuite la cornue avec un couvercle C bien mastiqué. Lorsque le tout a été porté au rouge, l'air accumulé dans les intervalles de la combinaison chlorée agit sur cette dernière et se sature de chlore ; par suite de cela, cet air saturé de chlore devient plus lourd que l'air frais et cherche à pénétrer dans l'espace libre V. Par conséquent, si de l'air frais est continuellement amené dans l'espace S par l'ouverture A et si les gaz se rendant dans l'espace V peuvent sortir sans interruption par B, le mouvement de haut en bas du mélange gazeux à travers la combinaison chlorée se maintiendra également sans interruption, et le chlore se dégagera jusqu'à transformation complète du chlorure de magnésium en magnésie.

Mono (1898) propose de faire passer des vapeurs de chlorure d'ammonium sur de la magnésie et de décomposer par l'oxygène le chlorure et l'oxychlorure de magnésium ainsi formés.

Préparation du chlore par électrolyse. — La préparation du chlore par électrolyse acquiert tous les jours une importance plus grande (voy. plus loin).

Chlore liquide. — Le *chlore liquéfié* par pression et refroidissement est maintenant très répandu dans l'industrie. KNIETSCHE a étudié les propriétés physiques du chlore liquide et il a trouvé pour la pression et le poids spécifique aux différentes températures les relations suivantes :

TEMPÉRATURE	PRESSION DU CHLORE LIQUIDE	POIDS SPÉCIFIQUE
— 30°.....	1,2 atmosphère	1,5230
— 20	1,84	1,4965
— 10	2,63	1,4690
0	3,66	1,4405
10	4,95	1,4118
20	6,62	1,3815
30	8,75	1,3510
40	11,50	1,2830

Le chlore liquide est emmagasiné dans des récipients en tôle de fer soudée ou en acier, munis d'un robinet à vis.

Usages du chlore. — La propriété décolorante du chlore, qui le fait employer pour le blanchiment, repose sur sa grande affinité pour l'hydrogène, affinité en vertu de laquelle il enlève l'hydrogène aux matières organiques et les décompose de cette manière, ou bien qui produit une décomposition d'eau, par suite de laquelle

les matières colorantes sont oxydées par l'oxygène séparé de l'eau et transformées en acide carbonique et en eau. Il n'y a que les corps organiques non azotés qui puissent être blanchis par le chlore, ceux qui sont azotés prennent une couleur jaune. Le chlore est en outre employé comme oxydant et dissolvant, par exemple dans l'extraction de l'or des minerais siliceux, etc., dans la séparation de l'or et de l'argent, pour la fabrication en grand de différentes préparations, comme le permanganate de potassium, le ferricyanure de potassium, l'hydrate de chloral, le chloroforme, etc.

Chlorure de chaux¹. — Pour préparer le chlorure de chaux, qui est la forme sous laquelle le chlore est ordinairement employé dans le blanchiment, on fait

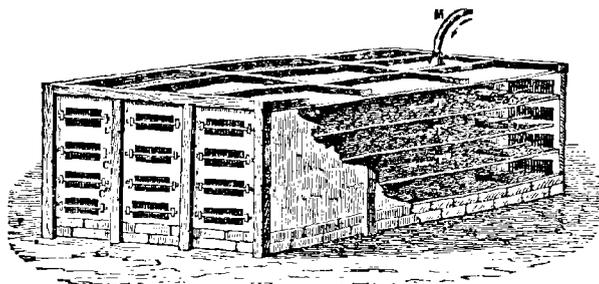


Fig. 480. — Chambre d'absorption pour la fabrication du chlorure de chaux solide.

arriver le gaz chlore par M (fig. 480) dans une chambre quadrangulaire construite avec des dalles de grès ou des briques réunies ensemble avec un mastic d'asphalte et enduites avec du goudron ou un vernis d'asphalte. On emploie quelquefois des chambres de plomb.

La chambre est formée de plusieurs étages T, T', T'', dont le fond est recouvert d'une couche de chaux éteinte, épaisse de 6 à 7 cm. Le gaz chlore est absorbé rapidement et avec dégagement de chaleur. La température ne doit pas s'élever au-dessus de 30°, parce que sans cela il se forme du chlorate de calcium, qui est dépourvu de propriétés décolorantes. On évite cette élévation nuisible de température en faisant arriver le gaz lentement. Dès que le chlore n'est plus absorbé, on retire le chlorure de chaux contenu dans les chambres par les portes qui se trouvent à la partie antérieure, et l'on charge de nouveau les chambres.

Pour produire le chlorure de chaux, on emploie depuis quelque temps, d'après les indications de G. DELPLACE, dans la fabrique de soude de LARI, à Pétrowitz, un système de plusieurs chambres, qui donne d'excellents résultats. Suivant L. JAHNE,

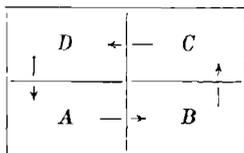


Fig. 481. — Chambre d'absorption pour la fabrication du chlorure de chaux, d'après le système de Delplace (fig. schématique).

le système se compose de chambres de plomb hautes de 2 m., qui sont partagées en quatre compartiments complètement séparés au moyen de cloisons disposées en croix. Le gaz provient de trois appareils à chlore en grès placés à une distance convenable, possédant une conduite commune et dont le chargement et la vidange ont lieu à des intervalles égaux, de telle sorte qu'il arrive toujours dans les chambres un courant uniforme de gaz chlore. Chacune des quatre chambres A à D (fig. 481) est munie, dans l'angle du couvercle qui se trouve au milieu du système, d'un tube adducteur pour le gaz, et, dans l'angle opposé diagonalement, d'un tube abducteur. En outre, il se trouve sur chaque

1. Le chlorure de chaux a été fabriqué en grand pour la première fois en 1799 par Ch. TENNANT, de Glasgow.

chambre, indépendamment de la porte de travail et de l'ouverture pour extraire le chlorure de chaux, une cloche permettant d'observer les gaz, un thermomètre et une ouverture pour prendre les échantillons. Les extrémités de ces huit tubes adducteurs et abducteurs débouchent dans un dispositif intermédiaire, et il en est de même de la conduite principale qui amène le gaz et de trois tubes aspirateurs (tubes aspirateurs principaux) qui, par l'intermédiaire d'un tuyau en plomb, débouchent dans une cheminée. Pour faire communiquer les extrémités de ces différents tubes, on recouvre les orifices deux par deux avec des cloches en plomb, et de cette façon on réunit le tube à gaz principal qui se trouve dans le milieu avec le tube adducteur de A, le tube abducteur de A avec le tube adducteur de B, le tube abducteur de B avec le tube adducteur de C, le tube abducteur de C avec le tube adducteur de D et enfin le tube abducteur de D avec l'un des trois tubes aspirateurs principaux.

On laisse d'abord agir le gaz sur le contenu de A, jusqu'à ce que le chlorure de chaux ait acquis la force voulue, puis on fait communiquer le tube amenant le chlore avec le tube adducteur de B. Avec un travail continu et régulier, le transport du courant gazeux d'une chambre à l'autre a lieu à des intervalles réguliers. La chambre saturée est d'abord abandonnée pendant quelque temps à elle-même; pendant ce temps, du gaz est encore absorbé, comme il est facile de le constater en regardant la cloche d'observation, qui devient alors plus pâle. On fait alors communiquer le tube abducteur de cette chambre avec le tube adducteur de la chambre qui a été chargée la dernière avec de la chaux fraîche et le tube abducteur de celle-ci avec l'un des trois tubes aspirateurs principaux, et pendant ce temps (2 ou 3 heures suffisent) le gaz ne traverse que deux chambres. Si, par exemple, A est saturée, le gaz non absorbé qu'elle renferme est aspiré vers la chambre D chargée en dernier lieu; si B est saturée, on dirige son gaz vers A, celui de C vers D et celui de D vers A. — Les tubes à gaz n'ont que 5 cm. de diamètre; aussi, pour aspirer le chlore en excès dans la chambre saturée, chaque chambre est-elle en outre pourvue de tubes en plomb particuliers de 12 cm. de diamètre, qui peuvent être réunis au moyen de coudes. Si donc le contenu de A est saturé, on fait communiquer le gros tube adducteur avec le tube correspondant de la chambre D récemment chargée et l'on ouvre la soupape du gros tube adducteur de A, afin de permettre à l'air de rentrer. Toutes les autres ouvertures du gros tube restent fermées. Chacune des quatre chambres possède en outre, établie en un point convenable de la paroi, une petite ouverture que l'on peut fermer et qui, à l'aide d'un coude, peut également être mise en communication avec le manchon d'une conduite de gaz en terre cuite débouchant dans la cheminée. Par conséquent, le gaz qui reste passe de A en D, là son chlore lui est enlevé et ensuite il se dégage de D dans la cheminée par l'ouverture de la boîte. — Après une fabrication ininterrompue de plusieurs mois, durant lesquels le chlorure de chaux était extrait toutes les vingt-quatre heures, on prit un échantillon dans toutes les chambres pendant quatre jours consécutifs à huit heures du matin :

Lundi. Marche du gaz : C-D-A; B saturée.

C échantillon de l'étage.....	97° (chlorométriques)
D — du fond.....	16°
A — de l'étage.....	30°
B moyenne après l'ouverture de la chambre.....	117°

Le courant gazeux direct avait été transmis à minuit de B à C, qui au moment de la prise d'échantillon était par conséquent depuis déjà huit heures comme première chambre du système. Afin que l'absorption devint plus complète, on abandonna B à elle-même jusqu'à quatre heures du matin; on aspira ensuite le gaz qui y était resté jusqu'à sept heures du matin dans la chambre A, laquelle s'était par suite enrichie en trois heures jusqu'à 38°. Jusqu'à dix heures du matin, on aspira encore de l'air direct à travers B et enfin cette chambre fut ouverte et vidée.

Mardi. Marche du gaz : D-A-B; C saturée.

D échantillon du fond.....	70°
A — de l'étage.....	47°
B — —	15°
C moyenne.....	121°

D recevait du gaz direct depuis huit heures, et on aspira dans B pendant huit heures le gaz non absorbé de C.

Mercredi. Marche du gaz : A-B-C; D saturée.

A échantillon de l'étage.....	108°
B — —	20°
C — —	33°
D moyenne.....	124°

A recevait depuis huit heures du gaz direct, et on aspira dans C pendant trois heures le gaz non absorbé de D.

Jeudi. Marche du gaz : B-C-D; A saturée.

B échantillon de l'étage.....	102°
C — —	53°
D. — —	12°
A moyenne.....	116°

B recevait depuis huit heures du gaz direct; on aspira dans D pendant trois heures le gaz non absorbé de A.

A marque par conséquent dans les 4 jours.	38°	47°	108°	116°
B — — —	15°	20°	102°	(119°)
C — — —	33°	53°	—	(120°)

Appareil de Hasenclever. — L'appareil de HASENCLEVER, qui est employé dans la fabrique de produits chimiques la Rhenania, se compose de tubes horizontaux superposés, qui sont associés en plus ou moins grand nombre suivant la quantité du gaz chlore à absorber (les fig. 482 et 483 représentent un appareil avec quatre tubes A, B, C et D). Chaque tube est muni d'un agitateur, qui est mû par une roue dentée adaptée à l'extrémité de l'axe et joue en même temps le rôle de vis de transport. L'arbre de l'agitateur inférieur est mis en mouvement au moyen d'un engrenage à vis sans fin et il transmet le mouvement, par l'intermédiaire d'une roue dentée, aux agitateurs qui se trouvent au-dessus. La roue S n'est pas calée à demeure sur l'axe de l'agitateur inférieur et elle est accouplée, au moyen de la cheville T, avec l'autre roue fixée immobile sur l'axe, lorsque l'agitateur doit travailler. Si l'on retire la cheville T, tous les agitateurs de l'appareil restent au repos. La chaux chargée dans le trémie E est poussée par l'agitateur inférieur vers l'autre

extrémité du tube A et, par l'ajutage qui fait communiquer les tubes A et B, elle tombe dans le tube B. Dans ce dernier, la chaux est ensuite repoussée par l'agitateur vers l'ajutage G et elle tombe dans le tube C. Passant de la même manière de C en D, le chlorure de chaux, maintenant achevé, arrive dans la caisse collectrice I, de laquelle, en ouvrant un registre, on le fait tomber dans les tonneaux où il doit être expédié.

Le chlore pénètre par K dans le tube D, il passe par l'ajutage H qui se trouve dans le tube C et de là par G et F d'un tube dans l'autre. La trémie E est munie d'une sorte de soupape régulatrice qui, au moyen d'une came fixée à un axe, est ouverte et fermée, afin que l'addition de la chaux puisse être rendue

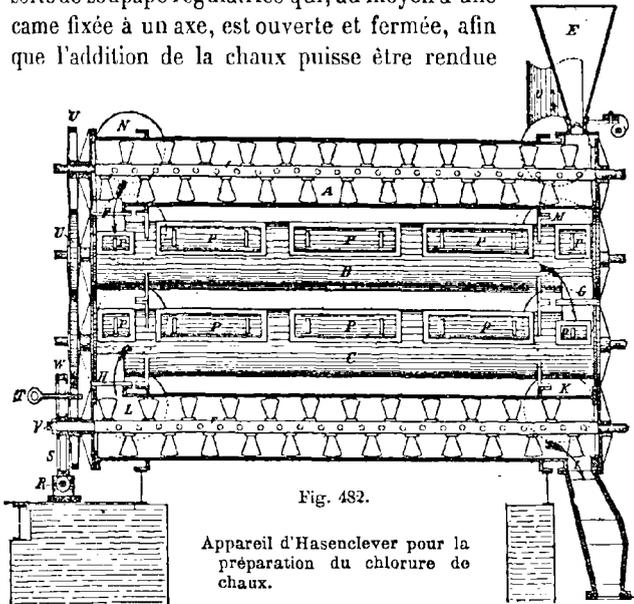


Fig. 482.

Appareil d'Hasenclever pour la préparation du chlorure de chaux.

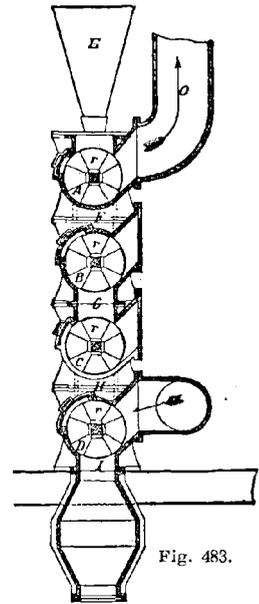


Fig. 483.

aussi uniforme et aussi régulière que possible. Pour que l'on puisse contrôler facilement le fonctionnement de l'appareil agitateur et transporteur, les tubes A, B, C et D sont munis d'ouvertures, qu'il faut avoir bien soin de fermer hermétiquement à l'aide des couvercles P.

Pour actionner ces quatre agitateurs, il faut à peu près une force de 1 cheval. La main-d'œuvre revient à 75 centimes environ par tonne de chlorure de chaux, y compris l'extinction et le tamisage de la chaux, le service de l'appareil et l'emballage du produit. L'avantage de cet appareil mécanique consiste moins en une diminution des frais de fabrication que dans le perfectionnement du mode de travail pour les personnes qui s'occupent de la fabrication du chlorure de chaux. L'absorption des poussières de chlorure de chaux et des gaz nuisibles par les voies respiratoires est avec cet appareil beaucoup moindre qu'avec les autres dispositifs. Quatre cylindres avec agitateurs fournissent, par jour 1 tonne environ de chlorure de chaux. — C'est seulement lorsqu'on travaille avec du gaz concentré que l'appareil doit être mis en mouvement, afin que la chaux ne s'échauffe pas trop fortement. — L'appareil donne un excellent travail.

Théorie de la formation du chlorure de chaux. — Le mode de formation du chlorure de chaux a été l'objet de nombreux travaux. Dans la chloruration de la

chaux, la teneur en eau de celle-ci exerce une très grande influence; mais il existe sur ce point les opinions les plus différentes. Ainsi GRAHAM, FRIKE et REIMER (1869) pensent qu'un hydrate de chaux anhydre n'est pas apte à la chloruration. GÖPNER (1873) trouve qu'un excès de 8 p. 100 est ce qu'il y a de plus favorable, mais que cela n'est pas suffisant. RICHTERS et JUNKER (1874) recommandent un excès d'eau de 1 à 2 p. 100; DAVIS (1873) recommande 3 à 4 p. 100. KOPFER (1875) obtient du chlorure de chaux même en chlorurant de la chaux incomplètement éteinte. LUNGE (1880) et SCHÄPPI (1881) montrent que la chaux même incomplètement éteinte se laisse chlorurer et qu'il ne faut donner au chlorure de chaux que $1/2$ molécule d'eau d'hydratation, ce qui explique facilement la grande absorption de chlore : $2\text{Ca}(\text{OH})^2 + 2\text{Cl}^2 = 2\text{CaOCl}^2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})^2$. On n'a pas réussi à chlorurer une chaux caustique complètement anhydre, ce qui aurait eu une grande valeur pour la formule de GÖPNER, mais ne peut que la contredire. On peut obtenir sans difficulté un chlorure de chaux avec 42 à 43 p. 100 de chlore actif, de sorte que cette teneur ne doit pas du tout être considérée comme exceptionnelle. Le chlorure de chaux le plus fort peut, en employant du chlore sec, être préparé avec un hydrate de chaux ayant un excès d'eau de 2 à 4 p. 100; avec du chlore humide imparfaitement desséché, un petit excès de 1 à 2 p. 100 est ce qu'il y a de plus favorable. Il ne se forme que très peu de chlorure de calcium. — SCHEUBER-KESTNER (1868) trouve comme température maxima dans un processus normal 55°, HURTER 40°, GMELIN 18° et BOBIERRE (1868) 50°. SCHÄPPI a obtenu en employant du chlore humide les résultats suivants :

Température.	Chlore actif.
— 17°	2,3
0°	19,88
7°	33,24
21°	35,50
21°	39,50
30°	40,10
40°	41,18
45°	40,50
50°	41,52
60°	39,40
90°	4,26

Il est par conséquent inexact qu'à 0° l'hydrate de chaux ne peut pas absorber de chlore, parce que après que l'on eut fait passer un courant de chlore pendant deux heures il s'était déjà produit un chlorure de chaux à 20 p. 100 et que même au-dessous de 0° il s'en forme encore un, mais alors très faible. Les températures les plus favorables pour l'absorption sont, pour le chlore sec, entre 10 et 16°, et pour le chlore humide entre 20 et 60°; dans tous les cas, la température la plus convenable semble être entre 40 et 45°. Le résidu que laisse le chlorure de chaux, lorsqu'on le dissout dans l'eau, se compose essentiellement d'hydrate de calcium, comme cela résulte de l'analyse suivante d'un bon chlorure de chaux.

CaO.....	39,89	correspond. à	$2\text{CaOCl}^2 + \text{H}_2\text{O}$	82,65
Chlore actif.....	43,13		CaCO_3	0,95
Cl à l'état de CaCl^2	0,29		CaCl^2	0,44
H_2O (directement).....	17,00		$\text{Ca}(\text{OH})^2$	6,80
CO_2 (directement).....	0,42		H_2O (libre).....	9,82
				<hr/>
				100,66

La formule du chlorure de chaux CaOCl^2 est aussi confirmée par les récentes recherches de LUNGE (1887). MIERS (1893) admet la formule OCaCl^2 .

Propriétés du chlorure de chaux. — Le chlorure de chaux se présente sous l'aspect d'une poudre blanche; les combinaisons décolorantes se dissolvent dans 10 parties d'eau, tandis que la chaux en excès reste. L'action décolorante du chlorure de chaux ne se fait pas sentir immédiatement, si on n'y ajoute pas en même temps un acide.

**Poids spécifique des dissolutions de chlorure de chaux
d'après les expériences de Lunge (1893).**

POIDS SPÉCIFIQUE A 15°	CHLORE ACTIF GR. PAR LITRE	POIDS SPÉCIFIQUE A 15°	CHLORE ACTIF GR. PAR LITRE
1,115	71,50	1,060	35,81
1,110	68,00	1,055	32,68
1,106	65,33	1,050	29,60
1,105	64,50	1,065	26,62
1,100	61,50	1,040	23,75
1,095	58,40	1,035	20,44
1,090	55,18	1,030	17,36
1,085	52,27	1,025	14,67
1,080	49,96	1,020	11,41
1,075	45,70	1,015	8,48
1,070	42,31	1,010	5,58
1,065	39,10	1,005	2,71

J. PATTINSON a déterminé la *perte de valeur du chlorure de chaux* conservé dans des tonneaux à 5-17°. Trois sortes de chlorure de chaux présentaient le 29 janvier 1885 (I) et le 5 janvier 1886 (II), après un an de conservation dans des tonneaux, la composition donnée dans le tableau suivant :

	A		B		C	
	I	II	I	II	I	II
Chlore actif.....	33,00	33,80	38,30	35,10	36,00	32,90
Chlore sous forme de chlorure..	0,35	2,41	0,59	2,42	0,32	1,97
Chlore sous forme de chlorate..	0,25	0	0,08	0	0,26	0
Chaux.....	44,49	43,57	43,34	42,64	44,66	43,65
Magnésie.....	0,40	0,34	0,31	0,36	0,43	0,38
Peroxyde de fer.....	0,05	0,05	0,04	0,04	0,02	0,02
Alumine.....	0,43	0,35	0,41	0,36	0,33	0,35
Oxyde de manganèse.....	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.
Acide carbonique.....	0,13	0,80	0,30	1,48	0,48	1,34
Silicates.....	0,40	0,50	0,30	0,04	0,50	0,50
Eau.....	16,45	18,15	16,33	17,20	17,00	18,89
Chlore total.....	37,60	36,24	38,97	37,52	36,58	34,87

Chlorométrie ¹. — Le procédé de G. LUNGE pour la détermination du chlore actif dans le chlorure de chaux est basé sur la réaction suivante : les hypochlorites, mélangés avec du peroxyde d'hydrogène, abandonnent immédiatement leur oxygène actif, de même que le peroxyde d'hydrogène lui-même, de sorte qu'on obtient la quantité double d'oxygène. — On prépare, par exemple, comme à l'ordinaire, une solution (trouble) de chlorure de chaux dans 250 cm³ d'eau et, à l'aide d'une pipette, on en prend 5 cm³ (= 0,2 gr. de chlorure de chaux), qu'on laisse couler dans le vase à décomposition du nitromètre. Dans le petit tube contenu dans ce vase, on verse un excès de peroxyde d'hydrogène; il suffit de prendre 2 cm³ du produit commercial, qui contient à peu près 10 fois son volume d'oxygène actif. On applique le bouchon en caoutchouc sur le vase à décomposition en tenant ce dernier par le col, afin d'éviter tout échauffement, on tourne ensuite le robinet du nitromètre, de façon à faire communiquer le vase à décomposition avec le tube mesureur, dans lequel le mercure a été préalablement amené au point zéro, on incline le vase, de telle sorte que les liquides se mélangent, on agite quelques instants, on met le mercure au même niveau dans les deux tubes et on lit. — En employant 0,2 gr. de chlorure de chaux, 1 cm³ de gaz, calculé à 0° et à 760 mm., correspond à 5 degrés français ou à 1,632 p. 100 de chlore actif. Si l'on dissout 7,917 gr. de chlorure de chaux dans 250 cm³ et si l'on emploie pour chaque essai 5 cm³ de dissolution, 1 cm³ de gaz correspond à 2 p. 100 de chlore.

Le dosage du chlore actif, par conséquent de HOCl libre ou de NaOCl, est effectué par titrage avec de l'arsénite de sodium d'après PENOR, sans addition d'un excès de ce dernier et titrage de cet excès avec la solution d'iode, la réaction finale étant simplement déterminée à la touche. Dans ce cas, HOCl et NaOCl sont entièrement transformés en NaCl. — Pour la détermination du chlore total, qui se trouve sous forme d'hypochlorite et de chlorure, on titre une partie du liquide obtenu dans l'opération précédente avec la solution normale décime d'azotate d'argent, jusqu'à l'apparition de la couleur brun-rouge de l'arséniate d'argent. — Pour doser le chlorate, on fait bouillir dans un ballon à soupape, avec une solution très acide de sulfate de protoxyde de fer, une autre partie du liquide obtenu dans la première opération, qui par conséquent ne contient pas d'hypochlorite, mais renferme encore tout le chlorate; la valeur en caméléon de la solution de sulfate de fer ayant été préalablement déterminée, il suffit de titrer le liquide refroidi avec le caméléon.

Degrés chlorométriques. En Allemagne, en Angleterre, en Russie et en Amérique, on exprime la *force* du chlorure de chaux en *degrés*, qui représentent la richesse centésimale en chlore actif; en France (ainsi que dans quelques fabriques allemandes), les degrés indiquent le nombre de litres de gaz chlore à 0° et à la pression barométrique de 760 mm. qui peuvent être dégagés de 1 kg. du chlorure de chaux à essayer.

Chlorures alcalins. — Parmi les chlorures dits *alcalins*, on emploie l'*hypochlorite de potassium* ou *chlorure de potasse* (*eau de Javel*) et la *combinaison de sodium* correspondante (*eau de Labarraque*). On prépare ces liquides décolorants

1. Voy. FR. MOHR, *Traité d'analyse chimique par les liqueurs titrées*, 3^e édition française, p. 336 et 343, et FRESSENIUS, *Analyse chimique quantitative*, 6^e édit. française, p. 843, traduits par L. GAUTIER.

(eaux à détacher) en faisant passer un courant de gaz chlore à travers une dissolution des alcalis caustiques ou carbonatés :



A un certain degré de concentration de la solution, du chlorure de sodium se sépare. Afin d'obtenir une solution d'hypochlorite aussi concentrée que possible, il faut commencer avec une concentration de la lessive telle que le sel séparé se dépose facilement au fond. La température doit être maintenue aussi basse que possible, en tout cas au-dessous de 27°, et il doit toujours y avoir un excès d'alcali. De temps en temps on ajoute à la dissolution un peu d'hydrate de sodium solide, parce que à mesure qu'il se sépare du chlorure de sodium et que la réaction avance, la concentration diminue. Le poids spécifique de la dissolution peut cependant être assez grand pour que du chlorure de sodium monte à la surface. A ce moment, on remarque une grande teneur en chlorate. La stabilité des solutions des hypochlorites est surtout influencée d'une manière fâcheuse par le fer, qui doit être la cause des colorations que présentent souvent ces dissolutions. Des expériences ont montré que jusqu'au point où commence la séparation de chlorure de sodium, l'hypochlorite est très stable. La stabilité diminue peu à peu, jusqu'au moment où tout le sel libre s'est séparé, en admettant l'absence de fer. A partir de ce moment, l'hypochlorite est absolument instable. La décomposition a lieu d'après l'équation : $3\text{NaOCl} = \text{NaClO}_3 + 2\text{NaCl}$. — Pour la préparation par électrolyse, voy. p. 746.

Si l'on épuise le chlorure de chaux avec de l'eau et si on traite le liquide par du carbonate ou du sulfate de sodium, il se sépare du carbonate ou du sulfate de calcium, tandis que l'hypochlorite et le chlorure du métal alcalin restent en dissolution :

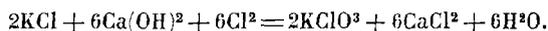


L'*hypochlorite d'aluminium* (chlorure d'alumine ou liqueur décolorante de WILSON), $\text{Al}^3(\text{OH}^6)\text{Cl}^6$, s'obtient en mélangeant une solution de chlorure de chaux avec du sulfate d'aluminium; il agit uniquement en mettant de l'oxygène en liberté, et il se produit du chlorure d'aluminium ($\text{Al}^3\text{OH}^6\text{Cl}^6 = 3\text{O} + 3\text{H}^2\text{O} + \text{Al}^3\text{Cl}^6$). WEISS fait agir le chlore sur des aluminates. — L'*hypochlorite de magnésium* (chlorure de magnésie, liquide décolorant de RAMSAY ou de GROUVELLE), préparé par décomposition du chlorure de chaux à l'aide du sulfate de magnésium, est, comme la combinaison d'alumine, un décolorant énergique. Pour le blanchiment des tissus fins il a sur le chlorure de chaux l'avantage de ne pas agir, en même temps, comme une terre alcaline caustique. — L'*hypochlorite de zinc* (sel décolorant de VARRENTAPP) a été recommandé dans ces derniers temps comme décolorant; on mélange du chlorure de chaux avec du sulfate ou du chlorure de zinc; dans le premier cas, il se précipite du sulfate de calcium et de l'oxyde de zinc et il reste en dissolution de l'acide hypochloreux, qui, dans le second cas, est mélangé avec du chlorure de calcium.

CHLORATES DE POTASSIUM ET DE SODIUM

Chlorate de potassium. — On préparait autrefois le *chlorate de potassium*, KClO_3 , en faisant passer un courant de chlore à travers une solution concentrée de

carbonate de potassium; l'acide carbonique de ce dernier se dégagait et il se produisait une solution qui contenait du chlorate et du chlorure de potassium. Le chlorate de potassium cristallise le premier dans le liquide; l'eau-mère donne par évaporation du chlorure de potassium. Les cristaux de chlorate de potassium sont lavés avec de l'eau froide et purifiés par une nouvelle cristallisation. 100 kg. de carbonate de potassium donnent 9 à 10 kg. de chlorate. Maintenant, on fait agir généralement le gaz chlore sur un lait de chaux à une haute température; il se produit du chlorure et du chlorate de calcium, et ce dernier est décomposé par du chlorure de potassium :



On se sert pour la saturation du lait de chaux de deux cylindres en tôle revêtus de plomb communiquant ensemble et munis d'agitateurs. La communication des cylindres entre eux et avec l'appareil à chlore est établie à l'aide de tubes de façon que le contenu de l'un approche de l'état de saturation la plus forte, tandis que le chlore qui peut ne pas avoir été absorbé le sera dans l'autre par de la chaux fraîche. Aussitôt que, dans le premier appareil, la saturation est complète, on remplace le contenu par un lait de chaux frais et l'on dirige le courant de chlore de manière que maintenant il pénètre d'abord dans le second vase. La solution de chlorure et de chlorate de calcium ainsi obtenue offre une couleur rouge-rose, qui, d'après quelques auteurs, est due à de l'acide permanganique, et qui, d'après d'autres, est produite par de l'acide ferrique, puisqu'elle se manifeste aussi en l'absence de manganèse. La coloration rouge-rose du liquide qui vient d'être mentionnée est également le signe de la saturation complète, lorsque le chlore employé est préparé sans peroxyde de manganèse. Le liquide rouge, après clarification, est mélangé avec du chlorure de potassium, jusqu'à une densité de 1,28, et abandonné à cristallisation. L'eau-mère, séparée des cristaux qui se sont d'abord déposés, est de nouveau évaporée jusqu'à une densité de 1,35, et l'on obtient ainsi une seconde cristallisation de chlorate de potassium, mais peu abondante. Une partie (environ 12 pour 100) du chlorate de potassium reste toujours dans l'eau-mère, qui pour cette raison doit être traitée pour chlore. Les cristaux obtenus contiennent encore des impuretés consistant en chlorure de calcium et fer. Pour éliminer ces substances, on dissout le chlorate de potassium brut dans aussi peu d'eau bouillante que possible; on ajoute à 10 hectolitres de la solution 2 kg. 500 de carbonate sodique, et après que le carbonate de calcium et l'oxyde de fer se sont déposés, on laisse cristalliser. [On peut également, avant de traiter la solution de chlorate et de chlorure de calcium par le chlorure de potassium, en éliminer préalablement le chlorure de calcium en procédant comme il sera indiqué plus loin pour la préparation du chlorate de sodium; le produit de cette opération est désigné sous le nom de *chlorate de calcium concentré*.] Il faut pour la formation du chlorate un léger excès de chlore; un chauffage particulier n'est pas nécessaire en grand, la chaleur qui se produit pendant la réaction elle-même suffit pour terminer celle-ci.

En faisant bouillir une dissolution de chlorure de chaux et l'évaporant à sec, il se forme du chlorate de calcium, qui est converti en chlorate de potassium par le carbonate ou le chlorure de potassium. Du chlorure de chaux ancien, qui a déjà perdu la plus grande partie de son pouvoir décolorant, contient du

chlorate de calcium et peut être encore employé pour la fabrication du chlorate de potassium.

Les solutions très chargées de chlorure de calcium sont, d'après le procédé actuel, abandonnées à cristallisation pendant dix à quatorze jours, et on n'obtient ainsi que 76 à 77 p. 100 du chlorate qu'elles contiennent, tandis que le reste est perdu. C'est pour cela que HAMMILL (1889) a recours au refroidissement artificiel au moyen de machines à glace. Les vases à cristallisation sont pourvus d'un système tubulaire simple pour la circulation du liquide réfrigérant, de sorte que le travail pour l'enlèvement des cristaux n'est pas gêné. Dans les trois ou quatre premiers jours, les solutions se refroidissent en général d'elles-mêmes à la température ordinaire de 15°. Ce n'est qu'alors qu'on commence à avoir recours à la réfrigération artificielle. Dans des expériences avec une machine donnant un très mauvais travail, il fallut trois autres jours au plus pour abaisser la température à — 12°. Tandis que jusqu'à présent, avec des conditions de température favorables, on arrivait en quatorze jours à réduire la teneur en chlorate des solutions à 27-28 gr. par litre, les solutions traitées par ce procédé ne contenaient plus en moyenne par litre que 13,54 gr. de chlorate de potassium, ce qui correspond à une élévation du rendement de 76 à 87,12 p. 100. HAMMILL espère avec un meilleur dispositif pousser le refroidissement à — 23° et élever le rendement total à 90,5 p. 100. Afin d'empêcher la cristallisation simultanée du chlorure de calcium, les solutions à refroidir ne doivent pas dépasser une certaine concentration. Des expériences ont montré qu'avec une densité des eaux-mères de :

1,410,	CaCl ²	commence à cristalliser à +	2°,2
1,400,	"	"	" — 1,1
1,390,	"	"	" — 4,4
1,380,	"	"	" — 7,2
1,375,	"	"	" — 11,6
1,370,	"	"	" — 13,3
1,360,	"	"	" — 23,3
1,350,	"	ne cristallise pas encore	" — 25,0

D'après MUSPRATT, la solution obtenue en faisant passer un courant de chlore dans un lait de magnésie est évaporée à 35-50° B., de façon que par le refroidissement une partie du chlorure de magnésium s'en sépare par cristallisation. La solution est maintenant décomposée par le chlorure de potassium, et il se forme du chlorate de potassium et du chlorure de magnésium. La majeure partie du premier se sépare par cristallisation. L'eau-mère qui reste ne renferme plus que 5 à 10 p. 100 du chlorate de potassium total, dont l'extraction n'est pas rémunératrice. Cette liqueur est maintenant traitée par l'acide chlorhydrique et la vapeur d'eau. Sous l'influence de ce traitement, le chlorate de potassium se transforme en chlorure de potassium avec mise en liberté de chlore, que l'on absorbe à l'aide de magnésie ou de chaux. La solution contenant de l'acide chlorhydrique en excès est neutralisée par le carbonate de magnésium et il se forme alors une solution de chlorure de magnésium contenant de très petites quantités de chlorure de potassium, mais qui, en Allemagne, n'a que peu de valeur. Mais comme le rendement est plus grand que dans le procédé par la chaux, le procédé par la magnésie mérite d'attirer l'attention.

Pour la préparation du chlorate de potassium, BAYER (1895) recommande l'oxyde

de zinc à la place de la chaux ou de la magnésie, afin d'obtenir un produit secondaire de plus de valeur, c'est-à-dire du chlorure de zinc.

On prépare maintenant *par électrolyse* de grandes quantités de chlorate de potassium (voy. p. 749).

Propriétés et usages du chlorate de potassium. — Le chlorate de potassium cristallise en lamelles nacrées, qui sont inaltérables à l'air, et solubles dans 16 parties d'eau à 15°, dans 8 à 35° et dans 1,6 à 100°; lorsqu'on chauffe le chlorate de potassium, il abandonne de l'oxygène, et lorsqu'on le broie avec des corps combustibles il donne lieu à une explosion très vive. Dans une fabrique de chlorate de potassium de Saint-Hélens, en 1899, un vase à cristallisation prit d'abord feu et aussitôt après les autres vases se trouvant dans le même local; dix minutes après, le magasin contenant 156 tonnes de chlorate de potasse, lequel était séparé de ce local par une cloison en briques, fit explosion d'une façon si terrible que non seulement toute l'usine, mais encore une fabrique d'acide sulfurique, avec 10 chambres de plomb établies à 150 m. de distance, furent immédiatement renversées et que des personnes qui se trouvaient à une distance plus grande furent tuées par les débris projetés. Il est employé dans la pyrotechnie, il entre dans la composition de la pâte des capsules et des amorces des fusils à aiguille, c'est un élément de la poudre blanche ou américaine et d'autres mélanges explosifs. Il sert pour préparer les matières à allumer et le permanganate de potassium; on l'emploie comme oxydant dans l'impression des tissus, par exemple, pour la production du noir d'aniline.

[**Chlorate de sodium.** — Le chlorate de sodium est doué des mêmes propriétés que le sel potassique, mais comme il est beaucoup plus soluble que ce dernier, on le préfère pour certains usages au chlorate de potassium. Le chlorate de sodium est préparé de la manière suivante, dans l'usine de Salindres, en prenant comme point de départ le chlorate de calcium mélangé de chlorure et obtenu comme il a été dit précédemment (p. 710) :

On commence par éliminer la majeure partie du chlorure qui accompagne le chlorate de calcium; à cet effet, on concentre la liqueur par évaporation jusqu'à 24° B., puis on l'abandonne au refroidissement dans de grands réservoirs en tôle, où il se forme une abondante cristallisation de chlorure de calcium. On enlève les cristaux, on les laisse égoutter et on les turbine, afin de séparer l'eau-mère adhérente, que l'on réunit à celle qui est restée dans le cristalliseur; les eaux-mères réunies, qui renfermaient encore du chlorure de calcium, sont additionnées d'hydrate de chaux sec, chauffées à 80° et ensuite abandonnées au refroidissement. Il se forme alors une masse cristalline d'oxychlorure de calcium mélangé de la chaux ajoutée en excès; on sépare le liquide à l'aide d'une turbine ou d'un filtre-presse. Le *chlorate de calcium concentré* ainsi obtenu est mélangé avec une dissolution de sulfate de sodium contenant environ 400 kg. de sel anhydre par mètre cube. Il se forme du sulfate de calcium, qui se précipite, et du chlorate de sodium qui reste en dissolution, avec un peu de chlorure de sodium formé aux dépens du chlorure de calcium que contenait encore le chlorate de calcium. On sépare le sulfate calcaire par filtration, on le lave, puis on précipite au moyen du carbonate de sodium dans la liqueur filtrée, à laquelle on réunit l'eau de lavage, la petite quantité de sulfate de calcium restée en dissolution, et l'on a alors une liqueur ne contenant plus que du chlorate de sodium et du chlorure de sodium. Pour éliminer ce dernier sel, on évapore la solution dans

des bassins en tôle chauffés à la vapeur, en pêchant le chlorure de sodium qui se dépose pendant l'opération ; lorsque la concentration a été poussée jusqu'à 44° B., on envoie le liquide dans des cristallisoirs, où il laisse déposer des cristaux de chlorate de sodium, qui sont purifiés par une nouvelle cristallisation. Les eaux-mères qui contiennent encore beaucoup de chlorate sont mélangées au liquide à évaporer dans une opération suivante.]

Procédé de J. Hargreaves. — Pour préparer les chlorates, HARGREAVES (1897) fait agir le chlore sur des sels alcalins ou alcalino-terreux à l'état solide, et les com-

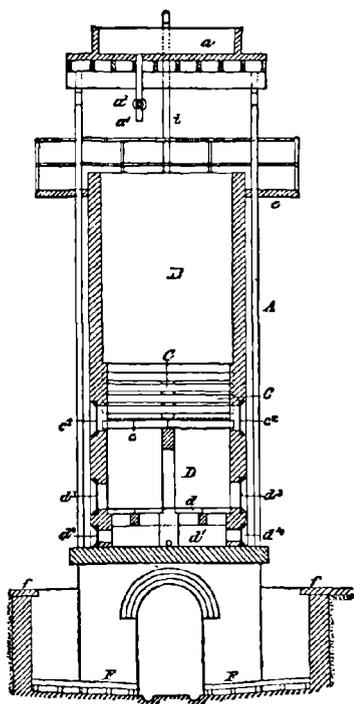


Fig. 484.

Appareil de Hargreaves pour la préparation des chlorates : coupes verticales.

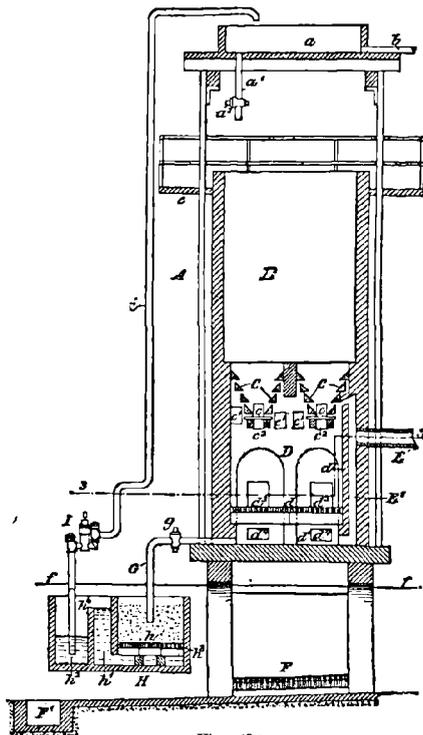


Fig. 485.

binaisons chlorées qui prennent naissance sont séparées d'après leur solubilité dans l'eau, les sels facilement solubles étant dissous et éliminés, tandis que les sels moins solubles restent. Les figures 484 et 485 représentent en coupes verticales une tour à absorption, dont la figure 486 montre une coupe horizontale suivant la ligne 3-3 de la figure 485.

Pour préparer le *chlorate de sodium*, on emploie du carbonate sodique, qui, délayé avec de l'eau, est déversé à la partie supérieure de la tour à absorption A construite en pierres, en briques ou autres matières, les produits chlorés étant recueillis au bas de la tour. B est la chambre qui doit être chargée de carbonate de sodium ; elle est munie dans sa partie inférieure d'une grille à gradins, formée de supports prismatiques C, qui permettent à la matière première de descendre lentement et sans obstacle

et au gaz de circuler librement. La soude est retenue par les supports et du point le plus bas elle ne peut tomber dans la chambre D que lorsque la chloruration est complètement ou presque complètement achevée. On peut placer au-dessous des supports C des barres transversales c , dès que la chute de la matière est trop rapide. Le chlore pénètre dans la chambre D par le tube E et le canal E_1 , une partie passant de ce dernier dans l'espace inférieur d^1 et par la grille d dans la chambre D, tandis que l'autre partie, passant au-dessus de la cloison d^2 , arrive directement à la grille à gradins C. Dans la chambre D, le chlore agit par conséquent sur les combinaisons de sodium non encore décomposées. Pendant que l'appareil est en marche, le chlorure de sodium qui reste indissous dans la solution du chlorate se rassemble dans la chambre D sur la grille et peut être retiré de temps en temps par les ouvertures d^3 munies de portes et jeté sur le plancher F, duquel le liquide s'écoule dans la rigole F¹.

La solution du chlorate coule de l'espace d^1 par le tube G, muni d'un robinet de réglage g , dans un bac à saturation H. Ce dernier contient trois compartiments : h , h^1 et h^2 , dont le premier h est chargé de morceaux de soude, qui reposent sur une grille ou un fond perforé h^3 . Le tube G plonge à une profondeur convenable dans le mélange de soude et de la solution du chlorate, afin d'empêcher le dégagement de gaz chlore, les morceaux de soude absorbant tout le chlore libre contenu dans le liquide. La solution du chlorate coule dans le compartiment h^1 et, passant au-dessus

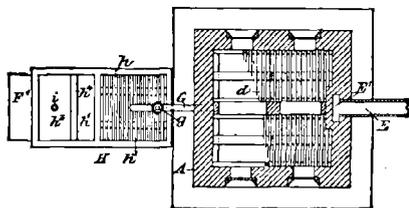


Fig. 486.

Appareil de Hargreaves; coupe horizontale.

de la cloison h^1 , arrive dans le troisième compartiment h^2 ; elle peut maintenant être dirigée dans des chaudières évaporatoires et raffinée à la manière ordinaire, ou bien on peut, à l'aide de la pompe I et du tube i , la monter dans le bac a et en employer une partie pour la dissolution du carbonate de soude indécomposé, qui se trouve dans la partie supérieure de la chambre B. A cet effet, on fait écouler du bac a par le tube a^1 , muni du robinet a^2 , les quantités convenables du liquide. Les particules de soude qui ont pu être entraînées avec le liquide dans le bac a tombent au fond de ce dernier et sont également envoyées par le tube a^1 dans la chambre B. Ce qui reste de liquide dans le bac a est amené par un tube b dans la chaudière évaporatoire. La chambre B est chargée et surveillée du pont e , et les produits retirés de la chambre D sont déposés sur la sole pavée f . Le liquide qui s'écoule pendant la dessiccation du sel insoluble (chlorure de sodium) et qui se rassemble dans la rigole F¹ peut être amené dans le compartiment h^2 et de ce dernier pompé dans le bac a avec la solution de chlorate.

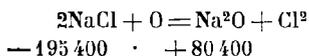
La tour à absorption est pourvue de regards c^1 et c^2 , munis de portes vitrées, que l'on maintient fermées lorsqu'on observe la marche du processus, mais que l'on ouvre pour permettre l'introduction d'une tige de fer, afin de détacher les croûtes de soude qui ont pu se former. Par l'ouverture c^2 , l'ouvrier peut aussi mettre en place les barres transversales c . Il y a également des ouvertures analogues vitrées d^4 pour l'observation de l'espace d^1 et pour retirer le chlorure de sodium tombé à travers la grille d . — A la place du carbonate de sodium qui s'est montré très con-

venable, on peut aussi employer une autre combinaison du sodium, par exemple de la soude caustique ou du bicarbonate de sodium.

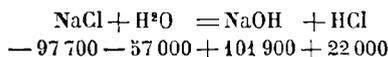
Le sulfate de potassium et surtout le chlorure de potassium sont les sels les plus convenables à employer comme point de départ pour la préparation du *chlorate de potassium*, d'après ce procédé, qui n'est pas encore employé en Allemagne.

Le *chlorate de baryum*, qui est employé en pyrotechnie pour la préparation des feux verts, ainsi que dans l'impression des tissus, peut également être préparé avec le chlorate de calcium concentré (voy. p. 710), par traitement de ce dernier au moyen du chlorure de baryum.

Thermochimie de la préparation du chlore et de ses combinaisons. — D'après THOMSEN, lorsque 1 kg. d'hydrogène se combine avec 35,5 kg. de chlore pour former 36,5 kg. d'acide chlorhydrique, 22 000 calories sont mises en liberté; la formation de chlorure de sodium solide avec 2 $\frac{1}{2}$ kg. de sodium et 35,5 kg. de chlore fournit 97 700 calories; celle d'hydrate de sodium avec 32 kg. de sodium, 1 kg. d'hydrogène et 16 kg. d'oxygène, 101 900 calories, tandis que la réaction $\text{Na}^2 + \text{O} = \text{Na}^2\text{O}$ en donne 80 400. La décomposition du chlorure de sodium par l'oxygène :

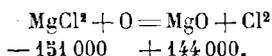


ne semble guère avoir d'avenir, à cause de l'énorme quantité de chaleur, 115 000 calories, qu'elle exige. La décomposition du chlorure de sodium par la vapeur d'eau :

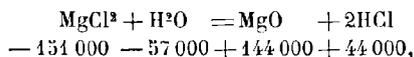


n'exigerait au contraire que 30 800 calories. Malgré cela, LUNGE a montré que jusqu'à présent elle ne peut pas être réalisée pratiquement.

La *préparation du chlore avec le chlorure de magnésium* par calcination dans un courant d'air a attiré immédiatement l'attention générale :



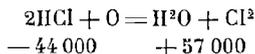
Il ne faut donc que 7 000 calories. Mais si l'on admet qu'aux dépens du chlorure de magnésium humide il ne se forme que de l'hydrate de magnésium, dont la chaleur de formation = 149 000 calories, il ne faudrait que 2 000 calories. PÉCHINEY (voy. p. 698) emploie l'oxychlorure. Comme, d'après ANDRÉ, un mélange fondu de $\text{MgO} + \text{MgCl}^2$ donne 15 400 calories, tandis que $\text{MgCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O} + \text{MgO}$ n'en fournit que 600, cela devrait expliquer en partie pourquoi le mélange de PÉCHINEY ne doit pas, lors de la préparation du chlore, être chauffé au-dessus de 300°. Si de l'*acide chlorhydrique* doit être préparé avec le chlorure de magnésium :



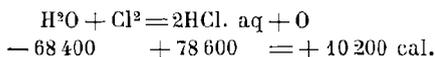
20 000 calories sont nécessaires; ce procédé est donc au point de vue thermique plus défavorable que la préparation du chlore, parce que la chaleur de formation de la vapeur d'eau est plus grande que celle de l'acide chlorhydrique. La chose se montre encore plus défavorable, si l'on part du chlorure de magnésium cristallisé.

parce que lors de la formation de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aux dépens de MgCl_2 , 33 000 calories deviennent encore libres, lesquelles lors de la décomposition doivent être restituées. Le dégagement d'acide chlorhydrique, par chauffage de chlorure de magnésium hydraté, ne peut donc pas jusqu'à présent s'expliquer seulement par des processus thermochimiques.

L'oxydation de l'acide chlorhydrique par l'oxygène atmosphérique dans le procédé DEACON se passe au contraire facilement :



Pour 71 kg. de chlore il est donc mis en liberté, dans la chambre à décomposition de DEACON, 13 000 calories. Avec un bon isolement des parois, cette chaleur devrait suffire pour obtenir la chaleur nécessaire au remplissage d'argile, sans chauffage particulier du mélange d'acide chlorhydrique et d'air. Le degré du refroidissement subséquent dépend naturellement de la composition du mélange gazeux et de sa température. — On a prétendu que lors de la préparation du chlore avec le chlorure de magnésium, le chlore et la vapeur d'eau reformer de l'acide chlorhydrique, mais cela paraît invraisemblable. La facile transformation du chlore en acide chlorhydrique a sa raison d'être dans la grande chaleur de dissolution de ce dernier; en présence de beaucoup d'eau, on a :



Pour calculer la *quantité de chaleur dont a besoin le four à décomposition de PÉCHINEY*, nous admettons que le mélange décomposé à 1000° offre la composition suivante :

Chlorure de magnésium.....	47,5 p. 100
Magnésie.....	30,0 —
Eau.....	22,5 —

Supposons que la moitié du chlore se dégage à l'état d'acide chlorhydrique; 200 kg. de la masse donneraient alors :

Chlore.....	35,5 kg.
Acide chlorhydrique.....	36,5 —
Vapeur d'eau.....	36,0 —
Magnésie.....	100,0 —
	208 0 kg.

En outre, 8 kg. d'oxygène sont empruntés à l'air atmosphérique soufflé. On peut bien admettre que 200 m³ d'air passent avec cet oxygène (il n'y a plus à s'occuper ici des 8 kg. d'oxygène). L'échauffement de ces 200 m³ d'air à 1000° exige :

$$\begin{array}{l} 200 \times 0,31 \times 1000 = 62\,000 \text{ calories.} \\ \text{Les 100 kg. de magnésie : } 100 \times 0,244 \times 1000 = 24\,400 \text{ cal.} \\ \text{Le chlore : } 35,5 \times 0,12 \times 1000 = 4\,260 \text{ cal.} \\ \text{L'acide chlorhydrique : } 36,5 \times 0,19 \times 1000 = 6\,935 \text{ cal.} \\ \text{L'eau : } 36 \times [620 + (900 \times 0,48)] = 37\,872 \text{ cal.} \end{array}$$

Pour le dégagement de 35,5 kg. de chlore du chlorure de magnésium il faut

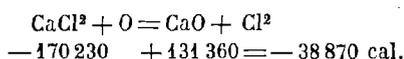
3 500 calories; pour l'acide chlorhydrique 10 000 calories. Pour 33,5 kg. de chlore la chaleur se répartit donc de la manière suivante :

Travail chimique.....	13 500 calories
Échauffement de l'air.....	62 000 —
Magnésie.....	24 400 —
Vapeur d'eau.....	47 900 —
Chlore et acide chlorhydrique.....	11 200 —
	<hr/>
	159 000 calories

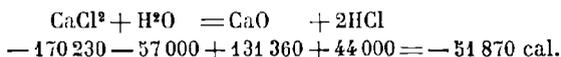
Il faut encore ajouter les pertes par conduction et par rayonnement de la maçonnerie. Comme presque la moitié de la chaleur consommée incombe à l'échauffement de l'air, le réglage de l'afflux de l'air offre une très grande importance. On devrait même recommander, comme cela a lieu dans le soufflage des fours avec de l'air chaud, de réchauffer fortement l'air au moyen des gaz perdus. En même temps, on déchargerait ainsi le refroidisseur, qui maintenant a à se rendre maître de :

$$62\,000 + 37\,900 + 11\,200 = 111\,100 \text{ cal.}$$

Dans le *traitement du chlorure de calcium*, on a :

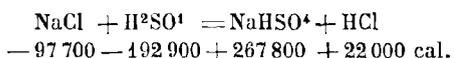


et

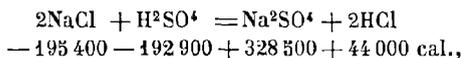


Le chlorure de calcium se montre donc beaucoup plus défavorable que le chlorure de magnésium, relativement à la quantité de chaleur dont il a besoin pour sa décomposition.

Dans la *préparation de l'acide chlorhydrique avec le chlorure de sodium et l'acide sulfurique*, il se forme d'abord du bisulfate :



La quantité de chaleur nécessaire est par conséquent presque nulle. Lorsqu'il se forme du monosulfate :



il faut au contraire 15 800 calories; pour terminer la réaction, on est donc obligé de chauffer le mélange, comme d'ailleurs l'expérience l'a montré.

Pour calculer la quantité totale de chaleur dont un four à sulfate a besoin, nous admettons que les 98 kg. d'acide sulfurique nécessaires pour la décomposition de 117 kg. de chlorure de sodium sont employés avec une teneur en eau de 30 kg., qu'en moyenne l'acide chlorhydrique se dégage avec une température de 400° et la vapeur d'eau avec 500°, tandis que le sulfate est chauffé à 600°. — Si l'on admet comme chaleur spécifique du sulfate 0,232, il faut pour le chauffage des 142 kg. de sulfate :

$$142 \times 0,232 \times 600 = 19\,766 \text{ calories.}$$

La chaleur spécifique de l'acide chlorhydrique est égale en moyenne à 0,19, par conséquent :

$$73 \times 0,19 \times 400 = 5548 \text{ cal.}$$

Pour transformer 1 kg. d'eau à 17° environ en vapeur à 500°, 812 calories sont nécessaires; pour 30 kg. il faut donc 24 360 calories. — Par conséquent, il faut pour :

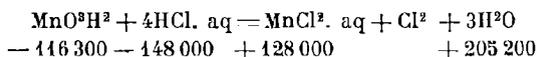
L'échauffement du sulfate.....	19 766 calories
— de l'acide chlorhydrique.....	5 548 —
— de la vapeur d'eau.....	24 360 —
Le travail chimique.....	15 800 —
Soit en totalité (en nombre rond).....	<u>66 000 calories</u>

Lors de la condensation de l'acide chlorhydrique, il y a à éliminer par refroidissement pour

La vapeur d'eau.....	24 360 calories
L'acide chlorhydrique, chaleur spécifique.....	5 548 —
— — chaleur de dissolution.....	15 000 —
Soit en totalité (en nombre rond).....	<u>45 000 calories</u>

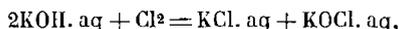
On admet que la vapeur d'eau seule, mais non les gaz du foyer, se rend à la condensation. — Il est évident que ces nombres indiquent seulement de quelle manière — en se basant sur des analyses correspondantes — de pareils calculs peuvent être effectués.

Conformément à la facilité de l'*oxydation de la boue Weldon*, ce processus est accompagné d'un développement de chaleur, la formation de l'hydrate d'oxydure fournissant 94 770 calories, celle de l'hydrate de peroxyde 116 280. La décomposition de ce dernier par l'acide chlorhydrique concentré donne :

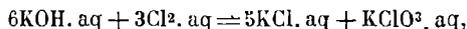


en nombre rond, 69 000 calories. Par conséquent, dès que le mélange est porté à la température de réaction, le chlore se dégage sans difficulté.

Les conditions thermiques de la *fabrication du chlorure de chaux* ne sont pas encore déterminées, mais on sait que, d'après la réaction :



24 600 calories deviennent libres, lors de la formation de l'*hypochlorite de potassium* en solution aqueuse, et que, lors de la formation du *chlorate de potassium* en solution aqueuse :



97 000 calories sont mises en liberté.

PRÉPARATION ÉLECTROLYTIQUE DU CHLORE, DES ALCALIS ET DES CHLORATES.

La préparation du chlore et des chlorates d'une part et celle des alcalis et des carbonates alcalins d'autre part par décomposition électrolytique du chlorure de sodium et du chlorure de potassium ont acquis, dans ces dernières années, une telle importance que la plupart des anciens procédés seront probablement peu à peu remplacés par l'électrolyse ¹.

Relativement à la *théorie de l'électrolyse*, nous ne pouvons que renvoyer aux ouvrages spéciaux ².

Unités électriques. — Les unités légales de mesures électriques sont l'ohm, l'ampère et le volt.

L'*ohm* légal est l'unité de la résistance électrique. Il est représenté par la résistance d'une colonne de mercure de 1 mm² de section, de 106,3 cm. de longueur et du poids de 14,4521 gr., à la température de la glace fondante.

L'*ampère* est l'unité d'intensité du courant électrique. Il est représenté par le courant électrique variable qui lors de son passage à travers une solution aqueuse de nitrate d'argent précipite en une seconde 0,0011183 gr. d'argent, d'après KOHL-RAUSCH (1886), ou 0,00011192, d'après PELLAT et POTIER (1890).

Le *volt* est l'unité de la force électromotrice. Il est représenté par la force électromotrice qui, dans un conducteur, dont la résistance est égale à un ohm, produit un courant électrique de un ampère.

D'après cela, 1 ampère fournit 0,01044 mg. d'hydrogène et par suite 0,01044 mg.

1. D'après LUNGE (1896), le chlorate de potasse a été préparé la première fois par électrolyse à Villers-sur-Hermès et ensuite à Vallorbes, mais les alcalis et le chlore ont été obtenus d'abord en Allemagne (Griesheim). Les fabriques de produits chimiques de Griesheim-s-Main et Electron, puis Bitterfeld, déjà autrefois étroitement liées et qui s'occupent sur une très grande échelle de la préparation électrolytique de la *potasse caustique* et du *chlore*, ainsi que du chlorure de chaux avec le chlorure de potassium, se sont réunies en une nouvelle société, la CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON, à laquelle appartient aussi la nouvelle usine de Ludwigshafen. D'autres sociétés préparent aussi électrolytiquement de la potasse caustique et du carbonate de potasse, ainsi que du chlorure de chaux avec le chlorure de potassium; telles sont, par exemple, les ALKALIWERKE WESTERBEGELN, la fabrique de produits chimiques de Bukau et les ELEKTROCHEMISCHEN WERKE, à Bitterfeld.

On ne possède aucune indication exacte sur l'établissement des DEUTSCHEN SOLVAY WERKE, à Bernberg, dans lequel on travaille d'après le procédé CASTNER-KELLNER. En Angleterre, la COMPAGNIE CASTNER-KELLNER serait engagée dans un procès relatif aux brevets. Les relations venant d'Amérique s'expriment favorablement sur ce procédé. Il serait appliqué dans deux nouvelles usines de SOLVAY ET C^o, à Jemappes (Belgique), et de LJUBIMOFF-SOLVAY, à Moscou.

[En France, la SOCIÉTÉ DES SOUDIÈRES ÉLECTROLYTIQUES, à Livet et Ganet, sur la Romanche (Isère), LA VOLTA, Société Lyonnaise de l'industrie électrochimique près Moutiers, sur l'Isère, la C^o GÉNÉRALE D'ÉLECTROCHIMIE à Bozel (Savoie) et la SOCIÉTÉ INDUSTRIELLE DE PRODUITS CHIMIQUES, à la Motte-Breuil fabriquent de la soude et du chlore par électrolyse, tandis que la SOCIÉTÉ FRANÇAISE D'ÉLECTROCHIMIE, à St-Michel-de-Maurienne, et la SOCIÉTÉ DES FORCES MOTRICES ET USINES DE L'ARVE préparent du chlorate de potasse électrolytique.]

2. VOY. AD. MINET, *Théorie de l'électrolyse*, Paris, Masson et C^o, et *Traité théorique et pratique d'électro-chimie*, p. 230 et suiv. Paris, 1900.

d'équivalents de tous les autres éléments et combinaisons ¹. 1 ampère-heure fournit 4,025 gr. d'argent, ou

0,03758 gr. d'hydrogène,
1,322 gr. de chlore,
1,491 — de soude (NaOH),
1,716 — de potasse (KOH).

L'unité du travail électrique est le volt-ampère (VA) ou watt = 0,102 kilogrammètres. 1 kilowatt = 1000 watts, par conséquent 1 kilowatt-heure = 1,359 chev. = 864 calories. En outre (par seconde) :

VA	Kgm.	Calorie.	Cheval.
1	0,102	0,00024	0,00136
9,81	1	0,00235	0,0133
4164	425	1	5,73
736	75	0,1765	1

1 cheval-heure = 635 calories.

La *quantité de travail* nécessaire pour la décomposition d'une quantité déterminée d'une combinaison ou l'extraction d'un élément ou d'une combinaison s'obtient en multipliant les ampères-seconde ou heure par la *tension* en volts déterminée par des expériences.

PRÉPARATION DU CHLORE PAR ÉLECTROLYSE DES CHLORURES FONDUS.

Procédés de Lyte, Vautin et Hulin. — LYTE (1892, 1894 et 1895) a proposé de fondre et de décomposer par électrolyse le chlorure de plomb obtenu comme produit

intermédiaire dans différentes opérations. La chaudière A (fig. 487), employée pour la fusion, est chauffée au moyen du foyer MN. B désigne la cellule à électrolyse d'argile ou de graphite en forme de cloche, dont le bord inférieur plonge dans le plomb fondu L et dans laquelle a lieu le dégagement du chlore. Aux anodes E formées de baguettes de charbon creuses avec âme en métal fondu sont reliés les conducteurs du courant. Le tube de chargement F est fixé au couvercle mobile B₁ de la cloche B. G est un tube adducteur à gaz et G₁ un tube abducteur; H est la cathode, qui plonge dans le plomb fondu; ce dernier coule par D.

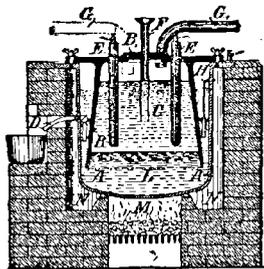


Fig. 487. — Appareil de Lyte pour l'électrolyse du chlorure de plomb fondu.

VAUTIN (1894 et 1895) veut électrolyser les chlorures fondus en employant un bain de plomb comme cathode. Le plomb (ou l'étain) qui se trouve sur la sole du four forme la cathode dans le circuit électrique. Sur le bain métallique, on charge ensuite dans le four C (fig. 488), à l'aide des trémies S, du chlorure de sodium ou de potassium. Une ou plusieurs baguettes de charbon F, formant les anodes, sont enfon-

1. H = 1, ce qui ici est plus commode; si O = 16, on a $\frac{1,118}{107,03} = 0,01036$ mg. d'hydrogène

cées dans la couche saline. Ces baguettes sont placées dans des tubes G en terre réfractaire, afin de les préserver de l'action de la flamme traversant le four au-dessus de la couche saline. Ces tubes servent aussi pour recueillir le gaz chlore, qui se dégage aux anodes et est ensuite amené par la conduite H dans la chambre X; celle-ci renferme de l'hydrate de chaux, afin de produire du chlorure de chaux destiné au blanchiment.

Lorsque l'opération est en marche, on chauffe le four C, de façon à produire une température qui puisse non seulement maintenir à l'état liquide le plomb (ou l'étain) chargé sur la sole, mais encore fondre la couche saline. Lorsque le circuit est fermé, le sodium (ou le potassium) qui devient libre à la surface du bain métallique s'allie aussitôt avec le plomb (ou l'étain). Une chaudière N, qui peut être chauffée à l'aide du foyer M, dont la flamme, par les carneaux L, contourne l'enveloppe de N, est en communication par l'intermédiaire du tube P avec la sole A et se remplit également par ce même tube de plomb (ou d'étain) fondu. Si maintenant le bain de plomb ou d'étain contenu dans le four C s'allie avec le sodium (ou le potassium) séparé par l'électrolyse, la formation de l'alliage s'étend aussi au plomb ou à l'étain contenu dans la chaudière N. Si mainte-

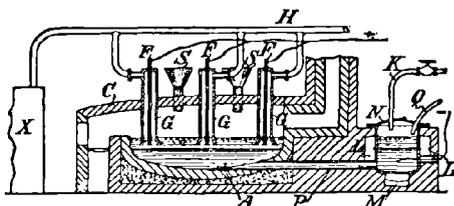


Fig. 488. — Appareil de Vautin pour l'électrolyse du chlorure de sodium ou de potassium fondu.

nant, dans celle-ci, on sépare de l'alliage le sodium ou le potassium, ces derniers sont remplacés sur la sole du four C par du sodium ou du potassium frais provenant de l'électrolyte salin flottant à la surface du bain de sodium ou de potassium. Pour séparer le sodium ou le potassium, on les transforme en *hydrate de sodium* ou *hydrate de potassium* au moyen d'un jet de vapeur, que l'on envoie sur la charge de la chaudière N, à l'aide d'un tube K. L'alcali caustique ainsi préparé peut être évacué à l'état liquide par un robinet de vidange. La haute tension que nécessite le procédé et les pertes de sodium impossibles à éviter ont, d'après KERSHAW (1899), mis obstacle à sa généralisation.

Suivant HULIN (1895 et 1898), on a produit la séparation d'un alliage homogène de plomb et de sodium, qui est plus lourd que l'électrolyte, en suspendant dans la masse fondue, à côté des anodes en charbon, des caisses en charbon ou en une matière difficilement fusible, qui contenaient du plomb. Un peu de chlorure de plomb était dissous dans le chlorure de sodium. Les caisses avec le plomb étaient mises en communication avec les anodes, de façon qu'une partie du courant passât par les anodes en charbon, où le chlore se dégageait à l'état gazeux. Une partie réglable du courant était déviée de telle sorte que le plomb contenu dans les caisses servait d'anode et faisait qu'il se formait et se dissolvait dans le chlorure de sodium fondu autant de chlorure de plomb qu'il en était décomposé par le courant. Le plomb qui se trouvait sur le fond du creuset de fusion servait de cathode. Comme lors de l'électrolyse du chlorure de sodium contenant du chlorure de plomb il se sépare un alliage de sodium et de plomb qui est plus lourd que le sel fondu, il n'est pas nécessaire de recouvrir d'une matière isolante les parois du vase de fusion en fer.

Dans les expériences effectuées sur une grande échelle, on a employé un courant de 7 volts de tension, et l'on a travaillé avec des densités de courant d'environ 7500 ampères par m². 12 p. 100 du courant servaient à la décomposition du chlorure de plomb. On obtint par cheval-heure 81 gr. de chlore pur et 54 gr. de sodium sous forme d'alliage avec le plomb. Cet alliage contient environ 23 à 25 p. 100 de sodium ; il est très cassant, il a une couleur grise et, suivant la teneur et le mode de préparation, il présente une cassure conchoïdale ou grenue et il est généralement cristallisé. Son poids spécifique varie de 3 à 3,3. Les alliages avec 30 p. 100 de sodium et plus s'enflamment spontanément à l'air.

La transformation du sodium de l'alliage en soude caustique au moyen d'eau est très facile à réaliser. Il faut, d'après le principe du contre-courant, traiter d'abord les alliages par les solutions les plus concentrées et ensuite avec de l'eau pure, afin de modérer la réaction trop tumultueuse de l'eau pure sur les alliages riches en sodium. En outre, on obtient ainsi directement, sans évaporation, des solutions avec 750 à 800 gr. d'alcali caustique par litre. Les solutions ne renferment pas de plomb et sont exemptes de chlore, de sulfate et de sulfure. Le plomb est après la lixiviation réemployé comme cathode. La perte en plomb s'élève à un peu moins de 1/2 p. 100. Les pertes en chlorure de sodium par volatilisation, etc., ne dépassent pas 4 p. 100.

L'alliage de plomb et de sodium peut aussi être employé comme agent de réduction, par exemple lors de la préparation de l'*antipyrine*, pour la réduction de nitrates en *nitrites*, de sulfites en hydrosulfites et pour des usages analogues, notamment dans les cas où il importe d'avoir une action réductrice modérée. Comme, lorsque la lixiviation du sodium est faite convenablement, le plomb reste à l'état poreux, on peut couler l'alliage en forme de grilles et obtenir ainsi des plaques cathodes pour accumulateurs. D'un autre côté, si l'on chauffe l'alliage au rouge sombre en présence de l'air, on produit en même temps l'oxydation du sodium et du plomb avec formation de plommate de sodium, dont le traitement par l'eau laisse du peroxyde de plomb.

Dans des expériences faites avec le procédé HULIN à Modane, en Savoie, on a, d'après KERSHAW (1899), lancé un courant de 2 000 ampères et 32 volts dans 4 creusets avec du chlorure de plomb et du chlorure de sodium. La force électromotrice était de 7 volts et 2 400 ampères par m². 1 cheval électrique fournirait par jour 1,85 kg. de chlore et 1,24 kg. de sodium :

	FORCE ÉLECTRO- MOTRICE	RENDEMENT				UTILISATION	
		par A.-heure		par Kw.-heure		p. 100	
Voie humide :	Volts.	NaOH.	Cl.	NaOH.	Cl.	Courant.	Énergie.
Hargreaves-Bird...	3,4	1,196	1,057	351	310	80	54
Castner-Kellner...	4	1,363	1,136	340	284	91	52,3
Théorie.....	2,3	1,495	1,322	650	574	100	100
Voie sèche :							
Hulin.....	7	1,052	0,907	156	129	69,3	41,5
Théorie.....	4,2	1,495	1,322	356	314	100	100

Énergie électrique nécessaire pour la production de 1 tonne de soude caustique à 70 p. 100 et 21 tonnes de chlorure de chaux :

	Kw.-heures.
Hargreaves-Bird, voie humide.....	2 609
Castner-Kellner —	2 604
Hulin, voie sèche.....	6 106

L'électrolyse des *solutions aqueuses* est bien plus avantageuse que celle des chlorures fondus.

PRÉPARATION DU CHLORE ET DES ALCALIS PAR ÉLECTROLYSE
DES CHLORURES ALCALINS EN SOLUTIONS AQUEUSES.

Électrodes. — Il est important pour la pratique de l'électrolyse de se servir d'électrodes durables. On emploie le plus souvent des électrodes en charbon (en graphite de cornue notamment). D'après ZELNER (1899), la bonne qualité d'un charbon ne dépend pas de son poids spécifique, mais simplement de sa structure, c'est-à-dire de la résistance que ses particules opposent à leur séparation par les gaz dégagés pendant l'électrolyse; une faible porosité est en général favorable, mais elle n'est pas une garantie de la résistance. Les électrolytes neutres ou alcalins favorisent la résistance des électrodes; un dégagement d'oxygène en solution acide agit d'une manière particulièrement fâcheuse; le chlore seul attaque relativement peu les électrodes en charbon. L'usure d'un corps en charbon dépend dans certaines limites seulement de la tension et de l'intensité du courant, c'est-à-dire qu'il est indépendant de la forme et de la surface active de l'électrode, c'est-à-dire que densités de courant et consommation de charbon sont proportionnelles entre elles (les électrolytes étant supposés les mêmes). Les corps en charbon durent d'autant plus longtemps que la conductibilité de l'électrolyte est plus grande, que par conséquent sont plus basses la tension dans le bain et la température de ce dernier. Un rapport convenablement choisi entre la résistance du charbon et celle du bain prolonge la durée du charbon.

D'après STEFFAHNY (1896), du charbon fait avec un mélange comprimé de goudron, de noir de fumée et de graphite moulu est, avant la cuisson, muni d'un revêtement pavimenteux d'un charbon plus résistant ou mieux de fragments de graphite de cornue peu chers, que l'on enfonce entièrement ou partiellement dans la masse du charbon encore mou ou que l'on applique sur celui-ci à l'aide d'une matière agglutinante convenable; le charbon étant ainsi préparé, on procède à sa cuisson.

HÖPFNER (1897) recommande des plaques de charbon cannelées. D'après des indications plus récentes du même auteur, un nombre convenable de baguettes ou morceaux de charbon de dimensions quelconques sont, à l'aide d'un mastic formé d'une matière non conductrice, comme par exemple l'asphalte, le brai, le cellulôïd, la paraffine, etc., collés ou mastiqués exactement ensemble de façon à former une plaque ou bien fixés sur une plaque comme les rangées de poils d'une brosse. On obtient ainsi une plaque électrode dont les différents morceaux de charbon qui la composent sont en général tout à fait ou en majeure partie isolés les uns des autres à la surface. Quelques-unes des plaques électrodes ainsi confectionnées sont, après que tous les points non conducteurs ont été rendus conducteurs d'un côté par frottement avec de la poudre de graphite, munies par voie galvanique d'un revêtement métallique.

Le *platine* constitue une excellente matière pour électrodes. D'après HERÄUS (1896), deux ou plusieurs baguettes de matière conductrice qui sont recouvertes d'une feuille de platine s'y appliquant bien exactement et qui ont été déjà employées telles quelles comme électrodes, sont réunies ensemble supérieurement au moyen de pièces intermédiaires conductrices ou non, puis sur l'intervalle qu'elles laissent entre elles est jetée une mince lame de platine, jusqu'au point où elles plongent dans le bain électrolytique. Avec cette lame de platine, les deux côtés jouent naturellement le rôle de surface active électrolytiquement, pendant que le contenu des tubes unis les uns aux autres par la lame amène des quantités de courant beaucoup plus grandes que celles que la lame de platine seule pourrait amener sans être endommagée. Le tube de platine doit avant ou après l'introduction de son contenu être fermé avec soin inférieurement avec du platine, afin que le liquide électrolytique ne puisse pas pénétrer à l'intérieur du tube.

Pour économiser le platine, SCHERING (1895) fixe par cuisson sur une plaque de grès de la poudre de platine mélangée avec 5 p. 100 d'azotate basique de bismuth.

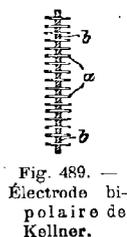


Fig. 489. —
Électrode bi-
polaire de
Kellner.

KELLNER (1896) recommande des électrodes en *fils de platine* . Ses *électrodes bipolaires* se composent de fils, d'étroites ou larges bandes de platine, qui traversent une paroi ou une plaque imperméable formée d'une substance non conductrice, de façon que leurs pointes ou arêtes fassent librement saillie de chaque côté. On peut employer comme électrodes de petits morceaux de fil de platine *a* (fig. 489), qui traversent une cloison *b* en matière non conductrice servant de support, de façon que leurs extrémités fassent librement saillie de chaque côté de la cloison. Celle-ci peut recevoir la forme d'une plaque et elle constitue avec les fils de platine qui la traversent une électrode à pointes. L'action des pointes ou des arêtes des électrodes ainsi formées se fait alors sentir des deux côtés de la cloison. Par suite de l'action des pointes ou des arêtes, de pareilles électrodes permettent de travailler avec une densité de courant tout à fait impossible à atteindre jusqu'ici; elles permettent avec de très petites quantités de platine d'obtenir un très grand effet et les appareils électrolytiques sont considérablement réduits.

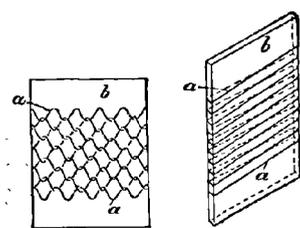


Fig. 490.

Autres formes d'électrodes
bipolaires.

Fig. 491.

Ses *électrodes à pointes* ou *à arêtes* consistent en un corps diélectrique (verre, porcelaine, ébonite, celluloïd, etc.), façonné en forme de plaque *b* (fig. 490), qui est fixé dans un réseau *a* en fils de platine, dont la largeur des mailles varie de 3 à 8 mm., suivant la distance des électrodes. A la place d'un réseau ou treillis de fils métalliques, on peut aussi employer un seul fil de platine long *b* (fig. 491), qui est enroulé plusieurs fois autour du corps diélectrique, de façon que les circonvolutions soient éloignées les unes des autres de 3 à 5 mm., suivant la distance entre les électrodes. De pareilles électrodes agissent comme des plaques de platine pleines, de sorte que par leur emploi on épargne une grande quantité de ce métal cher; comme les surfaces des fils travaillent avec une grande densité de courant, elles rendent possible l'exécution d'opérations qui ne pouvaient être prati-

quées avec aucune des électrodes connues. Pour appliquer dans la pratique ces électrodes, par exemple celle qui est représentée par la figure 491, à un appareil électrolytique, la plaque *b*, autour de laquelle est enroulé le fil *a* de façon à former des circonvolutions convenablement distancées, est enfoncée dans les rainures de pièces latérales, en verre, en porcelaine, en gutta-percha, en caoutchouc, en celluloïd, etc., qui, d'une part, déterminent et maintiennent constante la distance entre deux électrodes et, d'autre part, maintiennent la partie de l'électrolyte qui se trouve entre deux pareilles électrodes séparée de celle qui se trouve entre deux autres et empêchent de cette façon les pertes de courant par courts-circuits.

Les figures 492 et 493 représentent un appareil électrolytique avec électrodes

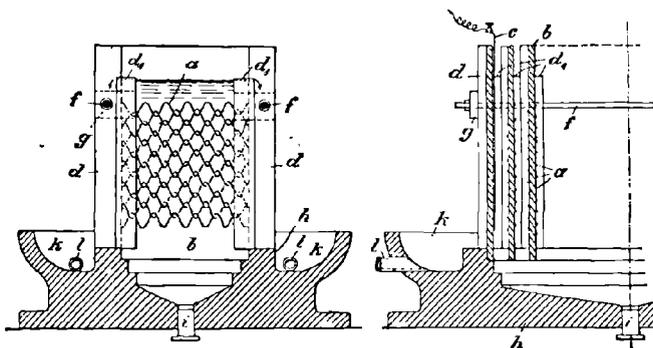


Fig. 492.

Fig. 493.

Appareil électrolytique avec électrodes bipolaires.

bipolaires. Les côtés *d* des électrodes placées parallèlement les unes aux autres sont maintenus et fixés solidement à l'aide d'écrous par l'intermédiaire des tirants en ébonite *f*, qui passent à travers des trous dont ces côtés sont munis, et les pièces transversales *g* appliquées sur les plaques extrêmes. Le bloc d'électrodes ainsi formé est placé dans la cuvette *h*, qui est munie dans son fond d'un tube adducteur *i* pour l'électrolyte et, latéralement, d'une rigole *k* et d'un tube abducteur *l*. Les plaques extrêmes sont mises en communication à l'aide des pinces *c* avec les fils polaires d'une source électrique. L'électrolyte pénétrant dans l'appareil monte entre les plaques-électrodes en couches séparées les unes des autres; il est électrolysé par les fils et, passant par-dessus les pièces *d*, qui à cet effet sont tenues plus courtes et disposées en forme de gouttière en *d*, sur l'un des côtés des plaques, il tombe dans la rigole *k* de la cuvette, de laquelle il s'écoule par le tube *l*.

Afin de diminuer la polarisation pendant l'électrolyse, HESSEL (1896) recommande des fils minces placés verticalement avec circulation simultanée de l'électrolyte, de façon que les bulles d'hydrogène se déposant sur les cathodes et qui par elles-mêmes restent difficilement adhérentes aux fils minces, soient entraînées immédiatement après leur formation par le mouvement de circulation de l'électrolyte.

Diaphragmes. — Un diaphragme pour l'électrolyse de solutions aqueuses doit pouvoir résister à l'électrolyte, il doit en outre être imperméable pour ce dernier, mais perméable pour le courant, c'est-à-dire pour les ions inévitablement transportés avec le courant.

KELLNER (1895) recommande des diaphragmes en *savon*, RIEKMANN (1892) de diaphragmes en *albumine*; mais de pareils diaphragmes ne peuvent durer que bien peu de temps.

Le *papier-parchemin* est promptement détruit. Mais si le liquide des anodes renferme de prime abord, outre le chlorure de potassium, une certaine quantité, par exemple, 2 p. 100 environ, de chlorure de calcium ou de magnésium, etc., il se forme au bout de très peu de temps sur le parchemin un dépôt homogène solidement adhérent, qui se compose de chaux ou de magnésie et de chlorures. Lorsque le dépôt a acquis une épaisseur suffisante, 8 mm. environ, on limite l'afflux de la chaux fraîche au liquide de l'anode à une quantité déterminée, à 20 p. 100 environ, par exemple, de façon que ce liquide puisse en dissoudre encore d'autres quantités, et, à partir de ce moment, le dépôt conserve à peu près son épaisseur. En même temps, l'homogénéité du parchemin fait que ce dépôt s'étend parfaitement uniformément sur toute sa surface, c'est-à-dire qu'il s'est formé sur le parchemin facilement destructible un nouveau diaphragme résistant.

KILIANI (1895) recommande des caisses-diaphragmes en papier-parchemin, carton d'amiante et matières analogues.

HÖPFNER (1892) propose de recouvrir avec du collodion des tissus, du feutre, etc.

D'après STEFFAHNY (1896), on peut obtenir une nitration homogène et une grande résistance en nitrant d'abord isolément les éléments, tels que les fils, les rubans, les écheveaux de coton ou autres matières végétales, qui doivent former le tissu, et préparant ensuite ce dernier en employant en même temps, afin d'augmenter encore sa résistance, des substances minérales convenables, comme des fils d'amiante ou du verre.

D'après RIEKMANN (1893), on dissout de la gélatine ou de la colle de poisson dans aussi peu d'eau que possible, on ajoute environ à 20 p. 100 de bichromate de potassium (rapporté à la gélatine), que l'on a dissous dans un peu d'eau, puis on incorpore de l'amiante dans le mélange, avec lequel on confectionne des feuilles ou des plaques, on dessèche celles-ci et finalement on les expose à l'action de la lumière solaire directe. Ou bien on étend la gélatine, traitée par le bichromate, sur du papier d'amiante et on l'y laisse bien pénétrer. Au lieu d'exposer au soleil les plaques ou les feuilles, on peut aussi les passer dans un bain d'hyposulfite de soude. — Plus tard (1895), RIEKMANN a recommandé l'amiante couvert d'une couche de sable.

HEEREN (1896) propose un diaphragme en feutre de caoutchouc durci. — Le diaphragme de WIERNIK (1894) se compose de plusieurs couches de tissu d'amiante. — HARGREAVES et BIRD recouvrent une gaze de fils métalliques avec un mélange d'asbeste, de chaux éteinte et de verre soluble. On étend l'asbeste transformé en une masse en consistance d'une bouillie sur l'un des côtés de l'électrode perméable faite d'un réseau de fils métalliques et on laisse ensuite durcir (1896). — PARKER (1894) prépare (par fusion) de la laine de spath-fluor et en forme des masses feutrées. — Les *cellules d'argile* ordinaires sont peu résistantes; d'après HAUSSERMANN (1894), la masse de PUKALL (sorte de biscuit de porcelaine préparé par la manufacture de Berlin) est beaucoup meilleure. — FAURE (1893) propose une maçonnerie poreuse, la Société des salines de l'Est des plaques de pierre calcaire (1895). — LUXTON (1898) mélange 1 volume de ciment de Portland avec 2 volumes de plâtre, de chaux, de

charbon, de cendre, etc., et 2 volumes de sable de mer. Le mélange est gâché avec de l'eau et la pâte obtenue est laminée en plaques. — Les *plaques de ciment* seraient plus résistantes. — HÖPFNER (1897) recommande des plaques de mica munies de trous très fins.

DARLING et HARRISON (1898) emploient un cylindre en tôle A (fig. 494), qui, comme il est indiqué en a , est fixé à un fond plein B; dans ce cylindre se trouve un cylindre plus petit, qui est également perforé comme il est indiqué en a' , et fixé aussi à un fond plein B'. On fonde de la magnésie dans un four électrique et on lui communique ainsi un état vitreux analogue à celui d'un verre presque limpide. Cette magnésie est ensuite moulue ou pulvérisée de façon qu'elle passe encore à travers une gaze de 20 mailles, mais qu'elle ne traverse plus une gaze de 30 mailles. L'intervalle entre les cylindres A et A' est ensuite rempli avec cette masse vitreuse grenue, comme il est indiqué en C, et cela jusque dans le voisinage de leur bord supérieur; sur cette matière, on met ensuite une couche D de ciment ou d'un autre mastic, afin de maintenir à sa place la matière grenue.

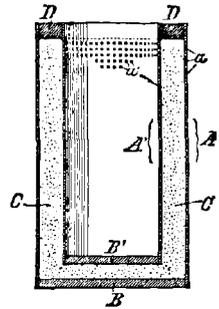


Fig. 494. — Diaphragme de Darling et Harrison.

D'après l'indication des Fabriques de couleurs de Höchst (1894), tous les diaphragmes osmotiques connus, comme les plaques d'argile, les plaques d'amiante, etc., ont l'inconvénient de ne jouer que très imparfaitement le rôle de séparateurs, ou bien de présenter une si grande résistance à la conduction, que la quantité de courant consommée occasionne des frais trop élevés. On peut, autant que cela est possible, éviter cet inconvénient en armant les diaphragmes osmotiques, d'un seul ou des deux côtés, de lames g (fig. 495) disposées en forme de jalousies et formées d'une matière dense, non osmotique. Les lames des jalousies sont inclinées de bas en haut, de façon que le point le plus bas d'une lame ne se trouve pas plus haut que le point le plus haut de la lame qui se trouve immédiatement au-dessous. L'effet de ce dispositif repose essentiellement sur ce que la plaque osmotique est préservée par les jalousies qui y sont adaptées contre l'action des produits de décomposition gazeux qui se forment; les jalousies imperméables forcent à monter vers les parties supérieures du bain les bulles gazeuses dégagées pendant l'électrolyse, et on a ainsi un diaphragme osmotique relativement mince, offrant une faible résistance à la conduction, mais permettant cependant une séparation suffisante des produits de la décomposition. — La figure 495 montre un appareil muni du dispositif qui vient d'être décrit, avec lames de jalousie adaptées de chaque côté du diaphragme. A est la chambre des anodes, K celle des cathodes, P la plaque d'amiante, g_1, g_2, \dots, g_n sont les lames de jalousie disposées obliquement de bas en haut.

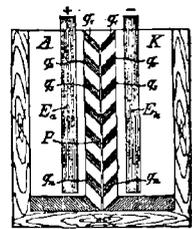


Fig. 495. — Appareil avec diaphragme osmotique muni de lames de jalousie imperméables,

Un diaphragme répondant à toutes les exigences est malheureusement encore inconnu.

Électrolyse avec emploi de diaphragmes. — Nous pouvons nous dispenser de mentionner les anciennes méthodes.

Procédé Greenwood (1892). — Ce procédé est employé par le CAUSTIC SODA AND CHLORINE SYNDICATE. *a* (fig. 496) est la paroi extérieure du vase à électrolyse; elle sert en même temps de cathode; sa borne *c* correspond avec le pôle négatif d'une dynamo. Le cylindre *d* en charbon métallisé forme en même temps l'anode, dont la borne *e* est en communication avec le pôle positif de la source électrique. L'anode *d* est isolée de la cathode *a* par une plaque d'ardoise *f*, placée sur le fond du vase. A une distance convenable entre l'anode *d* et la cathode *a* se trouve une cloison poreuse *g*, qui partage le vase en deux compartiments, celui des anodes ou du chlore *h* et celui des cathodes ou de la soude *i*. Le diaphragme est formé par un certain nombre d'augets *j* en forme de V, qui sont remplis de fibres d'amiante ou de stéatite en poudre. Les augets sont placés les uns dans les autres, afin d'empêcher la diffusion du gaz chlore dégagé dans le compartiment des cathodes *i* et de maintenir séparées aussi complètement que possible les unes des autres les combinaisons mises en liberté dans les compartiments *h* et *i*. Au début, ces derniers sont remplis avec une solution de chlorure de sodium, qu'au moyen des tubes *l* et *m* on y fait couler dans leur partie inférieure des réservoirs établis à un niveau supérieur. Le liquide monte rapidement et il est décomposé par le courant électrique qui le traverse; le chlore se dégage alors dans le compartiment des anodes *h* et de la soude se forme dans celui des cathodes *i*.

Fig. 496. — Appareil de Greenwood pour l'électrolyse du chlorure de sodium.

Procédé des fabriques de couleurs Meister Lucius et Brüning (1894). — Le liquide à électrolyser est amené entre les électrodes, de façon à être réparti à droite et à gauche sous forme de deux courants en un plan qui soit au moins aussi grand que la surface des électrodes et à être ensuite entraîné sur les côtés externes des électrodes. La figure 497 montre un pareil dispositif. Le liquide coule dans les cellules à décomposition d'un réservoir placé à une certaine hauteur, par conséquent sous pression, par des tubes $r_1, r_2 \dots r_n$, rangés verticalement les uns au-dessus des autres entre les électrodes et qui dans toute leur longueur sont pourvus de petites ouvertures dirigées à droite et à gauche. Le liquide est entraîné à l'aide de deux tubes R_1 et R_2 placés verticalement sur les côtés externes des électrodes et qui sont munis de petits trous sur toute

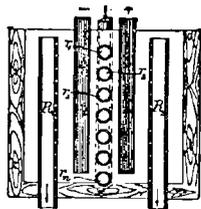


Fig. 497.

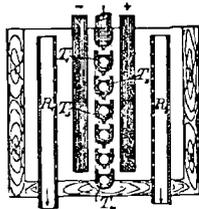


Fig. 498.

Appareils à électrolyse des fabriques de couleurs Meister Lucius et Brüning.

leur longueur. Les liquides éconduits coulent dans deux bacs, desquels ils sont refoulés dans le réservoir dont il a été question plus haut, après avoir été portés à leur concentration primitive. La figure 498 montre un dispositif dans lequel le

liquide saturé est amené à l'aide des augets $T_1, T_2 \dots T_n$, qui sont munis de petits trous dans toute leur longueur.

PEYRUSSON (1896) donne aux deux électrodes la forme de vis, sur lesquelles il fait arriver le liquide. — CRANEY (1894 et 1895) propose d'employer des cloches fermées inférieurement au moyen de sable ou autres matières poreuses, afin d'empêcher le chlore et la soude de se recombiner. ANDREOLI (1894) considère qu'il est important de ne donner au liquide qu'une faible profondeur.

Dans tous ces procédés, on obtient à la cathode une solution qui, contient avec du chlorure alcalin non décomposé, 10 p. 100 environ d'hydrate alcalin. Cette solution cathodique est soumise à l'évaporation; pendant cette opération, le chlorure non décomposé se précipite et est recueilli par salinage, après quoi la lessive alcaline est ordinairement traitée pour produit solide. L'élimination du sel par ce moyen peut être poussée jusqu'à une teneur de 2 à 3 p. 100 dans le produit fini¹. La fabrication de produits chimiques de Griesheim livre de la potasse caustique, dont la majeure partie est fabriquée de cette manière². MARX (1889) a proposé, pour séparer l'alcali formé d'avec le sel, de faire passer pendant l'électrolyse un courant d'acide carbonique, afin de le précipiter à l'état de bicarbonate. KELLNER (1896) traite le liquide cathodique par des gaz de foyer, afin de séparer la soude par cristallisation.

Procédé Hargreaves et Bird. — HARGREAVES et BIRD (1894) emploient pour l'extraction des alcalis une cellule qui renferme un diaphragme poreux sur l'un des côtés duquel se trouve, juxtaposée ou unie avec lui, la cathode formée d'un tissu métallique fin ou d'une plaque de métal perforé, tandis que l'anode et la solution de sel à décomposer se trouvent de l'autre côté du diaphragme. Le compartiment de la cellule dans lequel est la cathode ne renferme aucun liquide, à l'exception des petites quantités qui traversent le diaphragme ou sont introduites sous forme de vapeur, de pluie fine, etc., afin d'enlever les particules du cation (de la soude ou de sa combinaison) adhérentes à la surface de la cathode, la solution ainsi produite étant retirée continuellement ou seulement de temps en temps du compartiment cathodique. S'il s'agit de préparer de la soude ou du bicarbonate de soude, on amène dans le compartiment en question un courant d'acide carbonique.

Dans un autre dispositif imaginé ultérieurement (1895 et 1896) par HARGREAVES et BIRD, la paroi terminale C_3 (fig. 499), en commun avec une anode A_x , limite une chambre collectrice D_x ; vient ensuite un diaphragme A_1 , puis un cadre de cellule

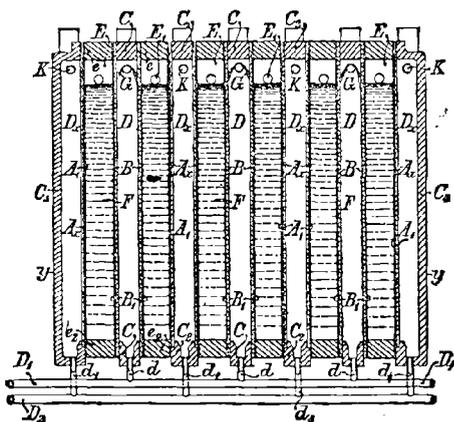


Fig. 499. — Appareil de Hargreaves et Bird.

1. D'après SOLVAY (1895), on ajoute, pour séparer le chlorure de sodium, une lessive de soude concentrée.

2. Le calcul des prix de revient établi par HÄUSSERMANN en 1895 ne doit plus maintenant être exact.

$e e_1 e_2 e_3$, et un diaphragme B_1 ; la cellule circonscrite par ces deux diaphragmes et le cadre est remplie avec l'électrolyte F . Après le diaphragme vient une cathode B , puis, s'y rattachant immédiatement, un cadre de chambre de cathode C et une autre cathode B ; ces deux cathodes et le cadre C forment une chambre collectrice cathodique D . Viennent maintenant un diaphragme B_1 , un cadre de cellule $e e_1 e_2 e_3$, et un diaphragme A_1 ; la cellule ainsi formée, de même que la première, renferme l'électrolyte. On trouve après cela une anode A , un cadre de chambre d'anode C_2 et une anode libre A_2 ; par ces deux anodes et le cadre est limitée une chambre collectrice anodique D_2 . Viennent maintenant un nouveau diaphragme A_1 , un cadre de cellule $e e_1 e_2 e_3$, et ainsi de suite. L'appareil se termine par une anode libre A_x et une deuxième paroi terminale C_2 , qui toutes les deux limitent une chambre collectrice.

Il est à remarquer que dès que, dans la partie moyenne de l'appareil deux anodes libres A_x alternent avec deux cathodes libres B , il est indifférent que les électrodes aux extrémités de l'appareil soient des anodes A_x ou des cathodes B .

Les chambres collectrices cathodiques D communiquent par les ajutages d avec la conduite abductrice principale D_1 . Les produits volatils dégagés dans les chambres collectrices anodiques peuvent être entraînés par le tube abducteur K . Les cellules E sont munies du tube abducteur E_1 pour l'électrolyte. Le liquide provenant de condensation ou de filtration est entraîné des chambres collectrices anodiques par les ajutages d_1 de la conduite abductrice correspondante D_2 . Les électrodes libres, au lieu d'être faites d'un tissu métallique, peuvent être en charbon perforé. Il est avantageux de donner à ce dernier la forme d'une scie (a , fig. 500) du côté touchant au diaphragme. Afin de maintenir de pareilles plaques de charbon bien appliquées contre les diaphragmes et en même temps ne pas les endommager,

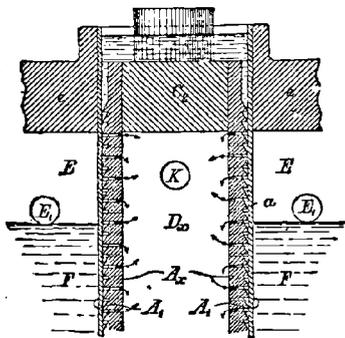


Fig. 500. — Appareil Hargreaves et Bird; autre disposition des électrodes.

les pièces qui doivent les recevoir sont munies de rainures dans lesquelles les plaques de charbon sont placées aussi près que possible des diaphragmes, de sorte que ces derniers seulement sont serrés par les cadres et exposés à la pression des chevilles destinées à assujettir les différentes pièces. Entre l'électrode perforée et dentée et le diaphragme, on fait couler de l'eau, qui est introduite sans interruption ou de temps en temps dans l'intervalle supérieur qui se trouve entre les deux. Le passage du courant électrique est ainsi rendu plus facile et le produit formé sur cette surface anodique est entraîné. L'eau, comme cela est représenté sur une plus grande échelle par la figure 500, peut être amenée, à l'aide d'une petite auge formée par le cadre des cellules e , qui entoure supérieurement les électrodes en charbon, entre l'électrode en charbon A_x et les diaphragmes A_1 . Dans quelques cas, cette auge est indispensable, et c'est ce qui a lieu dès que la vapeur fournit la quantité d'eau nécessaire à l'électrode. Lorsqu'on se sert d'eau elle descend avec une très grande lenteur.

HARGREAVES (1896) donne la relation des résultats d'un travail de 59 jours, avec 15 cellules placées les unes derrière les autres. La surface des diaphragmes de

chaque cellule s'élevait à 0,5 m². L'intensité du courant était égale à 20 ampères par 0,1 m² de surface de diaphragme. On consumma en force électromotrice entre 3 et 3,5 volts. Deux plaques munies de bourrelets pressaient les diaphragmes, jouant le rôle de parois latérales, contre les cadres des cellules, de sorte qu'il en résultait un espace jusqu'à un certain point étanche, qui servait à recevoir des anodes. En dehors de cet espace, le diaphragme était soutenu par une forte toile de cuivre, qui servait aussi de cathode. Entre les deux diaphragmes se trouvait de l'eau salée concentrée; de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique étaient injectés dans les compartiments des cathodes, afin de détacher la soude caustique se produisant sur les cathodes en toile de cuivre et de la transformer en carbonate. La solution alcaline s'écoulait sans interruption des compartiments des cathodes. L'acide carbonique était fourni par les gaz perdus d'une machine à gaz. L'acide chlorhydrique affaibli sortant avec le chlore par une ouverture du compartiment des anodes était dépouillé de chlore dans une chambre particulière, et retournait ensuite à la source salée pour y être saturé. Le chlore était traité pour *chlorure de chaux*. — Le travail continué pendant 59 jours donna en moyenne le résultat suivant :

Moyenne de la densité de courant par pied carré (0,1 m ²)	18,7 ampères
Moyenne de la force électromotrice par cellule.....	3,4 volts
Moyenne du degré d'action du courant.....	80,3 p. 100
Chlorure de sodium resté indécomposé pour 100 vol. de sodium obtenu sous forme de carbonate.....	7,7 vol.

Avec tant soit peu d'attention la quantité du chlorure de sodium contenu dans la soude produite pourrait être réduite à 3 molécules et même moins pour 100 molécules d'alcali. Le chlore actif dans le chlorure de chaux s'élevait en moyenne à 37,5 p. 100, mais dans quelques cas il montait à 39 p. 100. Le chlore retiré des vases à électrolyse contenait 97,5 à 98,5 p. 100 Cl. — 2 000 chevaux électriques décomposeraient par jour 17050 tonnes de chlorure de sodium et l'on obtiendrait ainsi 26 025 tonnes de chlorure de chaux à 37 p. 100 et 15 075 tonnes de soude à 58 degrés.

D'après des communications plus récentes (1898), le procédé est appliqué sur une grande échelle par la GENERAL ELECTROLYTIC PARENT COMPANY, à Farnworth (Angleterre), après avoir donné de bons résultats dans une petite usine d'essais. Comme anodes, on emploie ordinairement des électrodes en charbon, comme cathodes des toiles de cuivre C (fig. 503) de grande surface. Les diaphragmes se trouvent en contact immédiat avec ces dernières; ils ont environ 6 mm. d'épaisseur, ils sont en fibres d'amiante, transformées en plaques solides à l'aide d'un mélange de silicates; ces plaques permettent l'osmose, mais s'opposent à la filtration du liquide. Les figures 501 et 502 montrent une coupe longitudinale et une coupe transversale de la cellule. On électrolyse une solution salée, qui est pompée dans la chambre des anodes, d'où elle sort ensuite par sa partie inférieure. Le sodium rencontre dans la chambre des cathodes un courant de vapeur et s'en écoule inférieurement sous forme de solution de soude caustique ou, si l'on emploie en même temps de l'acide carbonique (fig. 503), sous forme de solution de carbonate de sodium. Le chlore (Cl) est envoyé dans des chambres contenant de la chaux. Avec la solution de carbonate de sodium on obtient directement des cristaux de soude. La cellule usitée jusqu'à ce jour, qui avait

10 m² de surface de diaphragmes et de cathodes, décomposait en moyenne par vingt-quatre heures 106 kg. de sel et on obtenait 177 kg. de chlorure de chaux avec 37 p. 100 de chlore actif et 280 kg. de soude cristallisée ou 95 kg. de soude calcinée. Le courant employé avait une tension de 3,9 volts et une intensité de 2300 ampères. La tension à la dynamo était de 4,7 volts. On consommait donc 14,5 chevaux électriques, qui d'après les prix ordinaires auraient coûté par jour 8 fr. 75. Le rendement du courant s'éleverait à 97 p. 100 de la théorie. Le coût de deux diaphragmes de 3 m. de longueur sur 1,5 m. de hauteur serait de 13 fr. 15 environ. On calcule comme si les diaphragmes devaient être renouvelés tous les mois, mais ils en durent quelquefois deux. La Société a l'intention de produire annuellement dans 150 cellules 12 800 tonnes de chlorure de chaux, 3 700 tonnes de soude calcinée, 8 000 tonnes de cristaux de soude et 700 tonnes de soude caustique. — La soude contiendrait 97,7 p. 100 de carbonate de sodium, 1,02 de chlorure de

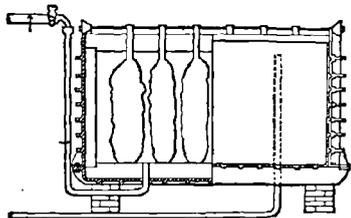


Fig. 501.

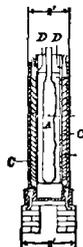


Fig. 502.

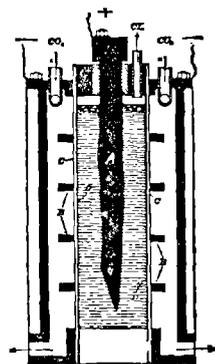


Fig. 503.

Disposition récente de l'appareil Hargreaves et Bird.

sodium, 0,76 de sulfate de sodium, 0,52 de sulfite de sodium. (Les combinaisons du soufre proviennent du gaz employé pour la carbonatation, lequel est fourni par une machine à gaz.) Les 250 cellules occuperaient un espace de 3 500 m².

D'après HULLIS (1895 et 1898), la cathode sert de paroi poreuse au vase à électrolyse, la soude caustique séparée sur elle se diffuse au dehors et est continuellement entraînée par de l'eau, de sorte qu'elle ne peut pas s'enrichir dans le bain. On éviterait ainsi l'altération de la pureté de l'alcali par des chlorures, les pertes en chlore actif et en soude caustique par des réactions secondaires et la perte d'énergie par décomposition de l'eau. HULLIS travaille en grand avec des tensions de 4,3 volts et des densités de courant de 4 ampères par décimètre carré. Les anodes sont en coke. Il n'est donné aucune indication précise sur la matière des *cathodes-filtres* et sur leur mode de préparation. Le rendement du courant en soude caustique et en chlore s'élève à 82-85 p. 100 environ de la théorie. On obtient des lessives avec 13 p. 100 environ de soude caustique. Le chlorure de sodium est en majeure partie séparé lors de l'évaporation.

Procédé Le Sueur. — LE SUEUR (1898) fabrique de l'hydrate de sodium et du chlore par électrolyse du chlorure de sodium, en se servant de forces hydrauliques peu chères (Rumford-Falls, États-Unis). La première cellule employée dans la pratique (fig. 504) consistait en une cloche en grès, plus tard en ardoise, qui était fermée au moyen d'un diaphragme en amiante. La cathode était formée d'une toile

de fer sur laquelle reposait le diaphragme. Des charbons maintenus par du plomb formaient les anodes. Le tout était placé dans une cuve en fer contenant de l'eau salée. Une cellule consommait une force électromotrice de 4 volts.

La principale difficulté du procédé était de retenir l'hydrate de sodium dans le compartiment cathodique, parce que les meilleurs diaphragmes n'empêchent pas la diffusion. Si on laisse monter le liquide dans le compartiment des anodes plus haut que dans celui des cathodes, on diminue ainsi la diffusion de l'hydrate de sodium. En outre, si en ajoutant de l'acide chlorhydrique on maintient toujours acide le liquide de l'anode, on évite la formation d'hypochlorite. On retire le chlore de l'acide chlorhydrique avec celui du sel.

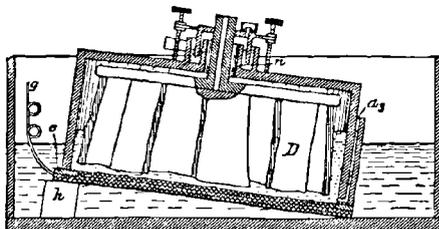


Fig. 504. — Appareil primitif de Le Sueur.

La cellule actuellement employée (fig. 505) se trouve dans une cuve large de 1,5 m., longue de 2,8 m. et profonde de 0,45 m. Elle est faite de plaques d'ardoise, maintenues par un châssis en bois. Un enduit de ciment remplit les joints et protège le bois. Une barre transversale partage la cellule en deux parties. Elle forme un pont auquel sont suspendus la cathode en toile et le diaphragme, qui sont tous les deux coudés, afin de permettre aux bulles d'hydrogène de se dégager plus facilement. La cathode est en communication avec la cuve en fer, qui sert en même temps de conducteur pour le courant. Le fils-anodes, qui sont formés d'un alliage de platine et d'iridium, pénètrent dans l'appareil en passant à travers des tubes de verre fixés dans le couvercle de la cellule. Chaque cellule possède environ 60 anodes ainsi

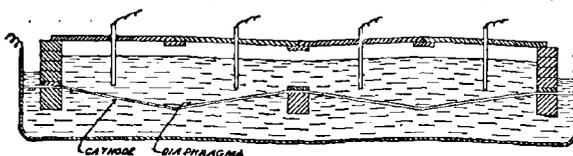


Fig. 505. — Nouvel appareil de Le Sueur.

constituées. Les frais de renouvellement du platine y compris le travail ne s'élèvent qu'à la moitié du coût du charbon seul, qui était autrefois employé.

L'ELECTRO-CHEMICAL COMPANY, à Rumford-Falls, fait passer à travers chaque cellule un courant de 1 000 ampères avec une tension de 6,5 volts; cependant cette haute tension n'est pas nécessaire. Comme la cathode en fer se trouve entièrement dans la solution de soude, elle n'est pour ainsi dire pas attaquée. Les diaphragmes n'ont besoin d'être renouvelés que toutes les sept semaines environ.

Les cellules sont rangées en séries de vingt-deux. Trois séries sont servies par deux dynamos. L'hydrogène dégagé est en partie utilisé pour le travail du platine. Le chlore est absorbé par de la chaux dans des chambres de plomb. Les lessives alcalines sont évaporées dans le vide et le sel indécomposé qui a cristallisé est séparé au moyen de turbines. L'hydrate de sodium brut ainsi obtenu contient 74 p. 100 Na^2O . Le rendement moyen en chlore s'élève par jour à 90 p. 100, et par semaine à 87 p. 100, parce que le compartiment des anodes ne peut pas être maintenu constamment acide.

Les frais de construction d'une usine produisant par jour 9 000 kg. de chlorure de chaux et 3 150 kg. de soude caustique concentrée s'élèveraient (non compris les dépenses pour la force et la vapeur) à 315 000 francs.

Dépenses journalières :

Sel, 5 850 kg.....	85 ^{fr} , ²⁵
Chaux, 4 530 kg.....	126 , ²⁵
Acide chlorhydrique, 900 kg.....	105 , ⁰⁰
Charbon (pour l'évaporation et la production de la force des 250 chev. nécessaire), 7 tonnes à 15 fr. 75.....	110 , ²⁵
Main-d'œuvre, 45 hommes à 8 fr. 35 en moyenne.....	378 , ⁰⁰
Administration, tenue des livres.....	39 , ⁴⁰
Emballage.....	78 , ⁷⁵
Huile, pertes, etc.....	52 , ⁵⁰
Impôts, assurance.....	26 , ²⁵
Réparations, amortissement.....	126 , ²⁵
Divers.....	26 , ²⁵
Force (1 000 chev., le cheval électrique annuel compté 63 fr.)..	173 , ²⁵
Total.....	1337 , ⁴⁰

Rendement journalier :

9 000 kg. de chlorure de chaux, à 0 fr. 175 le kg.....	1575 , ⁰⁰
3 150 kg. de soude caustique à 0 fr. 175 le kg.....	551 , ²⁵
	<hr/>
	2126 , ²⁵
A déduire pour transports, etc.....	288 , ⁷⁵
	<hr/>
Recettes brutes par jour.....	1837 , ⁵⁰

Appareils à électrolyse avec cathode en mercure sans diaphragmes. —

Les appareils pour l'électrolyse des chlorures alcalins à l'aide de cathodes en mercure ont généralement cela de commun que le métal mis en liberté est absorbé par le mercure de la cathode et l'amalgame ainsi obtenu est dédoublé en dehors de la cellule à décomposition en hydrate alcalin et mercure, qui est retourné dans l'appareil. Il n'y a pas de diaphragmes. ATKINS (1892) voulait faire couler sans interruption du mercure sur la cathode. SINDING-LARSEN (1895 et 1896) met l'amalgame formé en contact avec de l'eau au moyen d'un tambour rotatif; STÖRMER (1897), KOCH (1897), ARLT (1898), BRUNEL (1898) et RHODIN (1899) font circuler le mercure de différentes manières.

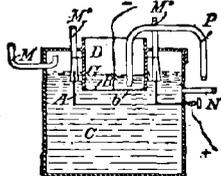


Fig. 506. — Appareil de Vautin.

Procédé Vautin. — VAUTIN (1894), se basant sur la cohésion du mercure qui s'oppose à son écoulement à travers de très petites ouvertures, recommande une cathode formée d'une couche mince de ce métal, portée par un treillis ou tamis, afin d'obtenir un contact immédiat entre la cathode en mercure et l'électrolyte. Dans la figure 506, A désigne l'anode, B la cathode en mercure, C l'électrolyte (solution de chlorure de sodium). La cathode est supportée par le treillis *b* formant le fond de la chambre D. L'électrolyte est complètement exclu de la chambre D. Au-dessus de la cathode en mercure B, la

chambre D est en général remplie d'eau ou d'un autre liquide convenable G. Le sodium séparé à la cathode se rassemble sur elle en formant un amalgame ou, lorsque le mercure est recouvert d'eau, il se transforme en *soude caustique*. On obtient alors celle-ci séparément de l'électrolyte, de sorte que toute opération ayant pour but leur séparation serait ainsi évitée (?).

Procédé Solvay. — D'après SOLVAY ET C^{ie} (1899), il suffit de renouveler la couche supérieure du mercure, parce que l'amalgame, à cause de son poids spécifique plus faible, se maintient à la surface. On dispose donc l'appareil (fig. 507) de façon que la surface du mercure occupe une position parfaitement horizontale, et à une extrémité de l'appareil on fait écouler l'amalgame par un trop-plein C, disposé à peu près à la hauteur du niveau du mercure et un tube D. La rentrée du mercure régénéré a lieu à l'extrémité opposée de l'appareil par le moyen du vase à pression H et du tube B. La solution salée est amenée et évacuée par les tubes S et S'. L'appareil servant pour la régénération du mercure, dans lequel l'amalgame joue le rôle d'anode, peut être disposé d'après le même principe que l'électrolyseur ou sans circulation méthodique des liquides.

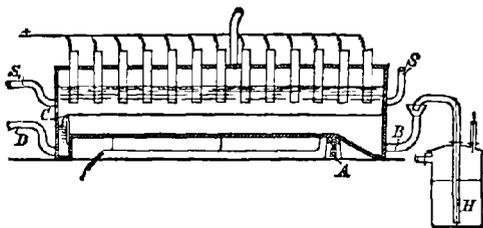


Fig. 507. — Appareil de Solvay et C^{ie}.

D'après des indications plus récentes de SOLVAY, le liquide qui se trouve dans l'appareil électrolytique se compose de deux couches : dans l'inférieure, c'est-à-dire dans la partie en contact avec le mercure, il se forme une couche saturée ou presque saturée de sel, qui se trouve par suite au maximum de densité ; sur cette couche en existe une autre beaucoup plus pauvre en sel et par suite moins dense. Dans cette dernière se trouvent les anodes. Lors de l'électrolyse de chlorures alcalins au moyen de cathodes en mercure, on peut facilement maintenir ces deux couches de densités différentes, parce que l'opération n'occasionne pas de dégagement de gaz sur le mercure. La couche inférieure dense produit les bons effets d'un diaphragme sans ses inconvénients. Comme elle reste continuellement en contact avec le mercure et qu'elle ne se mêle pas avec le liquide saturé de chlore entourant l'anode, elle demeure exempte de chlore ; il résulte de là que la reformation du chlorure alcalin à l'anode est impossible, et l'on peut obtenir l'utilisation complète du courant. La ligne limite des deux couches liquides entre l'anode et la cathode doit donc se trouver, par exemple, à la demi-distance. Par suite du travail électrolytique, il règne dans les deux couches une tendance à la diminution de leur richesse saline. On doit par suite les maintenir artificiellement à leur degré de saturation. Le meilleur moyen pour cela consiste à faire écouler sans interruption, mais séparément, le liquide des deux couches à une extrémité de l'appareil, puis à l'enrichir en sel et ensuite à le faire rentrer dans l'appareil à l'autre extrémité. L'alimentation de chaque couche est réglée de façon que la différence de densité convenable soit donnée aux deux couches liquides.

Dans la figure 508, E désigne le vase à électrolyse, A les anodes, K la cathode en mercure, S la solution salée concentrée, S₁ la solution plus faible, S₂ la solution

faible saturée de chlore. Dans la figure 508, il y a, à chaque extrémité du vase E, entre ses parois frontales et l'anode voisine, deux vannes V et V₁ placées à une certaine distance l'une de l'autre. Les vannes internes V₁ plongent jusqu'au-dessous du plan des anodes et les externes V jusqu'au-dessous des internes. Les espaces entre les vannes V et les parois du vase communiquent par une conduite tubulaire R, dans laquelle sont intercalés à une extrémité de E une pompe P et à l'autre extrémité un bac B chargé de sel. Les espaces entre les paires de vannes communiquent de la même manière à un niveau plus élevé, comme cela est indiqué par les embouchures R₁.

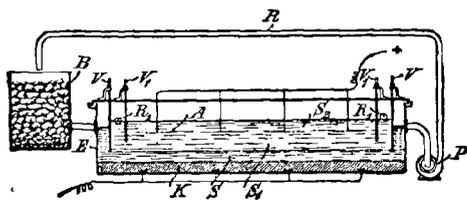


Fig. 508.

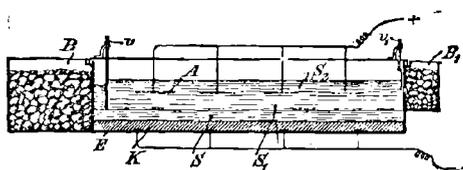


Fig. 509.

Autres dispositions de l'appareil Solvay.

Dans le dispositif de l'appareil représenté par la figure 509, il n'est pas en général tenu compte de la circulation. A l'extrémité gauche, le vase E communique par un certain nombre d'ouvertures avec un grand bac à sel B et à l'extrémité droite, à un niveau plus élevé, avec un bac à sel plus petit B₁, par une ouverture que l'on peut régler au moyen d'un registre v₁. Une vanne v, placée à une certaine distance devant les ouvertures du bac B, plonge dans le vase E jusqu'au-dessous du plan de l'ouverture du bac B₁. Par suite de cette disposition, il se maintient sur le mercure une couche S, qui, proportionnellement à la plus grande quantité de sel absorbé dans le bac B, est plus concentrée que la couche S₁.

Procédé Castner. — CASTNER (1894) veut produire par voie électrolytique, avec une solution de chlorure de sodium, un amalgame de sodium en se servant d'une électrode en mercure et le faire passer dans un deuxième compartiment, où a lieu la décomposition de l'amalgame, c'est-à-dire la formation de l'alcali caustique. Pour assurer la circulation du mercure et de l'amalgame, les cellules électrolytiques sont disposées de façon qu'on puisse, à des intervalles réguliers, leur imprimer un mouvement d'oscillation ou les incliner, de manière que le mercure ou l'amalgame qui se trouve sur le fond d'un compartiment coule vers le compartiment le plus voisin dans la série, duquel il se retire après y avoir subi une certaine action.

Les figures 510 et 511 représentent un appareil électrolytique A avec trois compartiments. Par l'intermédiaire d'un couteau B, la partie postérieure de l'appareil s'appuie sur une plaque métallique fixe C, reposant sur un support D. La partie antérieure repose sur un excentrique F, mû par l'arbre E. Cet excentrique s'applique sur la plaque métallique A ou immédiatement sur le fond de la cellule. Cependant,

comme celle-ci est fréquemment construite en ardoise ou en une matière analogue, il est souvent convenable de munir le fond d'une plaque métallique. L'arbre E est mis en mouvement sur les coussinets N au moyen de la poulie K et de la courroie L. Sa vitesse de rotation et la forme de l'excentrique varient nécessairement et dépendent de l'inclinaison qui doit être donnée à la cellule, ainsi que de la rapidité avec laquelle doit se répéter ce mouvement de bascule. Avec une couche de mercure ou d'amalgame épaisse de 3 mm. environ, l'amplitude du mouvement oscillant de

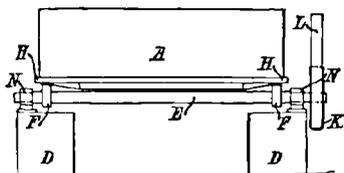


Fig. 510.

Appareil de Castner.

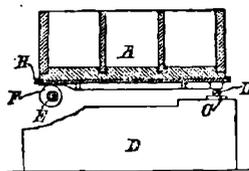


Fig. 511.

l'extrémité antérieure du vase ne doit être que de 3 mm. au-dessus et 3 mm. au-dessous de la position horizontale.

CASTNER a, plus tard (1896), employé des cellules placées les unes derrière les autres et communiquant entre elles électriquement exclusivement au moyen du métal liquide; ce dernier est maintenu dans un mouvement continu, afin de transporter le métal alcalin précipité dans la première cellule (de laquelle le chlore se dégage à l'état gazeux) dans la seconde cellule, où l'amalgame formé par le mercure et le métal alcalin joue le rôle d'anode et abandonne ce dernier en présence d'eau, en donnant naissance à l'hydrate du métal alcalin.

Lorsqu'il s'agit, par exemple, de préparer de la *soude caustique* pure avec du chlorure de sodium, il doit être précipité en un temps déterminé dans la première cellule autant de sodium qu'il en est mis en liberté dans le même temps dans la seconde, parce que lorsqu'il n'y a pas de sodium dans le mercure, pendant que celui-ci se trouve dans la seconde cellule, il se produit une oxydation du mercure, c'est-à-dire de grandes pertes. Maintenant, dans la première cellule (la cellule à soude caustique) l'activité est toujours égale à 100 p. 100; dans la seconde (la cellule à chlore), au contraire, par suite de la décomposition partielle de l'eau ou de la recombinaison d'une partie du sodium, il est pratiquement impossible d'obtenir une activité de 100 p. 100: c'est pour cela qu'il est important, pour empêcher l'oxydation du mercure, qu'il passe plus de courant à travers la première cellule qu'à travers la seconde, ce que l'on peut obtenir : 1° en faisant passer le courant pendant un certain temps seulement par la première cellule, jusqu'à ce qu'il se soit séparé une certaine quantité de sodium, après quoi le courant est envoyé dans les deux cellules, jusqu'à ce que presque tout le sodium qui a été précipité dans le mercure pendant ce temps, comme auparavant, soit arrivé dans la seconde cellule; on continue ensuite de la même manière; 2° en employant deux dynamos, dont le courant total passe par la première cellule, tandis qu'une partie du courant seulement est envoyée dans la seconde; 3° en employant un courant principal et un court-circuit d'une partie de ce dernier. Il est convenable de régler le courant de façon qu'il reste toujours 0,2 p. 100 environ de sodium dans l'amalgame.

La force électromotrice qui est nécessaire dans la première cellule pour la décomposition du chlorure de sodium en ses éléments, le chlore et le sodium, est théoriquement égale à 3 volts environ, tandis que la force électromotrice produite dans la deuxième cellule par la décomposition de l'amalgame de sodium s'élève théoriquement à 0,7 volt. Dans la pratique, on obtient de bons résultats avec un courant de 4 volts et 450 ampères environ, et la différence entre le courant qui passe à travers la première cellule et celui qui traverse la seconde doit être réglée de façon qu'elle corresponde à l'activité atteinte dans la première cellule.

Dans l'appareil représenté par les figures 512 et 513, la cellule quadrangulaire A est partagée par une cloison B en deux chambres ou compartiments A_1 et A_2 . La partie inférieure de la cellule est ronde en D et le fond est fermé par une plaque métallique E, au-dessous de laquelle on a ménagé un espace creux F, qui reçoit par le tube GG, de l'eau ou un autre agent de réfrigération. La communication élec-

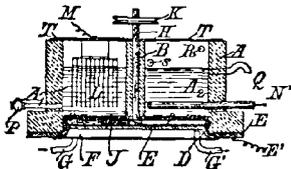


Fig. 512.

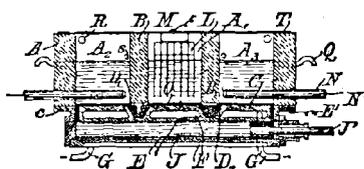


Fig. 513.

Nouvel appareil de Castner.

trique de la plaque de fond E est désignée par E'. A travers la cloison B passe un arbre H, qui est armé inférieurement de lames hélicoïdales I et supérieurement d'une poulie motrice K. Les électrodes négatives sont suspendues dans la chambre A_1 et reliées au conducteur M. L'électrode positive N pénètre dans la chambre A_2 et elle est reliée au conducteur N_1 , qui se partage en deux bras N_2 et N_3 . La cloison B est munie en B_1 d'une semelle métallique, qui toutefois ne touche pas le fond de la cellule. O désigne la couche de mercure ou un autre métal ou alliage liquide. Le compartiment A_2 est pourvu d'un tube de vidange avec fermeture P, tandis que le tube pour la sortie du liquide du compartiment A_2 est désigné par Q, celui pour le gaz par R et le tube d'introduction du liquide dans A_2 par S. Les deux chambres ou compartiments sont recouverts par des plaques de verre ou d'autre matière T.

Lorsque la cellule a été chargée de mercure jusqu'au niveau O, cette couche de mercure, avec la cloison B et la semelle métallique B_1 , qui est amalgamée immédiatement par le mercure, produit une séparation complète des solutions à introduire. Le compartiment A_2 est rempli avec de l'eau ou avec une solution étendue d'hydroxyde et A_1 avec une solution saturée de chlorure de sodium. L'agitateur est ensuite mis en rotation lente et on fait passer de l'eau par les tubes G et G_1 à travers l'espace creux F. Maintenant, afin de laisser le sodium séjourner dans le mercure, on ferme le circuit de façon que N_1 et E_1 soient reliés aux bornes correspondantes de la dynamo pendant une heure environ, après quoi on interrompt cette communication et on fait passer le courant de N_1 vers M pendant environ neuf heures. D'après la seconde méthode, dans laquelle on emploie deux dynamos X (fig. 514), le circuit auxiliaire nécessaire est formé par les conducteurs N_1 et E_1 tandis que le courant principal passe par N_3 M. Si, par exemple, l'activité de la première cellule

est égale à 90 p. 100, 1/10 du courant qui passe par N doit être dérivé par E_1 . D'après la troisième méthode, on obtient le résultat désiré en dérivant en court-circuit une partie du courant principal, comme le montre la figure 515; lorsque le sodium descend dans l'amalgame beaucoup au-dessous de 0,2 p. 100, la résistance au passage du courant à travers la seconde cellule (ou la cellule à soude caustique) devient alors plus grande et l'excès de courant retourne par le conducteur E_1 .

Après que l'on a chargé l'appareil et qu'on l'a mis en circuit d'après l'une ou l'autre des méthodes indiquées, le chlore est mis en liberté dans le compartiment A_2 , et il se dégage par l'ouverture R, dans un collecteur approprié. La solution, qui est maintenue saturée par des additions de sel renouvelées de temps en temps, peut être évacuée et remplacée par une solution fraîche exempte d'hypochlorites et de sulfate de calcium; lorsque ces substances se trouvent en grande quantité dans la solu-

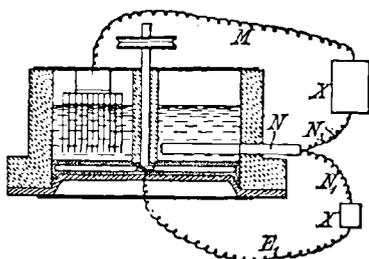


Fig. 514. — Appareil de Castner avec deux dynamos.

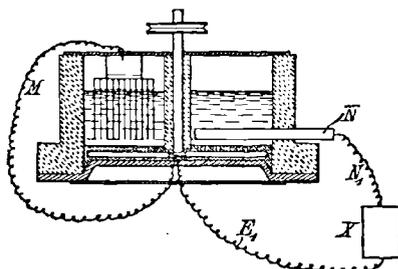


Fig. 515. — Appareil de Castner fonctionnant avec court-circuit.

tion du chlorure, elles nuisent beaucoup à la marche de l'opération. Au début de celle-ci, la résistance est grande, parce que la solution faible de soude caustique contenue dans A_2 conduit mal l'électricité; mais dès que cette solution est concentrée, la résistance diminue considérablement. En marche continue, lorsque la solution renfermée dans A_2 a atteint une certaine concentration, on maintient cette dernière en faisant arriver lentement de l'eau dans le compartiment au fur et à mesure de la formation de la soude caustique, pendant que par P on retire une solution de soude caustique de concentration uniforme. De cette façon, sans que le niveau se modifie dans le compartiment, on arrive à obtenir une solution de soude caustique s'écoulant en un courant continu¹.

Procédés Kellner. — Les procédés de KELLNER ont donné les meilleurs résultats. Il a d'abord (1893) recommandé une cathode formée d'une mince couche de mercure verticale, séparée, par des cloisons conductrices du courant, du compartiment des anodes, qui contient la solution de l'électrolyte. Pendant l'électrolyse, de l'eau coule continuellement au-dessus de la couche de mercure, tandis que les gaz qui peuvent être mis en liberté sont aspirés du compartiment des anodes ou se dégagent dans l'air. Le mercure joue le rôle d'intermédiaire entre l'électrolyte, séparé de lui par la cloison et l'eau avec laquelle il se trouve en contact, en absorbant à l'état métallique à travers la cloison, par exemple lors de l'électrolyse du chlorure de sodium, le sodium séparé comme cation et le cédant sans interruption à l'eau, qui, avec déga-

1. CASTNER s'est plus tard associé avec KELLNER.

gement d'hydrogène et développement de chaleur, forme avec lui de l'hydrate de sodium NaOH.

Le dispositif suivant a donné en grand d'excellents résultats. Les cloisons A (fig. 516), qui séparent le mercure du compartiment des anodes et en même temps le maintiennent, peuvent être en argile poreuse ou formées de carton d'amiante imprégné d'une matière gélatineuse et appliqué sur une plaque d'ardoise perforée, ou bien de deux plaques d'ardoise munies d'orifices alternants et entre lesquelles se trouve une couche de laine de verre et de scorie, d'amidon et de charbon, ces derniers, avant d'être placés dans l'appareil, ayant été plongés dans une lessive de soude concentrée ou dans de l'eau bouillante. Entre ces cloisons se trouve le mercure B. Afin de pouvoir employer de ce métal une quantité aussi faible que possible, et cependant pouvoir construire l'appareil sans grande dépense, on place dans le mercure un corps C, ordinairement en fonte, qui remplit presque complètement l'espace entre les cloisons et permet au mercure de ne former qu'une couche mince. Ce corps sert en même temps à maintenir le vase à réaction D à une hauteur déterminée. Le vase D se compose d'un cadre ouvert en haut et en bas, s'appliquant sur le côté interne du compartiment cathodique formé par les cloisons, et qui plonge dans le mercure aussi profondément que l'y force la position de la vis E; dans l'espace creux F limité par le cadre on

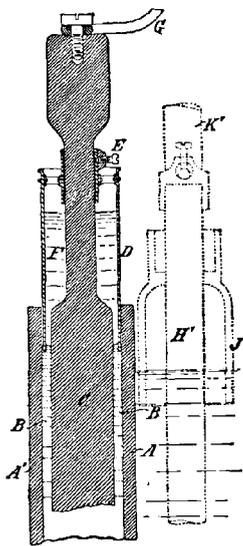


Fig. 516. — Appareil de Kellner (1893).

verse de l'eau ou le liquide que l'on désire combiner avec le cation mis en liberté. Le mercure est mis en communication avec le pôle négatif G de la source électrique à l'aide d'un fil directement ou par l'intermédiaire du corps C. Les anodes H' peuvent être faites avec un conducteur quelconque, résistant à l'anion mis en liberté. Un cadre J en forme de cloche porte les anodes et éconduit le gaz dégagé par K'.

Le deuxième appareil de KELLNER date de 1895. Il se compose d'une bassin A,

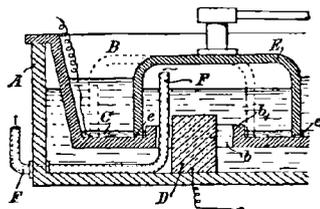


Fig. 517. — Appareil de Kellner (1895), avec anodes vorticales.

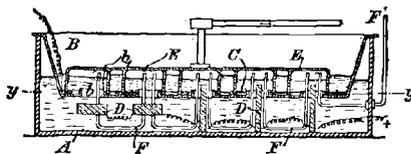


Fig. 518. — Appareil de Kellner (1895), avec anodes horizontales.

(fig. 517 et 518) destiné à recevoir l'électrolyte à décomposer, et d'une auge B suspendue dans A et dont le fond est pourvu d'ouvertures b; celles-ci sont entourées par les rebords b', qui empêchent la couche de mercure C couvrant le fond de l'auge et servant de cathode de s'écouler par les ouvertures b. Dans le compartiment élec-

trolytique du bassin A, les anodes D sont placées horizontalement ou verticalement, et dans ce dernier cas elles peuvent aussi pénétrer par les ouvertures *b* dans l'auge B. Chacune de ces ouvertures est recouverte par une cloche E en matière non conductrice, par exemple, en verre, en grès, en porcelaine, en ébonite, qui plonge par son bord libre dans le mercure et a une largeur plus grande que l'ouverture *b*, de façon qu'elle puisse être déplacée en tous sens dans une certaine mesure sur cette ouverture, le mouvement étant limité par le rebord *b'*. La cloche entoure, par conséquent, le compartiment à électrolyse en communication avec le bassin A et elle forme une cloison non conductrice du courant entre ce compartiment et l'autre compartiment de l'auge B, qui au-dessus de la cathode en mercure C formant fermeture est rempli d'eau, d'acide ou d'un autre corps, auquel le cathion doit être combiné. Pour que le mercure ne soit pas dérangé par le bord de la cloche glissant sur le fond de l'auge lors du déplacement de celle-là, on a ménagé dans le bord de la cloche ou dans le fond de l'auge des fentes ou entailles *e*. Du compartiment à électrolyse, un tube abducteur E conduit le gaz en dehors du bassin A. L'anode D et la cathode en mercure C sont en communication avec les fils polaires d'une source électrique convenable.

Plus tard (1896), KELLNER a de nouveau recommandé la *cathode en mercure mobile*. D'après ses indications, ce procédé constitue « la solution longtemps cherchée de ce problème de l'électrochimie, car elle procure à l'industrie un moyen d'effectuer, avec des appareils disposés verticalement, extrêmement simples, résistant et travaillant avec sécurité, sans l'emploi d'un diaphragme (d'une cloison poreuse), le dédoublement complet des chlorures métalliques, en utilisant complètement l'équivalent électrochimique de l'énergie ». Dans ce procédé, le mercure servant de cathode est employé sous forme de rubans étroits qui sont formés au moyen d'un système de gouttières et forcés par celles-ci de contourner les anodes en lignes hélicoïdales, tandis que dans une cellule séparée du compartiment à électrolyse ils sont continuellement dépouillés du cation absorbé. L'emploi de ce procédé permet de construire des appareils de tous les rendements que l'on désire. La quantité de mercure nécessaire est peu élevée par suite de la haute densité qu'il est possible d'atteindre, et la conduite du travail est simple, puisqu'il suffit, pour chaque appareil de même grandeur, d'élever sur la circonvolution initiale de la ligne hélicoïdale seulement la quantité de mercure qui est nécessaire pour une seule circonvolution.

Les figures 519 et 520 représentent en coupes verticale et horizontale un appareil construit dans la forme cylindrique. Les figures 521 à 523 montrent en perspective et partiellement en coupes verticale et horizontale le cylindre muni des gouttières hélicoïdales pour le mercure. Dans cet appareil, A est un cylindre en porcelaine ou en grès, qui est muni de nombreuses gouttières hélicoïdales *a*, *a'*, *a''*... *b*, *b'*, *b''* (dont, pour plus de clarté, on n'a dessiné

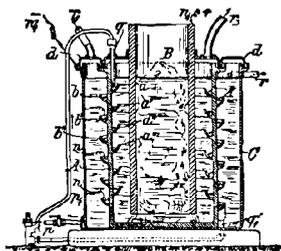


Fig. 519. — Appareil de Kellner (1896); coupe verticale.

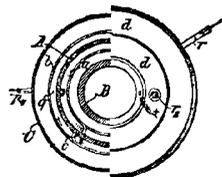


Fig. 520. — Appareil de Kellner (1896); coupe horizontale.

qu'un petit nombre), par lesquelles le mercure coule sous la forme d'un ruban étroit. Ces gouttières sont disposées sur le cylindre A de façon que celles qui forment les première, troisième, cinquième, etc. circonvolutions, c'est-à-dire les circonvolutions impaires, se trouvent sur le côté interne du cylindre, les gouttières formant les seconde, quatrième, sixième, etc. circonvolutions ou les circonvolutions paires étant sur son côté externe, et les gouttières internes qui se trouvent dans la cellule à électrolyse sont chacune en communication avec les gouttières externes au moyen d'une fente *c*, pratiquée dans la paroi du cylindre. Dans le cylindre A, dont la gouttière supérieure *a* reçoit le mercure par le tube *q*, est placée une anode (ou des anodes) B, de forme cylindrique, qui est remplie du sel solide à décomposer, de sorte que celui-ci ne peut pas pénétrer dans les gouttières à mercure, mais passant par en bas dans le liquide qui doit le dissoudre, il peut enrichir continuellement ce

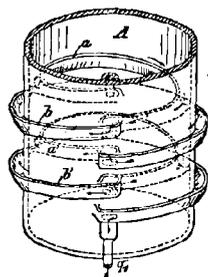


Fig. 521. — Vue en perspective du cylindre A des figures 519 et 520.

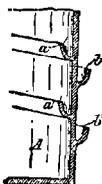


Fig. 522. — Coupe verticale d'une partie du cylindre A de la figure 521.



Fig. 523. — Coupo horizontale d'une partie du cylindre A (fig. 521).

dernier. Le tout est placé dans un vase C qui contient de l'eau et est fermé par un couvercle *d*; *r* est le tube d'entrée pour le liquide à décomposer et *r*₁ et *r*₂ sont les tubes abducteurs pour les gaz hydrogène et chlore. L'anode B est mise en communication avec le fil du pôle positif *n*₁ d'une source de courant et le mercure avec le fil négatif *n'*₁.

Si la résistance du long ruban de mercure devenait déjà plus appréciable le courant charrié étant considérable, il semblerait indiqué de faire communiquer ce ruban de mercure formant la ligne hélicoïdale, en différents points de sa longueur, avec le pôle négatif de la source électrique. Dans ce but, le vase C lui-même est fait en fer et à l'aide des fils *n* il est mis en communication conductrice avec le mercure en différents points, pendant que lui-même ramène à la dynamo par le fil *n'*₁ les courants ainsi rassemblés; cette disposition est indiquée à gauche dans la figure 519.

Lors de l'électrolyse du sel, du mercure est versé dans la gouttière supérieure *a*. De la solution de chlorure de sodium qui se trouve dans la cellule à décomposition, du sodium, dès que le courant est fermé, est maintenant séparé dans le mercure, pour, pendant le passage de ce dernier à travers la deuxième circonvolution *b* qui se trouve sur le côté externe du cylindre, être cédé aussitôt à de l'eau dans le compartiment renfermant celle-ci et former de la soude caustique. Le mercure dépouillé de l'amalgame arrive immédiatement après dans la circonvolution *a'*, s'amalgame de nouveau avec du sodium, entraîne l'amalgame dans la cellule contenant de l'eau, pour l'abandonner dans la circonvolution extérieure *b'* et ainsi de suite, et il arrive finalement à l'état pur par le tube *q*₁ de l'appareil à une pompe *p*₂

ou un autre dispositif, à l'aide duquel il est refoulé dans le tube q et ainsi amené dans la gouttière supérieure interne a , en vue d'une nouvelle réaction. La lessive de soude concentrée est évacuée du vase C par un tube p_1 , tandis que se dégagent par le tube r_1 l'hydrogène formé et par le tube r_2 le chlore, qui sont ensuite conduits où ils sont utilisés.

Pour transformer rapidement l'amalgame alcalin en hydrate alcalin et mercure, STÖRMER (1897 et 1898) et SINDING-LARSEN (1897) ont indiqué des appareils de lavage remplissant parfaitement le but désiré.

La fabrication de produits chimiques ELEKTRON (1898) met en contact avec l'agent décomposant, après l'avoir finement divisé, l'amalgame résultant de l'électrolyse des chlorures alcalins. Supposons, par exemple, que, dans la figure 524, a soit le vase à électrolyse, dans lequel plongent les anodes b . La cathode est formée par une

couche de mercure c , reposant sur le fond du vase. Cette couche de mercure communique par le tube d e avec un récipient f . Dans la partie supérieure du tube e débouche une buse à vapeur g , qui pulvérise dans le récipient f l'amalgame montant de a vers f , de façon que les plus fines particules

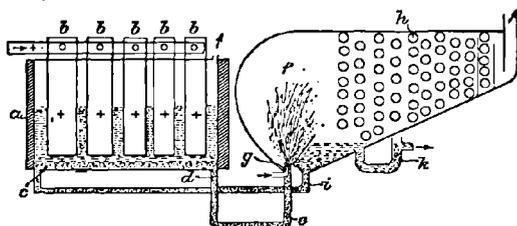


Fig. 524. — Appareil pour la décomposition de l'amalgame alcalin.

d'amalgame sont mises en contact intime avec la vapeur. Les produits de la réaction condensés par les tubes réfrigérants h se rassemblent dans le récipient f . Le mercure qui se trouve en-dessous retourne par le tube i dans le vase à électrolyse a , tandis que l'hydroxyde alcalin s'écoule dans le vase collecteur k . Mais cette pulvérisation du mercure rend sa récupération difficile.

KELLNER (1894), afin de diminuer l'énergie nécessaire pour l'électrolyse primaire, a proposé d'utiliser la chaleur mise en liberté dans le processus secondaire d'une décomposition électrolytique ; à cet effet, le mercure employé comme cathode dans la cellule à décomposition est en même temps mis en circuit comme anode dans une cellule à combinaison particulière avec une troisième électrode, et la chaleur de combinaison transformée en électricité est ainsi ramenée dans la cellule à décomposition, de sorte que pour la décomposition qui se produit dans cette cellule il ne faut qu'un courant principal réduit de cette quantité d'électricité. D'après cela, le mercure doit être éliminé de la cellule à décomposition avec l'amalgame formé et amené dans des cellules séparées de cette cellule, qui sont munies chacune d'une électrode particulière et qui par montage en séries peuvent être portées à un potentiel indépendant du courant de décomposition.

Les cellules à électrolyse a (fig. 525 et 526), dans lesquelles le sel métallique est dédoublé par le courant, sont complètement séparées des cellules de combinaison b, b_1, \dots , c'est-à-dire des capacités dans lesquelles le mercure employé comme cathode doit abandonner le métal amalgamé (par exemple, le sodium ou le potassium). Pour suspendre une communication électrique entre la cellule à décomposition et la cellule à combinaison, le mercure transporté ne doit pas être cohérent, ce que par exemple on peut obtenir en faisant couler le métal sortant par le tube c de la cellule

à décomposition a , où il a formé la cathode k , dans un auget à bascule d , divisé en deux compartiments, pour le déverser ensuite, par vidange alternative de l'un ou de l'autre compartiment de l'auget, dans le tube abducteur e de la cellule de combinaison b . Cette dernière est en communication de la même manière avec la deuxième cellule b_1 , celle-ci, le cas échéant, avec une troisième, et ainsi de suite pendant que

Fig. 525. — Appareil de Kellner permettant l'utilisation de la chaleur des processus secondaires.

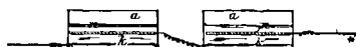
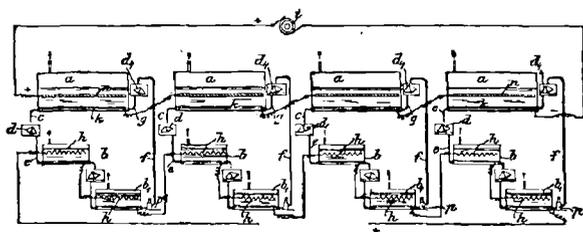


Fig. 526. — Deux cellules à décomposition de l'appareil Kellner (fig. 525).

associées en tension, de manière qu'à l'amalgame entraîné avec le mercure soit opposée dans chaque cellule une électrode particulière h ; l'amalgame de la première cellule b communique alors avec l'électrode de la deuxième cellule b_1 , et l'amalgame de cette cellule avec l'électrode h de la cellule voisine, et ainsi de suite. D'une source de courant particulière, indépendante de la dynamo principale i et travaillant à basse tension, il est envoyé par toutes les cellules $b, b_1... b, b_1$ associées en tension un courant qui accélère la décomposition de l'eau et par suite dépouille le mercure du métal.

KELLNER (1895) propose en outre de décomposer l'amalgame de sodium par une solution d'azotate de sodium, afin de former en même temps de l'hydrate de sodium et de l'ammoniaque.

Électrolyse sans diaphragme ni mercure. — Dans quelques procédés, on

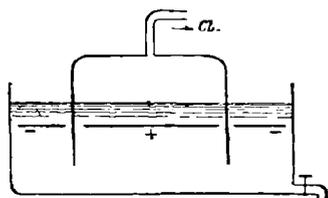


Fig. 527. — Appareil de la Société de produits chimiques et métallurgiques d'Aussig.

veut maintenir séparés le chlore et la solution alcaline uniquement par la différence des poids spécifiques. A ces procédés appartiennent ceux de ROUBERTIE (1893), de THOFORN (1893) et de BEIN (1896), ainsi que celui de la Société de produits chimiques et métallurgiques d'Aussig, qui a actuellement en construction une usine pour 400 chevaux. Dans ce dernier procédé (fig. 527), l'anode est entourée d'une cloche faite d'une matière non conductrice, inattaquable par le chlore, de laquelle ce dernier se dégage, tandis que les cathodes sont disposées extérieurement et que la lessive alcaline, par suite de son poids spécifique plus élevé, doit se rassembler au fond du vase. Si cela avait réellement lieu et s'il ne se formait pas de grandes quantités d'hypochlorite, le procédé serait très simple.

Pour l'électrolyse de l'acide chlorhydrique une membrane n'est pas nécessaire. D'après v. KNORRE (1893), on n'obtient à l'anode un gaz chlore pur que lorsque l'acide renferme plus de 23 p. 100 HCl. Lorsqu'on se sert d'acide plus faible, il se produit toujours un mélange de chlore et d'oxygène. Le rendement en chlore diminue avec la concentration, de sorte qu'avec une teneur de l'acide chlorhydrique de 7 p. 100 environ HCl, le rendement ne s'élève plus qu'à 70 p. 100 de la quantité de chlore correspondant à l'intensité du courant. Avec une teneur de 3 p. 100 en HCl, le rendement du courant n'est plus que de 50 p. 100 environ. Si l'on électrolyse une solution de chlorure de sodium sans diaphragme, il se forme toujours dans le liquide des anodes de l'hypochlorite de sodium et il ne se dégage qu'une partie du chlore formé primitivement. Si les électrodes se trouvent très près les unes des autres, presque tout le chlore est employé à la formation d'hypochlorite de sodium. Lors de l'électrolyse d'une solution de chlorure de sodium à 16 p. 100, il a été mis en liberté, par exemple, au début 58 p. 100 et au bout de vingt minutes seulement 43 p. 100 de la quantité de chlore correspondant à l'intensité du courant. L'extraction du chlore par électrolyse du chlorure de sodium sans diaphragme semble donc tout aussi peu rémunératrice que l'électrolyse d'acide chlorhydrique faible. Maintenant, comme l'acide chlorhydrique même le plus faible décompose les hypochlorites en dégageant du chlore, il était tout naturel de déterminer la manière dont se comporte à l'électrolyse un acide chlorhydrique mélangé avec une solution de chlorure de sodium.

D'après F. ØETTEL (1893), on obtient suivant la densité du courant (aux cathodes) un rendement de 41 à 46 p. 100. En employant deux lames de platine, on a obtenu avec de l'acide chlorhydrique à 12 p. 100 les valeurs suivantes :

Densité du courant par m ² .	Rendement du courant.	Tension.
240 ampères	41 p. 100	1,4 volt
600 —	55 —	1,6 —
1200 —	66 —	1,7 —

Une addition de NaCl, MgCl², MgSO⁴, en diminuant la solubilité du chlore, agit favorablement, mais on obtient les meilleurs résultats en mélangeant une solution, concentrée de chlorure de sodium avec de l'acide sulfurique. Une pareille solution qui doit au début renfermer comme éléments HCl, NaCl et NaHSO⁴, dissout si peu de chlore que lors de l'électrolyse elle ne se colore que très peu et que le chlore se dégage à l'anode avec autant de vivacité que l'oxygène. Un liquide contenant par litre 160 gr. NaCl + 140 gr. H²SO⁴ (correspondant à 100 gr. HCl) renferme par litre, après plusieurs heures d'électrolyse, 0,64 gr. de chlore libre, avec 30,5 gr. HCl. Même à la faible densité de courant de 240 ampères, il y a encore un rendement du courant de 70 p. 100; mais si l'on élève la densité de courant à 600-700 ampères, on obtient un rendement de courant de 92 à 98 p. 100, qui ne diminue que lorsque presque tout l'acide libre renfermé dans le liquide est décomposé.

SINDING-LARSEN (1898) pense que le chlore préparé par voie électrolytique n'est pas convenable pour la préparation du chlorure de chaux, parce que le chlore obtenu par voie chimique n'agit pas sur la chaux de la même manière que le chlore électrolytique. Cela doit provenir de ce que le chlore électrolytique ou une partie de ce dernier offre une affinité beaucoup plus grande, qui fait qu'il peut expulser

de ses combinaisons l'oxygène contenu dans la chaux, de sorte qu'à la place de l'hypochlorite, qui caractérise le chlorure de chaux, on obtient du chlorure de calcium. L'expérience journalière contredit cette opinion¹.

Préparation de liquides de blanchiment par électrolyse de chlorures. — On obtient des liquides de blanchiment par électrolyse de solutions neutres des chlorures alcalins, et ce n'est que rarement que l'on a aussi recours aux chlorures

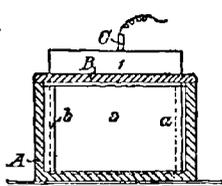


Fig. 528.

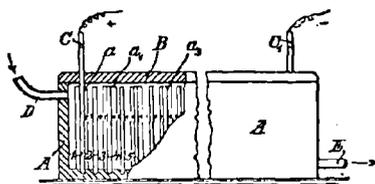


Fig. 529.

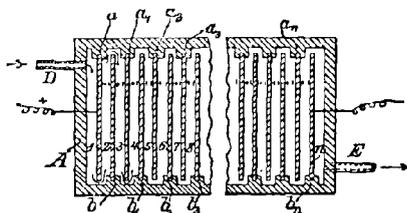


Fig. 530.

Appareil de Kellner pour la préparation de liquides de blanchiment.

pourvus de rainures et disposés de façon que ceux d'un côté alternent avec ceux de l'autre. Les plaques électrodes 1, 2, 3... n , formées de charbon ou consistant en plaques métalliques platinées d'un côté sont placées dans ces rainures, de façon

du calcium et du magnésium. Des procédés ont été proposés dans ce but il y a déjà plusieurs années par HERMITE² et d'autres; nous ne nous occuperons ici que des procédés les plus récents.

L'appareil de KELLNER (1894) se compose d'une auge A (fig. 528 à 530), qui est fermée par un couvercle B et est munie sur deux de ses parois latérales opposées de liteaux $a, a^1... a^n, b, b^1... b^n$,

1. Les ouvriers occupés dans les fabriques de chlore électrolytique sont atteints de maladies particulières. HERXHEIMER, de Francfort, a eu occasion de traiter en 1899 un malade atteint d'une affection contractée dans une de ces fabriques. Le visage, le cou, la poitrine, l'abdomen et le dos, ainsi que les parties du corps touchant aux extrémités, étaient couverts d'innombrables tubercules de grosseurs extrêmement variées et plus ou moins rapprochés les uns des autres, qui étaient partie excoriés, partie ulcérés. En outre, le malade toussait et crachait, il ne pouvait dormir, il était sans appétit et éprouvait des vertiges. L'affection ressemblait aux cas graves de l'acné iodique ou bromique et on peut évidemment la considérer comme *acné chlorique*, parce qu'elle doit être attribuée à l'action du chlore libre. Le patient travaillait dans un local où l'on préparait par voie électrochimique de l'hydrate de potasse et du chlorure de chaux et où pénétraient toujours de petites quantités de chlore libre, parce que la fermeture hermétique des appareils présentait des difficultés. Les autres ouvriers qui travaillaient avec lui étaient également malades et offraient les mêmes symptômes. Cette singulière forme morbide ne doit pas être attribuée à des conditions locales accidentellement défavorables, car le Dr WOLFF, de Griesheim, rapporte avoir observé toute une série de malades ayant travaillé dans le même local de la fabrique, qui présentaient des altérations cutanées analogues. Comme un pareil effet du chlore n'a pas encore jusqu'à présent été observé dans l'industrie, malgré l'usage extrêmement répandu de ce métalloïde, il faut admettre que la maladie ne doit pas être attribuée au chlore lui-même, mais à la présence dans ce gaz de certaines de ses combinaisons oxygénées, qui lors de la séparation électrolytique de ce métalloïde se forment en quantités notables (jusqu'à 0,5-0,8 vol. p. 100).

2. Le procédé HERMITE est employé pour le blanchiment de la pâte à papier, par quelques fabricants français (voy. t. II, *Fabrication du papier*).

que leurs extrémités libres pénètrent dans l'espace qui se trouve entre deux liteaux de la paroi opposée. La première et la dernière électrode, traversant le couvercle B, font saillie au-dessus de l'auge B A et portent les pinces de contact C et C'. Le liquide à décomposer est amené par le tube B dans l'auge A et, après avoir traversé celle-ci, il s'écoule par le tube E. La solution de chlorure de sodium venant du vase contenant la matière à blanchir est introduite dans l'appareil par le tube D, et elle le parcourt, en passant entre les électrodes, suivant la direction des flèches. Les électrodes alternées divisent tout l'appareil en un certain nombre de cellules et agissent des deux côtés, de sorte que toujours un côté de chaque électrode fonctionne, comme anode, l'autre jouant le rôle de cathode. Si le courant pénètre en C dans la plaque 1 et sort en C' de la plaque n , la plaque 1 est anode, la plaque 2 cathode sur le côté regardant la plaque 1 et anode sur l'autre côté, et ainsi de suite. Comme on l'a dit, les liteaux a et b servent à maintenir dans leurs rainures les plaques électrodes; en outre, l'extrémité libre de chaque électrode fait saillie dans l'espace opposé, formé par deux liteaux voisins et l'électrolyte est forcé de circuler par ces fentes entre les électrodes et les liteaux. Grâce à cet arrangement, toute perte de courant est évitée et chaque cellule formée par deux électrodes se comporte comme un élément complètement clos.

Si l'on dispose, par exemple, d'une dynamo de 99 volts et 32 ampères, l'appareil aura pour la décomposition du chlorure de sodium 23 plaques électrodes, formant ensemble 22 cellules; dans chaque cellule, il régnera une tension de 4,5 volts et il passera un courant de 32 ampères, on obtiendra par conséquent l'effet d'un courant de 4,5 volts et 704 ampères. Si maintenant la solution de chlorure de sodium pénètre en D, il se dégage du chlore sur toutes les faces anodes des électrodes et sur toutes les faces cathodes il se forme de la soude caustique. Le liquide traversant rapidement l'appareil met immédiatement en contact le chlore avec l'hydrate de sodium, il se forme de l'hypochlorite de sodium et l'hydrogène devenant libre aux cathodes est rendu inoffensif par suite de la circulation rapide. Cette solution décolorante est ramenée par E dans le vase contenant la matière à blanchir, de sorte qu'il se produit un courant continu du liquide du vase de blanchiment au vase de blanchiment par l'appareil à électrolyse.

KNÖFLER (1895) emploie un dispositif analogue à un filtre-presse.

L'appareil de WEISS (1896) a deux électrodes en platine a, a' (fig. 531 et 532), isolées l'une de l'autre, qui sont formées de fils de platine disposés en forme de treillis ou de tamis. Les plaques électrodes a, a' sont placées dans le vase $b c d$ en forme de boîte divisée en trois compartiments, et elles sont maintenues isolées l'une de l'autre au moyen de l'anneau c ; en disposant les électrodes dans le vase $b c d$, il faut toujours faire attention à ce que l'électrode négative se trouve au-dessus de la plaque positive. Le compartiment inférieur b est muni d'un ajutage tubulaire b_1 , par lequel le liquide (solution de chlorure de sodium) est refoulé dans l'appareil,

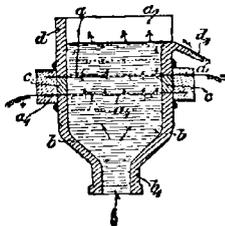


Fig. 531.

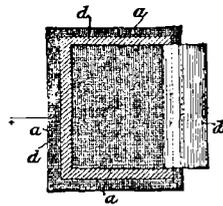


Fig. 532.

Appareil de Weiss pour la préparation de liquides de blanchiment.

tandis que le compartiment supérieur d est pourvu d'un trop-plein d_1 par lequel s'écoule le liquide décolorant. Afin de rendre aussi grande que possible la surface des plaques électrodes, il est avantageux de faire aussi fines que possible les mailles du treillis, de façon que tout le liquide doive se mettre en contact avec le platine métallique et puisse par suite être complètement décomposé.

D'après HAAS (1899), les électrodes E (fig. 533 à 535) sont bipolaires; les électrodes E_1 contenant le courant direct peuvent faire saillie au-dessus du bain. Les plaques électrodes ont alternativement une et deux séries d'orifices d'écoulement AA¹ perpendiculaires à leur surface. L'appareil donnerait de bons résultats (voy. *Blanchiment et Papier*).

La formation des hypochlorites a été étudiée principalement par OETTEL (1894), WOHLWILL (1898) et FÖRSTER (1899). Il se forme de l'hypochlorite dès que la tension

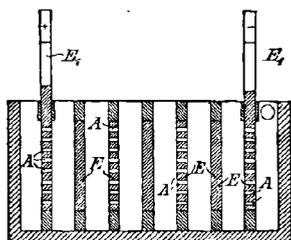


Fig. 533.

Appareil de Haas pour la production de liquides de blanchiment.

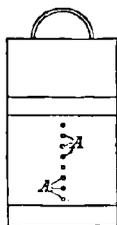


Fig. 534.

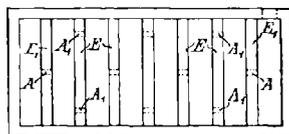
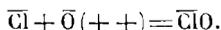


Fig. 535.

à l'anode par rapport à une électrode d'hydrogène atteint 1,2 volt au moins. Aux faibles tensions de 1,2 à 1,3 volt, la réaction est approximativement quantitative, probablement d'après l'équation :



La production d'hypochlorite en forte proportion n'a lieu qu'à des tensions supérieures à 2,1 volts. Elle résulte de l'action chimique secondaire du chlore séparé sur l'alcali.

D'après OETTEL, on doit employer de hautes densités de courant (environ 1 000 ampères par m²). La concentration la plus élevée que l'on puisse atteindre à la température ordinaire (20°) est égale à 12,7 gr. de chlore *actif* par litre de solution. Dès que cette limite est atteinte, il se forme du chlorate, si l'on continue à laisser passer le courant. Comme, d'après cela, on ne peut préparer électrolytiquement que des solutions faibles d'hypochlorites, le transport du liquide de blanchiment produit dans une fabrique en un lieu de consommation éloigné se trouve naturellement exclus; les liquides de blanchiment qui doivent être préparés par électrolyse doivent donc être fabriqués là où ils doivent être consommés. Il faut alors électrolyser des quantités de liquides relativement grandes en très peu de temps avec des courants très denses. En pareil cas, on répartit souvent le liquide dans un certain nombre de cellules associées en tension; pour obtenir un effet déterminé, il faut alors des courants plus faibles, mais en revanche des tensions plus élevées proportionnellement au nombre des cellules. Cela offre encore cet avantage que dans certaines circonstances on peut, si l'on a à sa disposition une machine à lumière de 110 volts, s'en servir pendant le jour pour l'électrolyse. Pour

la production de liquides de blanchiment, le mode de mise en circuit qui vient d'être indiqué et par suite la forme à choisir pour les cellules peuvent être beaucoup simplifiés par l'emploi d'électrodes bipolaires ou de conducteurs moyens.

Le système ainsi obtenu agit électrolytiquement de la même manière qu'un nombre de cellules isolées, associées en tension, égal au nombre des compartiments séparés par les conducteurs moyens; il a besoin par conséquent de la même tension que ces cellules, mais d'un autre côté il permet, au lieu d'employer un grand nombre de vases plus petits, de se servir d'une seule ou seulement d'un petit nombre de cellules à électrolyse plus grandes, par conséquent d'épargner beaucoup de matériel et d'espace et en outre d'éviter la majeure partie des contacts, ce qui est d'une grande importance pour la propreté et la marche régulière de l'opération. Les conducteurs moyens faits entièrement en platine laminé ne se sont pas montrés convenables, parce que lorsqu'ils ont une épaisseur suffisante, ils sont trop chers, tandis que lorsqu'ils sont très minces ils sont très exposés à se déchirer. C'est pour cela que KELLNER a imaginé des électrodes bipolaires en fil de platine et d'iridium, qui n'est pas extrêmement cher (voy. p. 724). L'emploi des électrodes à pointes ou à arêtes (voy. p. 725) semble très convenable pour la préparation électrolytique de solutions d'hypochlorite, parce qu'il permet d'obtenir les hautes densités de courant dont on connaît la si grande importance pour arriver à une utilisation du courant aussi favorable que possible. On a aussi remarqué que l'échange de la solution décomposée au contact de l'anode avec le liquide ambiant, échange très favorable aux processus qui se passent à cette électrode, est rendu très facile grâce à cet arrangement. L'afflux de l'électrolyte aux électrodes en un courant continu agit aussi dans le même sens. La haute densité de courant amène naturellement très promptement dans l'électrolyte une élévation de température qui diminuerait le rendement. C'est pour cela que KELLNER fait passer la solution assez rapidement à travers le vase; il la conduit ensuite d'abord dans un réfrigérant, qui lui communique une température de 20 à 25° tout au plus, après quoi il la renvoie à l'électrolyse et il continue ainsi, jusqu'à ce que le liquide ait acquis la teneur désirée en hypochlorite. Il se sert d'une solution de sel gemme à 10-11 p. 100 et il y produit une teneur par 100 cm³ d'environ 1 gr. de chlore actif = 0,225 gr. d'oxygène à l'état d'hypochlorite, et cela avec un rendement de courant de 50 à 70 p. 100. Si l'on admet la moyenne de ces chiffres et si l'on considère qu'entre deux électrodes formant une cellule il règne une tension de 5,75 volts, il en résulte que 1 000 Kw.-heure permettent de produire 138 kg. de chlore actif, c'est-à-dire 13,8 m³ de la solution décolorante précédente, ce qui s'accorde avec l'indication d'ENGELHARDT sur les résultats donnés dans la pratique par le procédé KELLNER; d'après cela, 143 kg. de chlore actif avec la concentration de 0,85 p. 100 seraient produits par 1 000 Kw.-heure. Mais si économiquement que soit employé le platine dans le procédé KELLNER, il entraîne une grande dépense d'achat et un amortissement important. Mais, dans le cas présent, l'emploi d'autres métaux pour la construction des électrodes est exclu, aussi bien pour les anodes que pour les cathodes. Le charbon est attaqué assez rapidement.

Préparation du chlorate de potassium (ou de sodium) par électrolyse. —

La préparation électrolytique du chlorate de potassium a été pratiquée pour la première fois par CALL et MONTLAUR, à Villers-sur-Hermès (Oise), avec des appareils

munis de diaphragmes. Le chlorate de potassium cristallise au fur et à mesure qu'il se forme et il se dépose dans le bain, où on le recueille par pêchage avec des cuillers en fonte émaillée. Le courant électrique employé a une intensité de 1 000 ampères et une tension de 25 volts, de sorte que dans chaque bain la force électromotrice s'élève à 5 volts environ (théorie = 4,36). Dans la pratique, on consomme 1 cheval en vingt-quatre heures pour produire 1 kg. de chlorate de potassium.

Les usines à chlorates de Saint-Michel-de-Maurienne, à 41 kilom. environ au-dessous de Modane, usines qui appartiennent à la SOCIÉTÉ D'ÉLECTROCHIMIE de Paris, empruntent à l'Arc entre 3 000 à 4 000 chevaux pour la préparation des chlorates de potassium et de sodium, d'après le procédé de GALL et MONTLAUR. Il est amené par seconde dans le bâtiment des turbines 8 m³ d'eau avec une pression de 70 m. pour y actionner 12 turbines de 200 chevaux et 4 de 400 chevaux. Chaque turbine est accouplée directement avec une dynamo Thury, qui fait 300 rotations par minute. Les grandes machines fournissent 1 000 ampères et 200 volts, les petites 500 ampères et 200 volts. La force électrique utilisable s'élève donc en totalité à 2 000 Kw. Le procédé consiste à électrolyser à une température modérément élevée la solution d'un chlorure alcalin entre des électrodes résistantes et à retirer du bain le chlorate peu soluble qui se sépare à l'état cristallin à mesure qu'il se produit. D'après GALL et MONTLAUR, l'opération est pratiquée dans des cuves garnies de plomb, de 50 m³ de capacité et qui sont isolées du sol par des godets remplis d'huile. Les anodes, épaisses de 1 mm. seulement, consistent en un alliage de platine et d'iridium, avec 90 p. 100 de platine. Les cathodes sont formées d'un alliage de fer et de nickel recouvert d'amiante, afin d'éliminer l'hydrogène. Le procédé, tel qu'il était appliqué primitivement, comportait l'emploi de diaphragmes de construction particulière, qui plus tard ont été abandonnés, et l'on se sert actuellement de cuves ouvertes. On travaille avec une densité de courant de 465 ampères. La température est ainsi maintenue dans l'électrolyte à 45°, et l'on économise l'apport de chaleur pour produire la transformation de l'hypochlorite en chlorate. On écoule de temps en temps la solution électrolysée, on élimine le chlorate par cristallisation et on ramène l'électrolyte à la concentration primitive. Pour obtenir un produit marchand, il faut faire recristalliser le chlorate. La SOCIÉTÉ D'ÉLECTROCHIMIE produit annuellement à Saint-Michel-de-Maurienne et dans son autre usine de Vallorbes, en Suisse, où elle travaille avec 3 000 chevaux (force hydraulique), 1 800 tonnes de chlorate¹.

Dans la préparation des *chlorates alcalins* par électrolyse de la solution d'un chlorure alcalin sans diaphragme, C. KELLNER (1890) recommande l'addition d'hydrate de calcium ou de magnésium. Pour préparer du chlorate de potassium, par exemple, on se sert d'une solution de chlorure de potassium, à laquelle on a ajouté de l'hydrate de calcium en quantité suffisante (environ 3 p. 100) pour qu'une grande partie reste indissoute; pendant toute la durée de l'électrolyse, l'hydrate de calcium

1. D'après HASENCKLEVER (1899), la fabrication du chlorate de potassium a pris, aussi bien en Suède (où est appliqué, à Mansboe, le procédé GALL et MONTLAUR) que dans la Suisse française, un énorme essor, par suite de l'emploi, pour la décomposition des chlorures alcalins, de forces hydrauliques peu coûteuses. Le prix de ce produit, qui s'élevait autrefois à 120-145 fr. les 100 kg., est descendu à 67 fr. 75 environ. Cependant, les nouvelles fabriques en souffrent plus que les anciennes, qui préparent toute une série de produits, et plusieurs des nouvelles usines se sont mises à fabriquer, outre le chlorate de potasse, du carbure de calcium.

ajouté est alors maintenu en suspension dans l'électrolyte par agitation. Lors de l'électrolyse de cette solution, le chlorure de potassium est seul décomposé, la fraction extrêmement faible d'hydrate de calcium entrée en dissolution devant être négligée. Cependant, le chlore mis en liberté à l'anode rencontre toujours la quantité d'hydrate de calcium nécessaire pour sa combinaison, pendant que l'hydrate de calcium ainsi consommé est remplacé par la nouvelle dissolution d'une petite quantité de particules en suspension. Une partie des combinaisons de chlore et de calcium produites se transforme avec le chlorure de potassium en les combinaisons correspondantes de chlore et de potassium ou en chlorate de potassium et en chlorure de calcium; l'autre partie est convertie par l'hydrate de potassium formé à la cathode en la combinaison correspondante de chlore et de potassium, avec régénération simultanée d'hydrate de potassium. Le chlorure de calcium résultant de la décomposition réciproque mentionnée en premier lieu participe maintenant à la décomposition par le courant et fournit à l'anode du chlore, à la cathode du calcium, qui se combine immédiatement avec de l'eau, en donnant de l'hydrate de calcium, lequel rentre dans le processus.

D'après SCHUCKERT (1895), on travaille dans des bains sans diaphragme et à une température élevée (40 à 100° en employant des courants de 500 à 1000 ampères de densité par m²), mais on se sert comme électrolyte d'une solution de chlorure alcalin modérément concentrée, qui, par addition de 1 à 5 p. 100 d'un bicarbonate alcalin, est maintenue alcaline, de façon que l'alcalinité à l'anode soit toujours due surtout à des carbonates alcalins. Par cette dernière circonstance, non seulement on évite l'apparition des alcalis caustiques libres nuisibles au charbon anodique, mais encore on obtient un rendement en chlore plus élevé. Les alcalis caustiques libres, à cause de leur grande conductibilité, prennent en effet une part plus grande à la conduction du courant que les chlorures et les carbonates ou bicarbonates alcalins. Toutefois les carbonates alcalins sont aussi décomposés par le courant. Il se forme à la cathode de l'alcali caustique, à l'anode de l'oxygène et de l'acide carbonique. Cet acide carbonique se combine avec l'alcali caustique provenant de la cathode pour former un carbonate, une petite quantité s'unit aussi au carbonate existant en produisant un bicarbonate. Pour décomposer, à une densité de courant donnée, autant de chlorures que possible au moyen du courant, il faut donner à la solution une teneur en carbonates alcalins assez faible pour permettre juste la réaction chimique secondaire de la formation du chlorate aux dépens du carbonate alcalin et du chlore séparé primitivement.

Pour appliquer le procédé; une solution de chlorure de potassium saturée à la température ordinaire et mélangée avec 2 à 3 p. 100 de bicarbonate de potassium est soumise à l'électrolyse dans un vase en fer ou en argile avec des électrodes en platine ou charbon, en injectant de temps en temps de l'acide carbonique et se tenant relativement à l'intensité de courant et à la température dans les limites indiquées. Au début, le rendement en chlorate est le plus élevé et il diminue à mesure que la teneur en chlorate augmente. C'est pour cela qu'on interrompt l'opération, dès que la consommation de courant pour le chlorate qui se forme ultérieurement dépasse une limite déterminée par le coût de la force motrice. La solution est alors écoulée et la majeure partie du chlorate de potassium formé se sépare par cristallisation. L'eau-mère rentre dans le travail.

Lorsqu'on prépare du chlorate de sodium, la solution de chlorure de sodium contenant le *chlorate de sodium* est évaporée et le chlorure sodique qui se sépare sous l'influence de la chaleur est éliminé par puisage. Ce sel contient toujours un peu de chlorate de sodium et il est employé ultérieurement pour la préparation d'une nouvelle solution de chlorure de sodium pour l'alimentation des bains. Le chlorate de sodium est retiré de l'eau-mère restante.

On peut aussi préparer d'une manière analogue des *chlorates alcalino-terreux*.

HURTER (1894) recommande pour la préparation électrolytique du *chlorate de potassium* des vases en fonte A (fig. 536) servant de cathodes, qui inférieurement sont munis d'un revêtement poreux B, consistant en un mélange de ciment et de

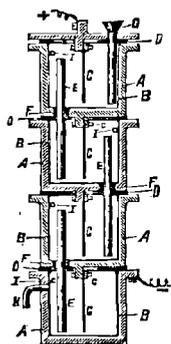


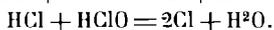
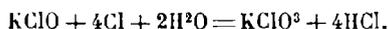
Fig. 536. — Appareil de Hurter pour la préparation du chlorate de potassium.

sable. On rend ce revêtement poreux en ajoutant au mélange de sable et ciment du sel, que l'on enlève par lixiviation lorsque la masse est prise. On emploie comme anode des lames de platine C. Les vases ont la forme indiquée par la figure. D sont des anneaux isolants. Par G, on fait couler dans le vase supérieur une solution de chlorure de potassium contenant de la potasse caustique. Les tubes E, en matière non conductrice, déversent le liquide du vase supérieur dans les couches inférieures de liquide du vase suivant, jusqu'à ce qu'il puisse sortir par le tube H du dernier vase. I sont des tubes pour l'échappement des gaz. Au moyen de tubes de vapeur convenablement disposés ou par la chaleur résultant d'une haute densité de courant, on maintient le liquide à la température convenable pour la formation du chlorate.

MÜLLER (1899) a trouvé qu'en présence d'acide chromique la transformation de l'hypochlorite en chlorate est beaucoup accélérée. On devait donc penser que dans l'électrolyse sans diaphragme de solutions neutres de chlorures alcalins une addition à l'électrolyte de chromate de potasse rendrait plus rapide la conversion en chlorate des quantités d'hypochlorite formées et permettrait d'éviter les grandes pertes de courant résultant de la réduction. Une solution contenant 30 p. 100 NaCl + 0,18 p. 100 K²CrO₆ a été électrolysée à 42-50°, Dc = 0,18 ampère, Da = 0,075 ampère par cm²; tension = 4,1 à 4,7 volts. Au bout de vingt heures, la solution contenait 17,92 d'oxygène actif = 69,6 de rendement du courant; il s'était cependant formé de grandes quantités de perchlorate.

Lorsque, d'après OETTEL (1894), du chlore est dissous par une lessive de potasse il ne se produit tout d'abord que de l'hypochlorite. Dès que l'alcali libre est en majeure partie consommé, le chlore commence à agir sur l'hypochlorite, en donnant naissance à du chlorate. Ce processus se continue sans apport de chaleur, de sorte que finalement le liquide a une réaction neutre et ne contient plus que du chlorate, avec un peu d'acide hypochloreux libre et de chlore absorbé en excès. Les produits formés tout d'abord, KOH et Cl, se réunissent pour former KClO. Celui-ci, par suite du mouvement vif dont est animé le liquide, se dissémine immédiatement partout et à la cathode il est réduit en grandes quantités en KCl. Le reste s'accumule jusqu'à une certaine teneur, qui dépend des conditions choisies pour l'expérience, mais qui s'élève tout au plus par litre à 17 gr. KClO (= 13 gr. de chlore actif). Sur cet

hypochlorite agit maintenant le chlore qui se produit à l'anode, et il se passe les réactions suivantes :



La formation du chlorate n'a donc lieu qu'en présence de chlore en excès, qui intervient dans le processus, mais se régénère. En outre, les équations montrent aussi comment prend naissance l'acide hypochloreux libre toujours présent, pour l'apparition duquel l'ancienne manière de voir ne donne aucune explication. — D'après les expériences, il faut, si l'on veut obtenir un rendement en chlorate aussi favorable que possible, observer les conditions suivantes : 1° l'hypochlorite formé en premier lieu doit être tenu éloigné de la cathode, afin qu'il ne se produise pas de pertes par réduction, et 2° de nouvel hydrate de potasse ne doit pas être amené de la cathode à l'anode avant que l'hypochlorite présent ait été transformé en chlorate.

En outre, OERTEL (1895) recommande une solution de chlorure de potassium à 20 p. 100 mélangée avec 2 p. 100 de potasse caustique. Deux lames de nickel servaient de cathode, l'anode était formée d'une lame de platine. $\text{Da} = \text{Dc} = 700$ ampères. En plaçant le vase dans l'eau froide, on maintint la température à 15-22°. Au bout de quelques heures, la solution était saturée de KClO^3 et le sel se séparait alors à l'état cristallin. Une toute petite partie restait adhérente à l'anode, la presque totalité tombant au fond du vase à électrolyse, où elle était recueillie par pêchage, après quoi on ajoutait une nouvelle quantité de KCl . On pouvait ainsi sans difficultés obtenir de grandes quantités de chlorate de potassium. Après égouttage et lavages répétés avec une solution saturée de KClO^3 , le sel offrait une très grande pureté. Le seul inconvénient du procédé est la nécessité de l'emploi d'anodes en platine. Pour économiser autant que possible ce métal, on est obligé de travailler avec une très haute densité à l'anode. Si l'on admet comme tension dans le bain 3,3 volts et comme rendement du courant 52 p. 100, on obtient par heure et par cheval effectif de 736 VA une production de 88,14 gr. KClO^3 , c'est-à-dire que 1 kg. KClO^3 exige une dépense de force de 11 et 1/3 chevaux-heure effectifs.

La formation du *chlorate de sodium* a lieu exactement de la même manière que celle du chlorate de potassium, mais il existe des différences en deux points : d'abord la présence de NaOH favorise la formation du chlorate à un plus haut degré que les quantités équivalentes de KOH ; ensuite, la portion du courant qui décompose l'eau va toujours en augmentant, parce que le chlorate formé ne se sépare pas, mais à mesure qu'il s'accumule dans l'électrolyte, il participe de plus en plus à la conduction du courant. Un tableau tout différent est offert par la préparation du chlorate de calcium, dans laquelle on a observé des rendements de courant s'élevant jusqu'à 87 p. 100.

En outre, OERTEL (1898) veut rapporter la formation électrolytique des chlorates à deux processus différents, qui peuvent occasionnellement se combiner : *a. Production de chlorate*, par l'intermédiaire de l'hypochlorite. Les produits primitifs obtenus, l'hydroxyde alcalin et le chlore, se combinent pour donner de l'hypochlo-

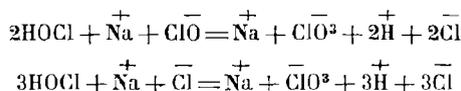
rite, qui, sous l'action ultérieure du chlore et par suite aussi d'une oxydation électrolytique directe, se transforme en chlorate. — *b. Production de chlorate* directe par union immédiate de chlore et d'oxygène dégagés simultanément à l'anode. En solution neutre, c'est la réaction *a* qui prédomine; en solution fortement alcaline, c'est au contraire la réaction *b* qui est prépondérante; enfin, en solution faiblement alcaline, les deux réactions se produisent simultanément, pourvu que la densité de courant à l'anode soit la même dans les trois cas. Avec les solutions de chlorure de calcium, c'est la réaction *a* qui se passe. Ces solutions montrent une tendance à devenir légèrement acides par suite de la formation d'acide hypochloreux libre. Dans le cas de chlorures alcalins, la position des électrodes et la densité du courant sont les principales causes qui influent soit sur la mise en liberté du chlore, soit sur la formation d'un léger excès d'alcali libre.

W. VAUBEL (1898) a observé qu'en faisant usage d'un diaphragme et en employant une solution de bicarbonate de sodium comme liquide anodique et la solution du chlorure alcalin comme liquide cathodique, tout le chlore qui se porte à l'anode est transformé en chlorate et il ne se forme pas de traces de chlorure. La réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

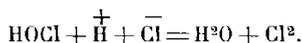


Dans cette équation, on affecte du signe + les corps qui se dégagent à l'anode et du signe — ceux qui se portent à la cathode.

Les expériences de FÖRSTER (1899) ont montré que lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans des solutions d'hydrates alcalins, il ne se forme que de l'hypochlorite tant qu'il n'y a pas un excès de chlore. Mais, dès que cet excès se produit, l'hypochlorite se transforme en chlorate, et cela plus ou moins rapidement et complètement, suivant la concentration de la solution d'hypochlorite. Ce n'est qu'au-dessus de 70°, mais surtout au-dessus de 90°, que sans excès de chlore il se forme aussi du chlorate avec une rapidité notable, suivant l'équation : $3\text{KOCl} = 2\text{KCl} + \text{KO}^3\text{Cl}$; en tout cas, cette réaction n'est jamais accompagnée d'un dégagement d'oxygène. L'action de l'excès de chlore sur une solution d'hypochlorite provient de la faible acidité qu'il donne à la solution; on peut provoquer, d'une façon identique, la formation de chlorate en ajoutant un peu d'acide à une solution neutre d'hypochlorite. On met ainsi en liberté une faible quantité d'acide hypochloreux, qui oxyde le chlorure aussi bien que l'hypochlorite :



L'acide chlorhydrique libre ainsi formé sépare une nouvelle quantité d'acide hypochloreux ou, s'il ne reste plus suffisamment d'hypochlorite, il donne avec l'acide hypochloreux encore existant du chlore libre :



Des expériences électrolytiques ont montré qu'à basse température la quantité

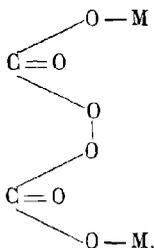
d'hypochlorite formée croît d'abord régulièrement, puis plus lentement à mesure que l'électrolyse s'avance et que finalement elle ne change plus. La formation du chlorate est au contraire extrêmement faible, tant que celle de l'hypochlorite augmente; mais plus la formation de ce dernier s'affaiblit, plus il se produit de chlorate, et à partir du moment où la quantité de l'hypochlorite devient constante la courbe du chlorate se relève, c'est-à-dire que le chlorate devient le seul produit appréciable de l'électrolyse et que la quantité qui s'en forme devient proportionnelle au temps écoulé (tant que le phénomène n'est pas troublé par la formation de perchlorate). On ne peut expliquer ces résultats qu'en admettant que l'hypochlorite est le premier produit qui se forme dans l'électrolyse et est le point de départ de la production du chlorate. Plus la concentration de l'hypochlorite croît, plus celui-ci se transforme rapidement en chlorate, et le moment où cette concentration devient constante est aussi celui où l'équilibre s'établit entre la production et la destruction de l'hypochlorite.

Il résulte de ce qui précède que les conditions les plus avantageuses pour la production électrolytique des chlorates sont les suivantes : 1° élimination de la réduction à la cathode (par exemple, par formation de chaux ou, comme le recommande MÜLLER, par addition de chromate de potassium à la solution); 2° maintien d'une faible acidité de la solution pour obtenir de l'acide hypochloreux libre; 3° emploi de volumes de solution suffisamment considérables par rapport à l'intensité du courant; agitation de l'électrolyte pour rendre aussi complètes que possible les réactions secondaires; 4° ne pas opérer à une température inférieure à 40°, d'abord dans le but ci-dessus, ensuite pour diminuer la tension, ainsi que la production de perchlorate. — On peut donc envisager comme possible un procédé dans lequel on ajouterait à la solution du chlorure alcalin du chromate de potassium; on chaufferait cette solution à 40° et on électrolyserait, en faisant passer un courant lent d'acide carbonique. De fait, on a pu obtenir de cette façon un rendement de courant de 72 p. 100 et il n'est pas impossible qu'on puisse l'améliorer encore.

Préparation électrolytique des perchlorates. — D'après FÖRSTER (1898), on peut facilement préparer des perchlorates par électrolyse avec les chlorates. On emploie pour cela avec avantage une solution neutre à 50 p. 100 de chlorate de sodium, une densité de courant de 8 ampères par décimètre carré et une tension de 4,5 volts. Le rendement du courant s'élève à 98 p. 100 de la théorie. Le perchlorate de potassium difficilement soluble peut être précipité par une addition de chlorure de potassium. En solution acide, il se produit également du perchlorate, mais l'action réductrice du courant se fait sentir d'une manière fâcheuse; en solution alcaline, on n'observe qu'au début une oxydation énergique qui décroît rapidement; c'est pour cela que la préparation directe des perchlorates avec les chlorures alcalins, ne semble pas possible.

Préparation des percarbonates alcalins par électrolyse. — Si, d'après CONSTAM, v. HANSEN et l'ALUMINIUM-INDUSTRIE-ACTIENGESSELLSCHAFT (1897), on électrolyse aux températures de — 10° à — 16° des solutions des carbonates alcalins ou du carbonate d'ammonium, saturées à — 10° avec les sels en question, il se forme dans le voisinage des anodes des sels avec des propriétés oxydantes énergiques, des *percarbonates*, tandis qu'aux cathodes il se produit des hydroxydes alcalins.

lins ou de l'ammoniaque. Les sels de l'acide percarbonique ainsi formés possèdent la formule générale :



On admet que dans les solutions très concentrées les sels dissous sont partiellement dissociés en les anions MCO^3 (M indique le métal alcalin ou l'ammonium) et les cathions M, et que lors de l'électrolyse, les molécules $\text{M}^2\text{C}^2\text{O}^6$ désignées plus haut des nouveaux corps, des percarbonates, se forment par réunion entre eux des résidus moléculaires MCO^3 qui se trouvent dans le compartiment des anodes.

On verse dans un vase en verre refroidi à -16° une solution de carbonate de potassium saturée à -10° . On emploie comme diaphragme une vas poreux formant le compartiment anodique, comme cathode une lame de platine, comme anode un fil ou une lame de platine. On fait ensuite passer dans la solution le courant fourni, par exemple, par six accumulateurs et l'on règle la résistance de façon qu'il ne se produise pas d'élévation de température. L'intensité du courant s'élève à 3 ampères environ, la tension dans le bain est à peu près égale à 5 volts. Au bout de quelque temps, il se sépare dans le compartiment anodique un sel amorphe, coloré en bleuâtre, qui (à cause de l'action décomposante de l'eau à la température de l'appartement) doit être séparé par filtration et desséché très rapidement. Le sel ainsi obtenu est le percarbonate de potassium, $\text{K}^2\text{C}^2\text{O}^6$, mélangé avec une quantité plus ou moins grande de carbonate et de bicarbonate potassique. — Dans la préparation du sel de la manière indiquée, on peut faire varier la densité du courant de 1 à 300 ampères par décimètre carré de surface anodique; l'électrolyse peut aussi être effectuée sans diaphragme. Les électrodes en platine peuvent aussi être remplacées par des électrodes d'une autre matière suffisamment résistante.

D'après HANSEN (1896 et 1897), on obtient ainsi un sel avec une teneur de 87 à 93 p. 100 en percarbonate. Le rendement du courant est de 2,2 à 2,4 gr. de sel solide par ampère-heure. Le sel, bien égoutté, est étalé sur une plaque d'argile et ensuite desséché au milieu d'un courant d'air sec. On arrive ainsi à une dessiccation beaucoup plus rapide que dans l'exsiccateur. Après un long séjour dans ce dernier, des échantillons du sel contenaient encore 2 à 4,3 p. 100 d'eau, tandis que, après être restés pendant douze heures au milieu d'un courant d'air desséché par de l'acide sulfurique et du chlorure de calcium, c'est à peine s'ils renfermaient encore 0,6 à 0,8 p. 100 d'humidité. Vers la fin de l'opération, l'air doit être chauffé à 40° environ. A une plus haute température, le sel se décompose peu à peu; après un chauffage d'une heure dans un courant d'air à 100° la teneur en percarbonate avait diminué de 6 p. 100, au bout de deux heures elle avait encore perdu 10 p. 100.

Le percarbonate de potassium est, comme les percarbonates en général, un agent de réduction énergique. Mis en contact avec de l'eau à la température ordinaire, il

dégage de l'oxygène et un peu d'acide carbonique; avec des acides il donne de l'oxygène et de l'acide carbonique et en même temps il se forme toujours un peu de peroxyde d'hydrogène; avec la lessive de potasse, il ne donne que de l'oxygène. A cause de ses propriétés oxydantes, le percarbonate de potassium est un *agent décolorant*. Il décolore la solution d'indigo et blanchit le coton, la laine, la soie, les poils, les plumes, etc. C'est pour cela qu'il peut trouver emploi comme décolorant et oxydant à la place du permanganate de potassium, du peroxyde de sodium, du peroxyde d'hydrogène, du persulfate d'ammonium, etc.

Préparation électrolytique des persulfates alcalins. — D'après LÖWENHERZ (1895), on met une solution de sulfate de sodium dans un vase poreux, placé dans un récipient rempli d'acide sulfurique. Le pôle négatif du conducteur se trouve dans l'acide sulfurique, le pôle positif dans la solution du sulfate. Si maintenant on fait passer un courant électrique convenable, il se forme le persulfate. Le sulfate ou le bisulfate peut aussi être mélangé avec de l'acide sulfurique; cependant, cela n'est pas nécessaire, parce que l'acide sulfurique se diffuse du récipient entourant le vase poreux à travers la paroi de ce dernier. Afin de neutraliser la solution qui se trouve dans le vase poreux après la formation du persulfate, on ajoute de temps en temps du carbonate de soude solide. Il faut employer, avec 15 volts, 3 ampères par cm² de surface d'électrodes. Mais avec 6 ampères par cm² on aurait encore obtenu de bons résultats. Un vase poreux cylindrique est placé dans un récipient de même hauteur, mais d'une capacité à peu près triple. L'espace extérieur est rempli avec un acide sulfurique contenant pour 1 volume d'acide 1 volume d'eau environ; à ce liquide il est convenable d'ajouter de temps en temps de nouvel acide ou de le renouveler tout entier. L'électrode négative est formée par le vase extérieur lui-même, qui est refroidi extérieurement. Dans le vase poreux se trouve l'électrode positive, qui consiste en un fil ou une lame de platine. Le contenu de ce vase est également refroidi au moyen d'un tube, traversé par un courant d'eau froide. Lorsqu'on a versé dans le vase intérieur une solution saturée de bisulfate ou de sulfate de sodium et un peu d'acide sulfurique, on ferme le courant. De temps en temps, on neutralise avec du carbonate de sodium solide. On peut continuer ainsi l'électrolyse pendant douze heures et plus sans interruption. Lorsque la partie inférieure du vase poreux est remplie de persulfate, on sépare ce dernier par filtration ou on verse le liquide surnageant dans un autre vase poreux.

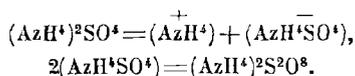
Le persulfate de sodium a la propriété, en présence des corps oxydables, d'en provoquer l'oxydation, et il est avantageux pour ces processus parce que le sulfate de sodium qui en résulte n'exerce aucune influence nuisible sur la masse à oxyder et parce que, par une addition de substances convenablement choisies, comme le carbonate et l'acétate de sodium, on peut combiner l'acide sulfurique mis en liberté pendant l'oxydation. A cause des propriétés mentionnées, le persulfate de sodium peut être employé au *blanchiment* de toutes sortes de matières, par exemple pour le *blanchiment du sucre*, pour le titrage et spécialement pour des usages médicaux, ainsi que comme *antiseptique*. Pour expliquer cette action, nous donnerons la formule d'après laquelle a lieu la décomposition :



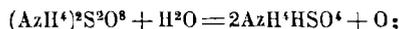
DEISSLER (1899) propose de préparer les *persulfates alcalins* (et les manganates

alcalins) par oxydation électrolytique des sulfates alcalins (ou des manganates alcalins) sans emploi de diaphragmes, et dans ce but il empêche l'action réductrice de l'hydrogène en maintenant, de la manière suivante, le liquide cathodique exempt des produits de l'oxydation. On entoure l'anode d'une solution avec un poids spécifique élevé et la cathode avec un liquide d'un faible poids spécifique; à cet effet, on verse le liquide le plus léger sur le plus lourd et l'on fait en sorte que, pendant l'électrolyse, les deux couches liquides demeurent séparées. L'appareil employé est un vase dans la partie inférieure duquel se trouve l'anode, la cathode étant placée dans la partie supérieure.

Suivant ELBS (1897), l'acide persulfurique libre n'a trouvé aucune application industrielle. Parmi les sels de l'acide persulfurique, le plus important est le *persulfate d'ammonium*, qu'il est facile de préparer par électrolyse d'une solution saturée de sulfate d'ammonium, d'après les équations :

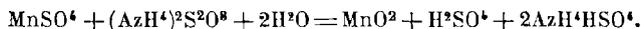


La persulfate d'ammonium forme des cristaux blancs, à l'état sec il est fixe même à 100°, mais s'il est humide il se décompose peu à peu, même à la température ordinaire, en dégageant de l'oxygène fortement ozonisé :

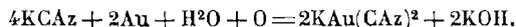


2 parties d'eau froide dissolvent 1 partie de sel; ce dernier peut recristalliser après dissolution dans de l'eau à 60°.

Le persulfate d'ammonium chauffé avec une dissolution de sulfate d'aniline donne du noir d'aniline. Une solution de fuchsine mélangée avec de l'acétate de sodium est décolorée. Une solution de sulfate de manganèse laisse déposer du bioxyde de manganèse, conformément à l'équation :

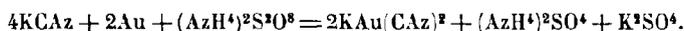


Dans une solution de carbonate de potassium, le persulfate d'ammonium donne un abondant précipité cristallin de *persulfate de potassium*. Aucun sel de l'acide persulfurique n'est insoluble, le persulfate de potassium est difficilement soluble, tous les autres sont facilement solubles. Le persulfate d'ammonium ne peut être préparé avantageusement qu'en grandes quantités. On ne sait encore s'il pourra convenir pour le blanchiment. Son aptitude à introduire directement l'hydroxyle dans le noyau benzénique a par contre trouvé emploi dans l'industrie. L'orthonitro-phénol en solution alcaline est oxydé et transformé en nitrohydroquinone; de même l'acide salicylique est oxydé et converti en acide hydroquinone-carbonique ou acide pyrocatechine-carbonique (SHERING); en outre, l'oxyanthraquinone est convertie en alizarine; l'alizarine, en purpurine, en bordeaux d'alizarine, en cyanine d'alizarine (BAYER et C^{ie}). Enfin, on a proposé d'ajouter du persulfate d'ammonium au cyanure de potassium employé pour l'extraction de l'or par dissolution :



Au lieu d'abandonner l'oxydation à l'action lente de l'oxygène atmosphérique,

on produit cette oxydation rapidement et convenablement au moyen du persulfate :



BROME

État naturel. — Le *brome* (découvert par BALARD, en 1826, dans les eaux-mères des marais salants) existe dans l'eau de la mer, dont 1 litre renferme environ 0,06 gr. de brome. Les eaux-mères de plusieurs salines (par exemple celles de Schönebeck), ainsi que l'eau-mère provenant du traitement des sels potassiques de Stassfurt (voy. p. 618) sont riches en brome, qui s'y trouve à l'état de bromure de magnésium.

Extraction du brome. — Autrefois extrait des eaux-mères des marais salants et des soudes de varechs, le brome préparé en Europe est maintenant presque exclusivement obtenu par traitement des eaux-mères résultant de la fabrication du chlorure de potassium à Stassfurt et à Leopoldshall.

[L'extraction du brome est basée sur la propriété que possède le chlore de le déplacer de ses combinaisons. Le chlore peut être dégagé au sein du liquide bromifère, en ajoutant à ce dernier du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique qui, avec le chlorure de magnésium contenu dans le liquide, donnent naissance à du chlore :



et ce dernier déplace le brome du bromure de magnésium (*procédé de A. FRANK*); le chlore peut également être produit dans le liquide même par électrolyse (*procédé de H. KOSSUTH*). On peut aussi faire réagir sur le bromure de magnésium des eaux-mères du chlore produit dans un appareil spécial et l'employer soit à l'état gazeux (*procédé de Leopoldshall*), soit à l'état liquide (*procédé de Neustassfurt*).]

D'après le procédé de A. FRANK, la distillation de l'eau-mère bromifère avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique s'effectue à *Stassfurt* dans de grands vases en pierre cubiques, de 3 m³ de capacité. Un peu au-dessus du fond se trouve une plaque percée de trous, également en pierre, sur laquelle on dépose le peroxyde de manganèse en morceaux gros comme des noix. La cuve en pierre est fermée par une lourde plaque de même matière, qui peut être soulevée à l'aide d'une corde passée sur une poulie et munie d'un contre-poids. Dans cette plaque s'adapte un gros tube de grès destiné à introduire de la vapeur d'eau; elle est en outre munie d'un trou d'homme, ainsi que d'une ouverture de chargement pour la solution bromifère et l'acide sulfurique étendu; elle a également une autre ouverture par laquelle peuvent se dégager les vapeurs du brome mis en liberté.

La solution bromifère et l'acide sulfurique ayant été introduits par l'ouverture mentionnée, on ferme immédiatement celle-ci avec une balle d'argile. Aussitôt que l'appareil est convenablement disposé, on fait arriver la vapeur d'eau, et immédiatement de grandes quantités de vapeurs de brome se dégagent par le tube de plomb adapté dans la deuxième ouverture de la plaque de pierre, lequel conduit dans un serpentín en grès entouré d'eau froide, où se condense le brome. L'extrémité inférieure du serpentín s'ouvre, par l'intermédiaire d'une allonge en verre recourbée, dans la

tubulure moyenne d'un grand flacon de Woolf, à trois tubulures, dans lequel se rassemblent du brome et de l'eau de brome.

Dans l'appareil employé par les *fabriques de produits chimiques réunies de Leopoldshall*, le liquide contenant le brome coule d'abord par le tube *a* muni d'une fermeture hydraulique (fig. 537), dans un tambour en argile ou en grès *b*, occupant toute la largeur de la tour *A*, et qui de chaque côté est muni d'une série de trous obliques de haut en bas. Au-dessus de ce tambour se trouve une plaque de grès *e* horizontale, bien mastiquée; des tubes d'argile légèrement coniques, coupés en bec

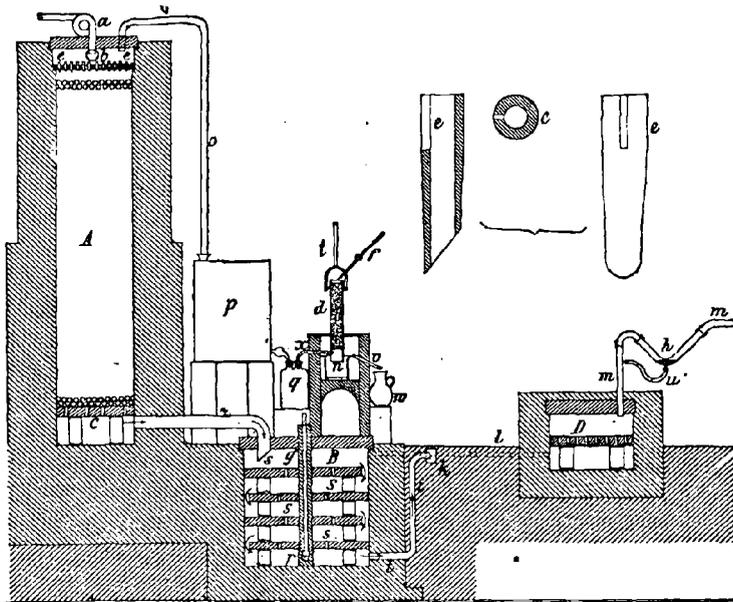
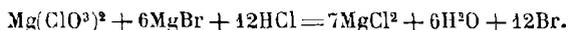


Fig. 537. — Appareil pour l'extraction du brome à Leopoldshall.

de flûte inférieurement et munis d'une fente supérieurement, sont mastiqués dans la plaque *e*, la pointe en bas, tandis que leur partie supérieure fait saillie au-dessus de la plaque de la même longueur pour chacun d'eux. Les tubes, représentés isolément au-dessus de l'appareil, sont disposés de façon que chaque jet liquide qui s'échappe des ouvertures du tambour *b* tombe dans l'espace compris entre deux séries de tubes. Le liquide se distribue uniformément sur la plaque *e*, par les fentes des tubes et par leurs pointes, s'écoule sous forme de petits filets sur les boules remplissant la tour presque jusqu'en haut. Les vapeurs dégagées sont conduites par le tube *o* dans le serpentin en argile placé dans le réfrigérant *p*, et le brome liquéfié se rassemble dans le flacon *q*. Dans le bassin *B* sont établies quatre plaques de grès superposées s'appliquant exactement sur trois des parois, mais laissant une fente étroite du côté de la quatrième paroi, et cela alternativement; en outre, chaque plaque est munie d'une série de petits trous. Au milieu de l'appareil se trouve un tuyau en grès *g*, pouvant être mis supérieurement en communication avec une conduite de vapeur et traversant toutes les plaques. Sur le fond est disposé transversalement un autre tuyau communiquant avec le premier et muni latéralement d'ori-

fices régulièrement espacés. La lessive, après avoir traversé la tour A, se rassemble au-dessous du fond perforé *c*, se rend de là par le tube ζ dans l'appareil BB et maintenant coule en zigzag de haut en bas sur toutes les plaques, suivant la direction indiquée par les flèches, pour se rendre ensuite du fond, par le tube montant *i*, dans le canal de décharge *k*. Le liquide remplit par conséquent l'appareil à peu près jusqu'à la pointe du tube ζ . En même temps, on introduit par *g* de la vapeur d'eau sous pression, qui entretient la lessive en ébullition continue. Les vapeurs dégagées en s'élevant à travers le liquide traversent surtout les trous des plaques *s* et forcent ainsi la lessive à passer par les fentes. Dans son passage à travers l'appareil, la lessive est complètement dépouillée des petites quantités de chlore et de brome qu'elle contenait. Les vapeurs se rassemblent dans la partie supérieure de l'appareil, là elles se mélangent avec le gaz chlore amené par le tube ponctué *l* de l'appareil laveur D, elles remontent dans la tour A par le tube ζ et parcourent celle-ci de bas en haut. Dans le vase *n* plonge un tube en terre mobile *d* suspendu à la tige *t* à l'aide d'un étrier. Au-dessus de l'orifice du tube *x* se trouve un fond perforé sur lequel repose de la tournure de fer remplissant le tube *d*; cette tournure de fer est recouverte d'un deuxième fond perforé, sur lequel le tube *f* laisse couler un mince filet d'eau. Les vapeurs non condensées dans le réfrigérant *p* pénètrent de bas en haut dans la tournure de fer humide contenue dans le tube *d*; tout le chlore et tout le brome sont absorbés et la solution de *bromure de fer* qui tombe goutte à goutte s'écoule continuellement par le tube *v* dans le vase *w*, tandis que l'air et les vapeurs aqueuses se dégagent librement par l'orifice supérieur du tube *d*. Pour obtenir un courant de chlore uniforme, ce qui est absolument indispensable, on dispose, sur le trajet du tube abducteur *m* venant de l'appareil à chlore, un tube de verre *h* recourbé à angle droit et muni d'une tubulure dans sa partie la plus basse, de telle sorte que la petite quantité d'eau condensée qui s'y rassemble s'écoule dans l'appareil laveur D par le tuyau en caoutchouc *u*, adapté à la tubulure.

Pour préparer le brome avec les *eaux-mères de la carnallite*, la SALINE DE NEUSTASSFURT (1889) mélangeait ces liquides avec de l'hypochlorite de magnésium, tel qu'on l'obtenait en faisant agir du chlore sur de la magnésie suspendue dans de l'eau; elle ajoutait ensuite un acide et elle distillait le brome au moyen d'un courant de vapeur :



Le nouveau procédé de cette même saline (1899) consiste à mettre le brome en liberté au moyen d'une quantité de chlore liquide exactement mesurée. Dans tous les procédés usités jusqu'ici, on travaille avec un excès de matières, ce que l'on évite dans l'extraction du brome à l'aide du *chlore liquide*. Le chlore est comprimé, comme on le sait, sur le lieu de sa production et apporté à l'état liquide dans des bouteilles en acier à la fabrique de brome. Là, la quantité de chlore exactement nécessaire pour mettre le brome en liberté est ajoutée à une quantité mesurée de solution du liquide bromifère, dont la teneur en brome a été déterminée. Pour mesurer le chlore, on visse, sur la bouteille le contenant, un vase en verre à parois épaisses, en forme de pipette, qui d'un côté est muni d'un pas de vis, de l'autre d'un robinet, et ensuite on en laisse couler dans la solution la quantité de chlore ainsi exactement mesurée. Si le vase de verre contient, par exemple, 1 litre de chlore d'un poids spécifique de

1,33, il sera mis en liberté par cette quantité 3 kg. de brome ; si la solution renferme par litre 3 gr. de brome, il faudra en mesurer 1 m³. On peut aussi mettre le chlore dans des tubes de verre gradués et alors mesurer le chlore, calculé pour une quantité déterminée de solution bromifère. Pour mélanger le chlore avec celle-ci, on le fait couler au moyen de tubes de verre ou de grès sur le fond du vase contenant la solution. La distillation du brome est ensuite pratiquée comme à l'ordinaire au moyen de vapeur directe. On peut aussi effectuer le mélange et la distillation dans des tours garnies de boules, etc.

Extraction du brome par électrolyse. — Lorsqu'on soumet à l'électrolyse les eaux-mères des fabriques de chlorure de potassium, qui, avec de grandes quantités de chlorures, ne renferment que peu de brome (sous forme de bromure de magnésium), le chlore mis en liberté par le courant réagit sur le bromure de magnésium et met le brome en liberté, que l'on peut ensuite recueillir en chauffant le liquide. Kossuru (1899) a trouvé que l'opération pouvait être effectuée sans l'emploi de diaphragmes. Les lessives finales des fabriques de chlorure de potassium qui ont été employées offraient la composition suivante : 40 p. 100 environ de chlorure de magnésium, 0,5 à 1 p. 100 de chlorure de sodium, 0,5 à 1 p. 100 de chlorure de potassium, 2 à 4 p. 100 de sulfate de magnésium, 0,2 à 0,3 p. 100 de brome sous forme de bromure de magnésium. Si l'on électrolyse cette eau-mère sans dispositif pour la séparation du liquide cathodique d'avec le liquide anodique, cas dans lequel on peut laisser ces deux liquides se mélanger au moyen d'une circulation convenable, il est facile de conduire l'électrolyse de façon que tout le brome devienne libre et reste dans cet état sans se transformer en oxydes de brome. La décomposition de l'eau-mère peut donc avoir lieu dans des appareils analogues à ceux qui sont employés pour la préparation de liquides de blanchiment. Le chlore mis en liberté réagit en majeure partie sur le bromure de magnésium non encore décomposé qui se trouve dans l'eau-mère, en rendant le brome libre et formant du chlorure de magnésium. Le brome reste en dissolution dans l'eau-mère et il en est ensuite retiré par distillation dans un appareil particulier.

Dans une cuve en bois ouverte et étanche, longue de 2 m., large de 73 cm. et profonde de 50 cm., on établit des électrodes en charbon. Celles-ci avaient 70 cm. de largeur, 25 cm. de hauteur et 1,2 cm. d'épaisseur ; elles se composaient de plusieurs pièces, qui étaient simplement appliquées l'une contre l'autre. Seules les pièces formant les première et dernière électrodes étaient unies électriquement par leur partie supérieure au moyen d'un métal, et une de ces électrodes était mise en communication avec le pôle positif de la source d'électricité et l'autre avec le pôle négatif. L'un des côtés de ces électrodes jouait par conséquent le rôle d'une cathode, l'autre côté remplissant celui d'une anode. Elles étaient distantes de 13 mm. et, afin d'assurer la circulation complète du liquide, elles étaient appuyées alternativement contre les parois latérales de la cuve, de façon qu'il restait entre elles et l'autre paroi un jeu de 3 cm. La solution à décomposer, passant entre les différentes électrodes, s'écoulait de la cuve d'abord dans un récipient, où elle se clarifiait complètement par le dépôt de l'hydroxyde de magnésium qu'elle tenait en suspension, et de là elle était envoyée suivant les besoins dans les appareils distillatoires.

La décomposition était effectuée avec une tension de 3 à 3,5 volts, de sorte qu'avec 30 électrodes établies les unes derrière les autres on avait au moins 3 × 30

= 90 volts de tension. Avec cette tension, le rendement du courant, rapporté au brome mis en liberté, s'élevait à 50 p. 100 de la théorie, tandis qu'en opérant avec une tension moindre il était beaucoup plus faible. Il est nécessaire de faire passer à travers l'appareil à décomposition une quantité d'électrolyte en rapport avec ce rendement du courant. Lorsqu'il passe trop d'électrolyte, il n'est pas mis suffisamment de brome en liberté; s'il en passe une quantité trop faible il se produit des pertes de brome par formation de bromates. La température du liquide à décomposer n'exerçait aucune influence sur le résultat obtenu, puisque dans les limites de 16 à 75° des ampères-heure égaux fournissaient les mêmes quantités de brome, 1 ampère-heure donnant 1,5 gr. de brome. Avec une solution à 60° de température, l'intensité du courant et par conséquent aussi sa densité étaient à peu près doubles qu'avec un liquide à 20°. A 20°, l'intensité du courant s'élevait à 25-30 ampères et à 60° elle était égale à 60-65 ampères, et la surface des électrodes à 17,5 cm².

Le *brome brut* contient toujours un peu de chlore. C'est pourquoi on le soumet à une rectification dans des cornues en verre chauffées au bain de sable et dont les cols sont mastiqués dans des récipients en verre entourés d'un courant d'eau froide.

A Stassfurt et Langelsheim, le brome est expédié dans des flacons de verre épais qui en renferment 2,5 kg.; les bouchons bien usés à l'émeri sont scellés avec de la cire à cacheter, puis lutés avec un mastic d'argile et entourés de papier parchemin. Stassfurt et Leopoldshall fournissent annuellement environ 500 à 600 tonnes de brome. La production de l'Amérique du Nord, où le brome est extrait des eaux-mères des marais salants de l'Ohio, s'élève à peu près à 200-300 tonnes.

Propriétés et usages du brome. — Le brome est assez soluble dans l'eau, mais il se dissout plus facilement dans une solution de bromure de potassium, dans l'acide bromhydrique et dans l'acide chlorhydrique (ce dernier en dissout jusqu'à 13 pour 100). 100 parties d'eau de brome contiennent, à 15°, 3,226 parties de brome. Le brome se dissout facilement dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, l'hydrogène sulfuré et l'acide bromhydrique. Il se dissout dans la solution aqueuse de l'acide sulfureux en se transformant en acide bromhydrique ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Br} = \text{SO}_3 + 2\text{BrH}$); il bout à + 63°, et se solidifie à — 7°.

Le brome est employé comme l'iode (sous forme de bromure de potassium, d'ammonium et de cadmium et d'hypobromite de potassium) dans la photographie et la thérapeutique; il sert en outre (sous forme de bromure d'éthyle, de bromure d'amyle et de bromure de méthyle) pour la fabrication de certaines couleurs de goudron (par exemple, pour le bleu Hoffmann et l'éosine).

[**Bromure de potassium.** — Le bromure de fer ($\text{FeBr}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) en dissolution, obtenu dans l'extraction du brome par le procédé décrit p. 760, est employé pour la préparation du bromure de potassium. Pour cela, on chauffe la solution dans des vases en fonte en y ajoutant une certaine quantité de brome, afin d'augmenter la teneur en ce dernier corps; on évapore ensuite le liquide jusqu'à consistance sirupeuse et on le coule sur des plaques de tôle, puis, lorsque la masse s'est solidifiée par le refroidissement, on la casse en morceaux qui sont ensuite expédiés dans des fûts aux usines qui fabriquent le bromure de potassium.

Pour transformer le bromure de fer en bromure de potassium, on l'introduit peu

à peu dans une solution concentrée et bouillante de carbonate de potasse. Lorsque le liquide est neutre ou qu'il n'offre plus qu'une réaction légèrement alcaline, on cesse d'ajouter le bromure de fer, on fait bouillir encore quelque temps, puis on envoie la masse dans un filtre-pressé, afin de séparer le précipité de carbonate de fer; le liquide filtré contenant en dissolution le bromure de potassium est évaporé à sec et le résidu est dissous dans deux fois et demie son poids d'eau; la solution est ensuite filtrée et, après concentration à 50° B., elle est abandonnée à cristallisation dans des vases couverts en fonte émaillée; enfin, les cristaux obtenus sont desséchés sur des plaques de porcelaine chauffées à une température ne dépassant pas 50°.]

IODE

État naturel. — L'iode se trouve dans l'eau de la mer et de là il passe dans les algues marines. Il se rencontre aussi dans le salpêtre brut du Chili, ainsi que dans quelques eaux salées. L'iode a été découvert en 1811 par COURTOIS, de Paris, dans les eaux-mères des cendres de varechs, et étudié par GAY-LUSSAC. La première fabrique d'iode a été établie en 1824, par TISSIER, à Cherbourg. KUHLMANN, de Lille, obtient de l'iode comme produit accessoire de la fabrication des superphosphates.

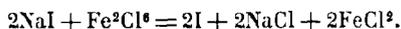
Le siège principal de la fabrication de l'iode est à Glasgow, en Écosse, et, en France, dans le département du Finistère; on fabrique de l'iode également dans les Asturies (Espagne). Dans l'Amérique méridionale, on prépare, dans la province de Tarapaca, au Pérou et à Antofagasta dans les États de Bolivie, de grandes quantités d'iode avec les eaux-mères des fabriques de salpêtre.

Extraction de l'iode du kelp. — Pour extraire l'iode des algues marines, on incinère celles-ci et on lessive avec de l'eau la cendre obtenue (*kelp* ou *soude de varechs*, voy. p. 639). En évaporant et laissant refroidir la lessive, on en extrait successivement le sulfate de potassium, le chlorure de potassium et le sel marin. L'eau-mère est mélangée avec de l'acide sulfurique étendu dans des vases ouverts à bords peu élevés; un vif dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré se produit, accompagné de la formation d'une épaisse écume de soufre, que l'on recueille, dessèche et livre au commerce. Lorsque les gaz se sont dégagés, on ajoute au liquide une nouvelle quantité d'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, et l'on introduit le mélange dans un grand vase distillatoire afin de retirer l'iode par distillation. Dans la grande fabrique de PATERSON, à Glasgow, on emploie pour la distillation de l'iode une chaudière hémisphérique en fonte d'environ 1,30 m. de diamètre, sur laquelle se trouve un couvercle en plomb avec deux chapiteaux de grès, qui conduisent la vapeur d'iode dans deux systèmes de récipients en terre cuite.

Dans les usines françaises on procède comme il suit: les eaux-mères, préalablement traitées par l'acide sulfurique comme précédemment, sont additionnées d'une quantité d'eau suffisante pour que leur densité descende à 25° Baumé; on les introduit dans des bonbonnes en grès et on y fait passer un courant de chlore, afin de mettre l'iode en liberté ($MgI^2 + Cl^2 = MgCl^2 + I^2$). Dans cette méthode, il faut employer la quantité de chlore qui est exactement nécessaire pour la décomposition de l'iodure de magnésium.

D'après un nouveau procédé, on distille les iodures alcalins avec une dissolution

de perchlorure de fer pour en séparer l'iode ; dans ce cas, tout l'iode passe à la distillation :



L'iode est très peu soluble dans l'eau et il se précipite au fond du liquide sous forme d'une poudre noire. L'iode précipité est séparé du liquide surnageant, puis mis à égoutter dans un vase en terre percé de trous et desséché complètement sur du papier buvard. Dans toutes ces opérations, on doit se servir d'ustensiles en grès, les métaux étant attaqués par l'iode.

L'iode obtenu par l'une ou l'autre des méthodes précédentes est purifié par *sublimation*. L'appareil employé pour cette opération se compose de cornues en grès

C, C (fig. 538) placées dans un bain de sable B, qui est chauffé au moyen d'un foyer situé au-dessous. Dans chacune de ces cornues on introduit environ 20 kg. d'iode, on les recouvre complètement avec du sable, afin que de l'iode ne se condense pas sur les parties supérieures et ne bouche pas le col des cornues, qui est en communication avec les récipients R, R, dans lesquels l'iode se dépose à l'état cristallin. Les tubes *ab*, qui se trouvent sur le côté des récipients, donnent issue aux vapeurs aqueuses se dégageant pendant la sublimation ; *e* est un faux fond troué par lequel s'égoutte l'eau condensée. 1 tonne de kelp ou de soude de varechs donne environ 4 kg. d'iode.

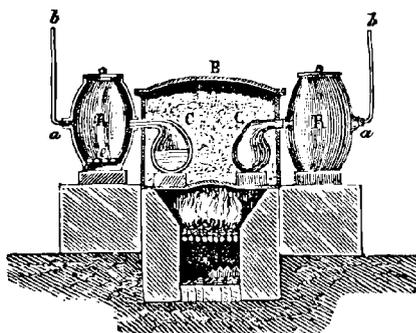
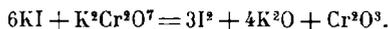


Fig. 538. — Appareil pour la sublimation de l'iode.

Pour *extraire l'iode des algues*, VITALI recommande d'imprégner celles-ci avec une solution de carbonate de potassium, afin que, lors de l'incinération, il se perde aussi peu que possible d'iode. La cendre obtenue est chauffée au rouge avec du bichromate de potassium :



Le rendement en iode serait beaucoup plus grand que dans le traitement par le chlore.

La méthode proposée en 1862 par STANFORD (voy. page 639) est employée sur une grande échelle par la BRITISH SEAWEED COMPANY, à Dalmuir, près de Glasgow.

Extraction de l'iode du salpêtre du Pérou. — Le *salpêtre brut de l'Amérique du Sud*, du Pérou et de la Bolivie, contient de 0,059 à 0,175 pour 100 d'iode, dont la plus grande portion se trouve à l'état d'iodate de sodium et une petite quantité sous forme d'iodure de sodium et d'iodure de magnésium. Les eaux-mères que l'on obtient lors du raffinage du salpêtre brut sont traitées pour iode et, dans ce but, on y fait passer un courant d'acide sulfureux jusqu'à ce que l'iode séparé commence à se redissoudre. On préfère maintenant l'acide azoteux à l'acide sulfureux. L'iode séparé est desséché comme à l'ordinaire et purifié par sublimation. L'iode qui se trouve encore contenu dans le liquide sous forme d'iodures métalliques est précipité

à l'aide du chlore. Un litre d'eau-mère provenant du raffinage du salpêtre du Pérou contient 2,3 à 4,8 gr. d'iode.

Dans la fabrique de Péruana, province de Tarapaca au Pérou, les eaux-mères concentrées du salpêtre de soude ont en moyenne la composition suivante :

Azotate de sodium.....	28
Chlorure de sodium.....	11
Sulfate de sodium.....	3
Sulfate de magnésium.....	3
Iodate de sodium.....	21
Eau.....	33
	100

La quantité de solution de bisulfite de sodium nécessaire pour la précipitation dépend de la teneur de l'eau-mère en iode, et l'on effectue un mélange intime des deux à l'aide d'un appareil agitateur. La majeure partie de l'iode précipité se rassemble au fond de la cuve sous forme d'une boue noire. Les flocons d'iode qui montent à la surface sont enlevés à l'aide d'écumoirs en bois et portés dans la cuve de clarification. L'eau-mère presque entièrement dépouillée d'iode est évacuée dans un réservoir établi à un niveau inférieur et d'abord traitée pour azotate. La nouvelle eau-mère qui en résulte est soumise à un nouveau traitement pour iode. La boue d'iode rassemblée au fond de la cuve à précipitation est lavée plusieurs fois avec de l'eau pure dans la cuve de clarification; elle est ensuite filtrée et, dans un filtre-pressé, on la transforme en blocs épais de 20 cm. Cet iode brut contient 80 à 85 p. 100 d'iode pur, 5 à 10 p. 100 d'éléments fixes et 5 à 10 p. 100 d'eau. L'iode brut est distillé dans une cornue en fer en communication avec huit récipients en grès. Chaque récipient a une longueur de 90 cm. et un diamètre de 75 cm. Le dernier est fermé avec un couvercle en bois qui est luté avec de l'argile, comme du reste tous les joints de tous les récipients. L'iode distillé à un feu doux est emballé dans de petits tonneaux goudronnés.

Le traitement du salpêtre du Pérou brut ou caliche est, d'après BUCHANAN (1893), effectué de la manière suivante dans une des plus grandes fabriques de salpêtre du district d'Atacama : la masse saline pulvérisée au moyen de broyeurs est d'abord lessivée dans de grandes cuves munies de tubes de chauffage par la vapeur, d'après le procédé SHANK. La solution obtenue est écoulée lorsqu'elle marque 110° Twaddle, à 12°, dans des bacs de cristallisation. Lorsque le liquide n'a plus la concentration nécessaire, il est envoyé dans la cuve qui vient de recevoir une nouvelle charge de caliche, et s'il est très faible on le fait couler par une bonde de fond dans un vase, duquel il est refoulé par une pompe dans le local où a lieu l'évaporation. Le résidu est retiré des cuves par des trous d'homme. L'usine est pourvue de seize cuves, dont quatre forment un système. Comme toutes les eaux-mères des bacs de cristallisation ne peuvent pas être traitées pour iode, une partie, qui contient de grandes quantités d'iodate, retourne dans la chaudière à évaporation, où elle se mêle avec le liquide qui vient de l'atelier à iode et contient de l'iodure. Là a lieu la décomposition avec mise en liberté d'iode, qui se dégage à l'état de vapeur et colore en pourpre l'air et la vapeur au-dessus de la chaudière. Les bacs de cristallisation ont 3 m. de largeur, 3,7 m. de longueur, 0,5 à 1 m. de profondeur. La cristallisation achevée, on fait écouler l'eau-mère dans l'atelier à iode et l'on entasse le sel sur

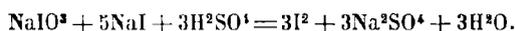
un plancher incliné, d'où l'eau-mère coule dans les bacs. Pour éliminer l'eau-mère, on lave le sel une ou deux fois avec de l'eau, on le laisse sécher au soleil et on le transporte dans le port d'embarquement. Il offre la composition moyenne suivante :

Azotate de sodium.....	96,75 p. 100
Eau.....	2,10 —
Chlorure de sodium.....	0,75 —
Sulfate.....	0,30 —
Substances insolubles.....	0,10 —

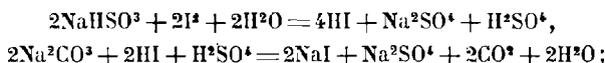
Des eaux-mères, qui contiennent par litre 3 gr. environ d'iode, ce dernier est séparé au moyen du bisulfite de sodium :



Le carbonate de sodium nécessaire pour la préparation du bisulfite est obtenu par chauffage de 6 parties de salpêtre de soude avec 1 partie de charbon et lixiviation de la masse ; la solution est saturée avec de l'acide sulfureux préparé en brûlant du soufre. Comme les eaux-mères contiennent aussi, avec l'iodate, de l'iodure, il est avantageux d'employer pour la précipitation une solution qui renferme, avec 2 parties de bisulfite, 1 partie de monosulfite :



Après six heures de repos, on fait écouler le liquide clair dans de grands bacs. Il contient maintenant en dissolution environ 0,3 gr. d'iode par litre, partie à l'état libre, partie à l'état d'iodure. Comme l'eau doit toujours être réemployée et refoulée dans des tuyaux en fer à l'aide de pompes métalliques, l'iode libre doit être éliminé. C'est pourquoi on ajoute à la quantité exactement déterminée un mélange de parties égales de solutions de bisulfite de sodium et de carbonate de sodium :



L'eau-mère est ensuite retournée dans le local où a lieu l'évaporation. Pendant ce temps, l'iode précipité est puisé à l'aide d'un seau et jeté dans des tonneaux de 1,30 m. de hauteur environ, qui sont munis, à 10 cm. au-dessus de leur fond, d'un faux-fond recouvert d'une toile à sacs. Après que l'iode s'est égoutté, on l'enveloppe dans une toile à sacs et, à l'aide d'une presse à vis, on le soumet à une compression énergique ; les tourteaux durs ainsi obtenus contiennent 50 à 70 p. 100 d'iode, avec de l'eau, de l'acide silicique et du sulfate de calcium. On les soumet maintenant à la sublimation dans des cornues cylindriques en fer, qui sont chauffées au moyen d'un petit feu de charbon. Chacune contient 500 kg. environ d'iode brut. Les cornues sont en communication avec une série de 8 condensateurs en grès, qui consistent en 8 cylindres de 1 m. de longueur et 50 cm. de diamètre. Les joints sont lutés avec de l'argile ; le dernier cylindre est fermé avec un morceau de bois plat. La sublimation dure environ cinq jours, après quoi on éloigne le feu et on laisse refroidir. Les condensateurs contiennent 330 à 350 kg. d'iode à 98 p. 100.

L'iode précipité des eaux-mères à l'aide du bisulfite de sodium (ou du sulfate de protoxyde de fer) et du sulfate de cuivre est livré au commerce sous forme d'*iodure*

de cuivre. Ce dernier est ordinairement traité pour iodure de potassium et, dans ce but, on le décompose par l'hydrogène sulfuré en acide iodhydrique et sulfure de cuivre, et l'acide iodhydrique est neutralisé par le carbonate de potassium.

Propriétés et usages de l'iode. — L'iode se dissout un peu dans l'eau, facilement dans l'alcool et dans l'éther, dans l'acide iodhydrique, l'iodure de potassium, le sulfure de carbone, le chloroforme, la benzine, dans une solution aqueuse d'acide sulfureux et une solution d'hyposulfite de sodium. L'iode colore l'amidon en bleu. D'après les indications de WANKLYN (1872), l'iode du commerce contient environ :

	Bonne qualité.	Mauvaise qualité.
Iode.....	88,61	76,21
Chlore.....	0,52	0,88
Cendre.....	0,72	1,11
Eau.....	10,15	21,80
	100,00	100,00

On emploie l'iode pour la préparation de l'iodure de mercure, de l'iodure de potassium et d'autres préparations d'iode; on s'en sert aussi pour la fabrication de certaines couleurs de goudron, telles que, par exemple, le violet et le vert à l'iode, ainsi que pour la préparation de l'éosine à reflet bleu (sel de sodium de la fluorescéine tétraiodée), de la cyanine bleue, etc.

La *production de l'iode* dans les fabriques de salpêtre est évaluée approximativement à 400 tonnes par an; l'Ecosse et l'Irlande fournissent annuellement environ 130 tonnes d'iode extrait des varechs, la France en produit 35 tonnes.

[Iodure de potassium. — Pour préparer l'iodure de potassium, on traite l'iode par une solution de potasse caustique jusqu'à ce que la liqueur, d'abord colorée en rouge, devienne tout d'un coup incolore. On évapore à sec et, dans un creuset en fonte, on calcine au rouge sombre le résidu solide, qui se compose d'un mélange d'iodure et d'iodate de potassium; ce dernier est ainsi transformé en iodure. On dissout dans l'eau la masse fondue, on filtre, on concentre à 60° Baumé et on laisse cristalliser. Au bout de quelques jours, on obtient de beaux cristaux blancs, cubiques, très transparents, qu'on laisse égoutter sur des entonnoirs et qu'on dessèche dans une étuve au moyen d'un courant d'air chaud élevé graduellement à 120 ou 130°. Sous l'influence de cette dessiccation, les cristaux perdent leur transparence et deviennent d'un blanc mat.

E. ALLARY et J. PELLIEUX proposent d'employer, à la place de la méthode précédente, le procédé suivant : les eaux-mères de varechs obtenues après la séparation du chlore et du sulfate de potassium sont évaporées et ensuite grillées afin d'oxyder les composés du soufre. Le résidu est lessivé, la solution évaporée et le nouveau résidu pulvérisé est épuisé par l'alcool. L'alcool est distillé, le résidu, composé d'iodure de potassium et d'iodure de sodium, est mélangé en solution saturée avec une quantité de carbonate correspondant à l'iodure de sodium et ensuite traité par un courant d'acide carbonique. D'après l'équation : $K^2CO^3 + 2NaI = 2KI + Na^2CO^3$, il se forme de l'iodure de potassium et du carbonate de sodium, qui est transformé par l'acide carbonique en bicarbonate et ainsi séparé. La solution d'iodure de potassium qui reste est saturée par l'acide chlorhydrique, afin de transformer en chlorure le bicarbonate resté en dissolution. Le chlorure de sodium est ensuite séparé

de l'iodure de potassium par évaporation et cristallisation successives, et si l'on veut l'iodure pur, il suffit de faire subir au produit un nouveau traitement à l'alcool, suivi de cristallisation.]

ACIDE AZOTIQUE, AZOTATES (SALPÊTRES DE SODIUM ET DE POTASSIUM) ET AZOTITES ALCALINS

SALPÊTRE DE SODIUM

État naturel. — Le *salpêtre de sodium* (*azotate* ou *nitrate de sodium*, *nitre cubique*, salpêtre du Chili, du Pérou), NaAzO_3 , se rencontre dans la partie moyenne de la côte occidentale de l'Amérique du Sud, où il ne tombe jamais de pluie (et appelée pour cette raison *costa seca*); mais il est surtout abondant entre les 19° et 24° degrés de latitude sud, et les gisements (*calicheras*) les plus importants se trouvent dans la province de Tarapaca (Pérou méridional), et dans le désert d'Atacama sur les côtes de Bolivie, où le minéral (*caliche* ou *terra salitrosa*) forme des dépôts de 0,25 à 1,5 m. d'épaisseur. Ces dépôts sont probablement le résultat de la décomposition d'algues marines.

La teneur moyenne en azotate de sodium de la matière brute (*caliche*) traitée est :

Pour la meilleure qualité.....	égale à 40-50 p. 100.
— la qualité moyenne.....	— à 30-40 —
— la qualité inférieure.....	— à 17-30 —

En outre, le caliche contient comme élément principal, indépendamment des matières terreuses insolubles dans l'eau, débris de roches, sable et argile, du chlorure de sodium dont la quantité varie de 10 à 60 p. 100; on y trouve également des sulfates de potassium, de sodium, de calcium, des sels magnésiens, de l'azotate de potassium, un peu d'iodate de potasse et quelquefois des borates.

Le caliche se rencontre dans la province de Tarapaca à 0,5-3 m. de profondeur au-dessous de la surface du sol. Une couche de sable gypseux (*chuca*) forme ordinairement la surface des dépôts de salpêtre. Dans cette couche supérieure se trouvent des croûtes boursoufflées et des fragments compacts de couleur blanc gris, formés en majeure partie d'anhydride, et dont la surface de cassure offre fréquemment de l'analogie avec la pâte de grès, ce qui a fait donner à cette couche le nom de *loza* (grès). Au-dessous, on rencontre un conglomérat pierreux d'argile, de cailloux, de débris de feldspath, de porphyre et de grünstein, cimentés par des sulfates de calcium, de potassium, de sodium, de magnésium et un peu de chlorure de sodium; on a donné à cette couche le nom de *costra*. Elle passe dans la profondeur à une autre couche, dans laquelle prédominent, à côté de sulfates, les chlorures de sodium et de magnésium, et qui contient déjà quelques unités pour cent de salpêtre. Cette couche ressemble extérieurement à une terre siliceuse contenant de l'eau et gelée, d'où son nom de *congelado*. Si les gros fragments et les cailloux manquent dans le congelado et si des débris de roches à grains fins mélangés d'argile et de sable forment la base insoluble dans l'eau de la masse compacte, consistant pour le reste en des sels solubles mentionnés plus haut, la couche porte le nom de *banco*.

Au-dessous du congelado se trouve du salpêtre brut (*caliche*). Sa couleur varie du

blanc de neige, du jaune de soufre, du jaune clair à l'orangé (dû à un chromate), au violet, au bleu pur et même au brun. On rencontre en outre la coloration brun gris dans tous les tons, suivant que la partie du minéral est plus ou moins altérée par de la terre, du sable, de l'argile et des débris de roches. Au-dessous du caliche se trouve une argile brun clair, peu compacte, partie pulvérulente, partie graveleuse, qui est parsemée de cristaux d'anhydrite brillants et à laquelle on a donné le nom de *coba*. Au-dessous de ce dernier, on ne rencontre pas de salpêtre. Le *coba* est par suite une couche importante pour les sondages d'épreuve.

De grandes différences avec ce qui vient d'être dit se rencontrent notamment dans les districts plus au sud, où dans quelques endroits des formations de salpêtre plus anciennes placées plus haut ont été partiellement redissoutes par les eaux et transportées à plusieurs milles plus loin dans des bassins situés plus profondément, où elles se sont séparées par évaporation (Salar del Carmen, près Antofagasta).

Traitement du salpêtre brut ou caliche. — Dans l'OFICINA ROSARIO, dont la production par jour s'élève à 350 tonnes environ de salpêtre, le minéral brut donnant un rendement de 40 p. 100 environ, on traite dans la journée environ 880 tonnes de caliche. Celui-ci est concassé dans un broyeur, puis il tombe dans des wagonnets en forme de trémie, avec portes s'ouvrant par en bas; à l'aide de ces derniers il est ensuite transporté sur une voie de fer au-dessus des chaudières servant à la lixiviation et dans lesquelles il est déversé. Les chaudières présentent de très grandes différences, quant à la forme, la grandeur et les dispositions. L'OFICINA ROSARIO en possède 12, ayant chacune 65 m³ de capacité, elles travaillent étant en communication les unes avec les autres et elles peuvent être accouplées de différentes manières. La lixiviation systématique est conduite, dans ce qu'elle a d'essentiel, d'après la méthode introduite par SHANKS dans la fabrication de la soude (p. 643), mais avec quelques modifications nécessitées par la nature de la matière traitée. On produit en une opération, avec un chauffage énergique au moyen d'un serpentín de vapeur, une lessive saturée (avec un poids spécifique de 1,55 à 110-120°) bonne pour la cristallisation, qui, après un refroidissement de quatre jours, fournit par m³ 550 kg. de salpêtre cristallisé. La lessive bouillante coule par des canaux vers les chaudières à cristallisation en fer, dont environ 230, ayant chacune 14 m³ de capacité, sont nécessaires pour une production journalière de 350 tonnes.

On fait écouler l'eau-mère refroidie et, après un égouttage de douze heures, on retire des chaudières, à l'aide de pelles, le salpêtre cristallisé, que l'on dépose sur des planches inclinées recouvertes de tôle, où on le laisse quatre jours, de façon à permettre l'égouttage du reste de l'eau-mère. Des planchers, le sel est transporté dans le local appelé *cancha*, magasin à sol cimenté uni, où il sèche pendant quatorze autres jours, et il est ensuite expédié dans des sacs en contenant 300 kg. environ.

L'eau-mère (*agua-vieja*) s'écoulant des chaudières de cristallisation est refoulée à l'aide de pompes à un étage supérieur, et après extraction de l'iode (p. 766) elle est employée à la lixiviation de nouveau salpêtre brut. La diminution de volume que la lessive éprouve par la cristallisation du salpêtre, par l'évaporation et par la contraction due au refroidissement est compensée par de nouvelles quantités de solution, que l'on obtient en lavant les résidus, dès que ceux-ci ne fournissent plus de lessive de concentration convenable pour la cristallisation (*relaves*). La fabrication

étant bien conduite, il n'y a donc jamais d'excès de lessives diluées qui devraient être concentrées par évaporation. Le salpêtre ainsi préparé contient :

Azotate de sodium.....	95,00 p. 100
Chlorure de sodium.....	2,00 —
Sulfates.....	0,60 —
Substances insolubles.....	0,10 —
Humidité.....	2,30 —

Si, avant de l'écouler dans les chaudières de cristallisation, on laisse reposer la lessive bouillante pendant une demi-heure au plus dans une cuve de clarification chauffée avec un serpentín de vapeur, les petits cristaux de chlorure de sodium en suspension se déposent avec les autres impuretés et l'on peut alors avec la lessive préparer un produit contenant plus de 96 p. 100 d'azotate et moins de 1 p. 100 de chlorure sodique, produit qui en même temps offre la blancheur de la neige et est demandé dans le commerce pour les usages chimiques notamment, tandis que le salpêtre à 95 p. 100 est presque entièrement employé comme engrais en agriculture.

La *fabrique d'iode* peut traiter en 16 opérations (portant chacune sur 16 m³) toutes les eaux-mères écoulées dans l'espace de vingt-quatre heures des chaudières de cristallisation et sublimer l'iode obtenu. (La production s'élève par jour à 500 kg. d'iode sublimé.)

Le salpêtre contenant du perchlorate est nuisible pour les plantes.

L'*industrie du salpêtre* a pris dans ces dernières années un développement extraordinaire, comme le montrent les chiffres suivants.

L'exportation de tous les ports de la côte occidentale de l'Amérique du Sud s'est élevée en :

1830.....	850 tonnes	1860.....	61 650 tonnes
1840.....	10 250 —	1870.....	132 450 —
1850.....	23 000 —		

L'importation de l'Allemagne n'avait été en 1870 que de 20 000 tonnes, tandis qu'elle est montée en 1899 à 526 944 tonnes, représentant une valeur de 97 500 000 francs.

Usages du salpêtre de sodium. — Le salpêtre de sodium est employé pour la préparation de l'acide azotique et de l'acide sulfurique, pour la conservation de la viande, pour la fabrication du salpêtre de potassium et surtout comme engrais. — 100 parties d'eau à 15° dissolvent 80,6 parties d'azotate de sodium et 125 parties à 68°.

SALPÊTRE DE POTASSIUM

État naturel. — Le *salpêtre de potassium* (azotate ou nitrate de potassium, nitre, sel de nitre), KAzO_3 , se rencontre tout formé dans la nature, ou bien on le prépare artificiellement avec l'azotate de sodium. Sur les murs des écuries, on observe fréquemment des efflorescences (carie des murailles), qui sont en majeure partie formées par des azotates. On trouve aussi ces efflorescences dans des cavités et à la surface du sol en Espagne, en Hongrie, en Égypte, dans le Turkestan, aux Indes orientales et dans plusieurs contrées de l'Amérique méridionale.

Extraction du salpêtre de la terre nitreuse. — Dans les pays où, comme par exemple en Hongrie, le salpêtre forme des efflorescences, on lessive la terre qui le renferme avec de l'eau, on évapore la lessive et on la laisse cristalliser. (Le produit ainsi obtenu porte le nom de *salpêtre de housage*.) Le limon déposé par le Gange contient environ 8 p. 100 d'azotate de potassium et 4 p. 100 d'azotate de calcium. Le sol sur lequel le limon s'est desséché est lessivé et la solution est évaporée.

On imite le procédé de la formation naturelle du salpêtre dans les *nitrières*, en cherchant à remplir toutes les conditions qui favorisent la production de ce corps. On choisit comme matériaux des substances terreuses qui sont riches en carbonate de calcium (marne, décombres, cendres de bois, de tourbe, de lignite et de houille, poussière et boue des grandes routes, boue des réservoirs, des écuries, etc.), et comme substances destinées à fournir de l'azote on prend des engrais, des déchets animaux de toutes sortes, provenant des abattoirs et des ateliers d'équarrissage, des résidus des fabriques de produits chimiques, des tanneries et des fabriques de colle, des chiffons de laine, etc.; souvent on dispose par couches alternatives les déchets animaux frais et des végétaux, notamment ceux qui, comme la pomme de terre, les feuilles de betteraves, etc., renferment du salpêtre, et de temps en temps on arrose le tas avec du purin. Avec la terre préparée (*terreau*), que l'on entremêle avec de la paille ou des débris de bois, afin que l'air puisse arriver de tous côtés, on confectionne sur un fond de terre glaise bien battue des tas de 2 m. à 2,5 m. de hauteur. Lorsque la terre est presque prête, on laisse les tas se dessécher; il se forme à la surface une croûte épaisse de 6 à 10 cm., qui est plus riche en azotates que le reste de la masse, parce que par l'action capillaire la lessive monte à la surface. On enlève cette croûte jusqu'à ce que le centre du tas n'offre plus qu'une faible surface à l'air, et alors on l'*entoure* avec de la terre déjà lessivée ou bien on le défait complètement pour le construire à nouveau.

Dans plusieurs cantons de la *Suisse*, on prépare le salpêtre dans les écuries, qui en général sont placées sur le versant des montagnes. Sous l'écurie, on creuse une fosse de 60 cm. à 1 m. de profondeur; on remplit cette fosse avec une terre poreuse renfermant la quantité de chaux nécessaire, et on la tasse fortement. Cette terre absorbe l'urine des animaux. Au bout de deux ou trois ans, les salpêtriers ôtent les planches des écuries, ils enlèvent de la fosse la terre nitreuse et la lessivent avec de l'eau. — Ces procédés n'ont plus actuellement qu'une importance locale.

Préparation du salpêtre avec l'azotate de sodium. — Le salpêtre de potassium est préparé maintenant avec l'*azotate de sodium du Chili*. On décompose généralement l'azotate de sodium par le *chlorure de potassium* :



parce que la décomposition des deux sels est rapide et complète; le sel marin formé peut être facilement débarrassé de tout le salpêtre qui y adhère, et l'élimination du chlorure de sodium qui altère la pureté du salpêtre est simple et complète.

Dans une chaudière en fonte d'environ 40 hectolitres de capacité, on dissout des quantités équivalentes de salpêtre du Pérou et de chlorure de potassium, quantités calculées exactement d'après la richesse centésimale actuelle de chacune des deux substances. On dissout d'abord le chlorure de potassium seul, en chauffant jusqu'à ce que la dissolution (chaude) marque 1,20 à 1,21; ensuite, on ajoute le salpêtre de

sodium et l'on chauffe, jusqu'à ce que le liquide ait une densité de 1,50; le chlorure de sodium qui se sépare pendant ce temps est enlevé avec un râble à mesure qu'il se forme et on le laisse égoutter sur un plan incliné, de manière à ce que l'eau-mère retombe dans la chaudière. On le lave encore jusqu'à ce qu'il contienne tout au plus $1/2$ pour 100 de salpêtre, et l'on fait aussi couler les eaux de lavage dans la chaudière. Lorsque la lessive contenue dans celle-ci a acquis la densité de 1,50, on l'abandonne au repos pendant quelques instants; pendant ce temps, le sel qui se précipite entraîne avec lui toutes les impuretés, et l'on fait alors écouler la lessive claire dans les cristallisoirs. Ces derniers sont tout à fait plats, de telle sorte qu'au bout de vingt-quatre heures seulement la cristallisation est complète; lorsque par hasard on vient à agiter, les cristaux se précipitent aussi fins que le sulfate de magnésium. On décante l'eau-mère et on laisse égoutter complètement les cristaux, ensuite on arrose ceux-ci avec une quantité d'eau assez grande pour les couvrir, et l'on abandonne le tout pendant sept à huit heures; on décante de nouveau et on laisse les cristaux égoutter pendant la nuit; le lendemain, on répète la même opération encore une fois. Naturellement, on peut, si c'est nécessaire, faire un plus grand nombre de lavages; mais généralement on arrive à un degré suffisant de pureté après le deuxième. La première eau-mère, ainsi que toutes les eaux de lavage, retournent dans la chaudière où la dissolution a été faite. Du perchlorate passe facilement du salpêtre de sodium dans le salpêtre de potassium.

Usages. — Le salpêtre de potassium est surtout employé pour la fabrication de la poudre à tirer (poudres de guerre, de chasse, de mine). Le flux noir, obtenu en chauffant un mélange d'une partie de salpêtre et de deux parties de bitartrate de potassium, était autrefois employé lorsque des métaux devaient être refondus.

AZOTITES ALCALINS

Azotite de sodium. — L'azotite ou nitrite de sodium, NaAzO^2 , est préparé par fusion de salpêtre avec du plomb : $\text{NaAzO}^3 + \text{Pb} = \text{PbO} + \text{NaAzO}^2$. Le salpêtre est chauffé jusqu'à fusion dans une chaudière. Dès qu'il est suffisamment chaud, on y introduit le plomb avec précaution par petites portions de 5 à 10 kg., en ayant soin de ne procéder à une nouvelle addition que lorsque, ayant agité sans interruption, le plomb ajouté en dernier lieu est transformé en oxyde. Si, en effet, une trop grande quantité de plomb fondu se rassemble dans la masse en fusion, la réaction, lorsqu'il vient à se produire une légère élévation de température, devient tellement intense qu'il est difficile d'éviter la fusion de la chaudière elle-même. En travail normal (450 à 500°), on parvient à transformer 70 à 90 p. 100 du salpêtre en azotite. Il reste toujours quelques unités pour 100 de salpêtre non décomposé; de même il se forme toujours de petites quantités d'une combinaison de bioxyde de plomb et de soude caustique, et d'autant plus que la température était plus élevée. On peut effectuer par jour et par chaudière trois fusions, par conséquent transformer en azotite, avec une installation de quatre chaudières, 1 200 kg. de salpêtre.

La transformation étant achevée, on laisse couler la masse fondue dans de l'eau froide. La solution contient alors de l'azotite de sodium, du salpêtre non décomposé, de la soude caustique, qui retient de l'oxyde de plomb en dissolution, ainsi que les impuretés solubles du salpêtre du Chili, c'est-à-dire du chlorure de sodium, etc. La

partie insoluble se compose d'oxyde de plomb, d'un peu de plomb, qui a échappé à l'oxydation, et d'un peu de peroxyde de plomb. La solution est d'abord complètement neutralisée avec de l'acide azotique étendu à 6 ou 8° Baumé (ou avec de l'acide sulfurique dilué ou une solution d'azotate de plomb); le plomb maintenu en solution est ainsi en majeure partie précipité. La solution neutralisée est séparée de la partie insoluble et évaporée jusqu'à 42 à 45° Baumé (mesurés chaud) dans des chaudières en fer munies d'un serpentín de vapeur. Elle est ensuite abandonnée à cristallisation dans des cuvettes en fer; les cristaux sont redissous, s'ils ne sont pas encore suffisamment purs, ou bien essorés, lavés, séchés et emballés. Les eaux-mères évaporées et soumises à une nouvelle cristallisation donnent une deuxième, une troisième et une quatrième cristallisation de faible teneur, qui doivent être redissoutes dans des lessives plus pures et recristallisées. L'eau-mère qui reste en dernier lieu est finalement évaporée à siccité et le résidu est ajouté, au lieu de salpêtre frais, lors de la préparation de la masse fondue.

BALZER (1877) recommande, pour la *préparation des azotites alcalins*, de fondre dans une chaudière en fonte à parois épaisses 500 kg. de salpêtre de sodium et 500 kg. de soude caustique. Dans la masse fondue, on introduit en agitant 225 kg. de *fonte* finement pulvérisée et on continue de chauffer pendant cinq à six heures en agitant continuellement.

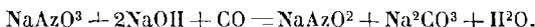
D'après l'indication des FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES DE LÉOPOLDSHALL (1898), on dissout dans une petite quantité d'eau, de façon à obtenir un liquide concentré, environ 10 parties d'azotate de sodium (ou de potassium) et 11,5 parties de soude caustique (ou de potasse) à 90 p. 100; à la solution on ajoute, en agitant continuellement, 2,25 parties de *pyrite* en poudre, puis on évapore jusqu'à complète élimination de l'eau et fusion commençante.

D'après ELSBACH et POLLINI (1898), la *blende* (zinc sulfuré), introduite peu à peu dans un mélange fondu de salpêtre (34 parties) et de soude caustique (8 parties), réduit le salpêtre quantitativement en azotite de sodium, pendant qu'elle-même se transforme en oxyde de zinc.

Les Fabriques de produits chimiques GRÜNAU, LANDSHOFF et MEYER (1898) chauffent 1 850 kg. de salpêtre de sodium mélangés avec 2 500 kg. environ de *protoxyde de fer*. A une température suffisamment haute, le mélange prend une coloration brune et il se produit une réaction dans le sens de l'équation suivante :



D'après GOLDSCHMIDT (1895), les azotates sont fondus avec des *formiates* ou bien on fait agir à chaud sur l'azotate à transformer en azotite les matières (oxyde de carbone et bases) nécessaires pour la préparation des formiates, et l'on obtient alors sans difficultés un très grand rendement en azotite, à peu près d'après l'équation suivante :



PAUL (1896) propose de fondre l'azotate avec du soufre, JACOBSEN (1896) avec des carbures métalliques, KNOP (1897) avec du coke; THIBAUT (1898) veut y introduire du gaz contenant de l'oxyde de carbone.

Pour *préparer des azotites*, MEHNER (1896) mélange avec du charbon ou du coke

des combinaisons oxygénées des éléments qui, comme le bore, le silicium, le magnésium, le titane, le vanadium, etc., peuvent se combiner à haute température avec l'azote et il expose le mélange à la chaleur du four électrique, en même temps qu'il y fait passer un courant d'azote, d'air ou d'un mélange gazeux convenable renfermant de l'azote. La combinaison oxygénée est alors réduite en bore, silicium, magnésium, etc., et ceux-ci s'unissent avec l'azote pour former l'azotite. Ce dernier est retiré du four en un endroit convenable, au-dessous de la zone des électrodes (?).

L'azotite de sodium est employé en grandes quantités pour la préparation des combinaisons azotiques. Le produit commercial renferme 95 à 98 p. 100 NaAzO_2 .

ACIDE AZOTIQUE

Préparation de l'acide azotique. — L'acide azotique est obtenu par décomposition du salpêtre de sodium à l'aide de l'acide sulfurique :



[La décomposition de l'azotate était autrefois effectuée dans des marmites ou des cylindres horizontaux en fonte, qui actuellement ne sont que peu employés. Ils ont été remplacés presque partout par des chaudières également en fonte, mais offrant de plus grandes dimensions que les marmites et les cylindres. Ces chaudières (B, fig. 539) ont 1,50 m. de diamètre et 1,50 de profondeur; elles sont établies dans un fourneau en maçonnerie chauffé par le foyer A, dont les gaz et la fumée serpentent autour de la chaudière par les carneaux c. Cette dernière est fermée par un couvercle en grès C, luté avec de l'argile et percé de deux trous, dont l'un, muni d'un bouchon O, sert pour l'introduction de l'acide, tandis que dans l'autre est placé le tube en grès D, par lequel se dégagent les vapeurs acides, qui se rendent ensuite dans l'appareil condensateur. Le tube E, fermé pendant l'opération avec un tampon d'argile, sert pour retirer le résidu (bisulfate de sodium). On charge dans la chaudière, avant d'y adapter le couvercle, 250 kg. d'azotate de sodium et par O on y verse ensuite 340 kg. d'acide sulfurique à 60° B. ou 500 kg. à 51° B. La distillation dure huit heures.

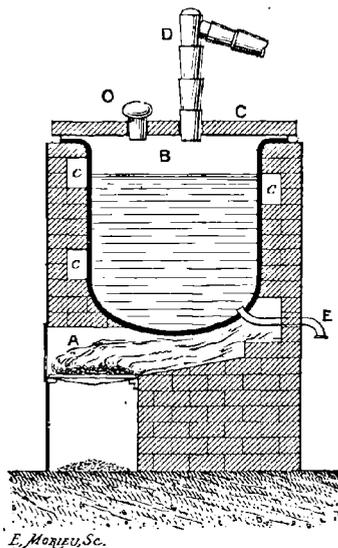


Fig. 539. — Appareil pour la préparation de l'acide azotique.

L'appareil à condensation se compose d'un certain nombre de bonbonnes disposées en cascades et où les gaz circulent de bas en haut. Les vapeurs nitreuses qui se dégagent de l'appareil A (fig. 540) passent successivement, par le tuyau B, dans les bonbonnes D, D¹... D⁷, D⁸ et enfin dans la tour en poterie C, remplie de coke ou de morceaux de silex, sur lesquels tombe continuellement de l'eau sous forme de pluie. Cette tour étant traversée par un

faisant passer un courant d'air ou d'autres gaz dans l'acide condensé dans le vase collecteur, l'obtention du produit pur est possible, même aux températures inférieures à 80°, et le travail est ainsi beaucoup simplifié.

Procédé Guttman et Rohrmann. — La préparation de l'acide azotique est effectuée de la manière suivante par GUTTMANN et ROHRMANN (1892 et 1894) : les vapeurs de l'acide azotique produit de la manière ordinaire dans le vase à distillation A (fig. 541) sont conduites par le tube B dans un appareil condensateur C, qui peut se composer d'un tube incliné *a* et des tubes *b* verticaux débouchant dans le tube *a*. Ce dernier est partagé par des cloisons transversales *c* en un grand nombre de chambres. Dans chacune de celles-ci conduisent deux des tubes *b*, tandis que du côté inférieur du tube *a* deux chambres voisines sont mises en communication au moyen de tubes coudés *d*. Les extrémités supérieures de deux tubes adjacents *b*, appartenant à deux chambres différentes, communiquent entre elles au moyen de tubes recourbés *e*, à l'exception des tubes d'entrée et de sortie qui se trouvent aux extrémités du système. Les gaz sont conduits d'une chambre dans la suivante par les tubes *b*, dans lesquels il se produit en même

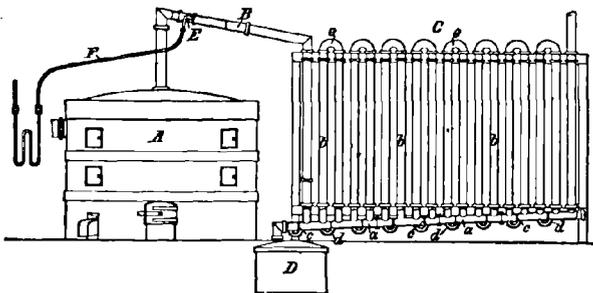


Fig. 541. — Appareil de Guttman et Rohrmann pour la préparation de l'acide azotique.

temps une condensation. Le liquide condensé se rassemble dans les chambres, et de l'une il passe dans l'autre par les tubes *d* et s'écoule finalement dans le vase collecteur D. Comme les tubes *d* sont remplis du liquide condensé, les gaz ne peuvent pas passer directement par le tube *a*, ils doivent traverser les tubes *b*. Avant que les gaz produits dans la cornue A se condensent dans l'appareil C, on leur envoie un courant d'air, et dans ce but on peut se servir d'une soufflerie consistant en un corps creux E, qui est intercalé dans le tube B. Par le corps creux de l'air est soufflé dans le tube B, l'acide gazeux est donc ainsi mélangé avec de l'air aussitôt après sa formation ; afin que dans l'intérieur de la chaudière A les gaz soient toujours en contact avec de l'air, celle-ci porte une ouverture par laquelle de l'air froid est continuellement réaspiré à mesure que la soufflerie aspire de l'air de la chaudière. Par cette insufflation d'air, on parvient aussi, au moyen du courant d'air, à expulser les combinaisons halogénées des condensateurs et à les faire passer dans un récipient qui est disposé derrière l'appareil à condensation pour recueillir les dernières traces de gaz. L'air pénétrant dans la soufflerie peut être froid, il vaut mieux cependant qu'il soit chauffé, ce que l'on peut faire en chauffant le serpentier E qui l'amène.

Préparation de l'acide azotique concentré pur d'après Valentin. — VALENTINER (1892) recommande, pour la préparation de l'acide azotique concentré pur, le dispositif représenté par la figure 542, qui permet d'effectuer dans le vide la décomposition du salpêtre desséché au moyen d'acide sulfurique à 66° Baumé. La décom-

position a lieu dans la cornue A ; celle-ci communique avec le réfrigérant B, qui est lui-même en communication par l'extrémité inférieure de son serpentin avec le récipient C, et les différents joints permettant ces communications sont absolument hermétiques. Le récipient est muni latéralement du tube D, qui conduit dans un flacon de WOLF, F. Sur ce tube se trouve un robinet à trois voies. Ce flacon de WOLF est en communication avec une pompe à air G. Sur le tube D se trouve, devant le robinet à trois voies, un manomètre H. Lorsqu'à l'aide de la pompe G on

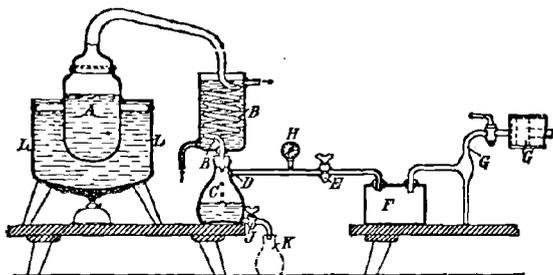


Fig. 542. — Appareil de Valentiner pour la préparation de l'acide azotique pur concentré.

a éliminé tout l'air de l'appareil, la décomposition du salpêtre commence, et l'acide distille dans le récipient. On favorise la réaction en chauffant la cornue A dans le bain-marie L. L'acide azotique ainsi obtenu, qui par le robinet J est écoulé dans le vase K où il doit être expédié, est limpide comme de l'eau et exempt d'acide hypoazotique,

d'acide azoteux, de chlore et d'eau, il répand à l'air des vapeurs blanches, et offre un poids spécifique de 1,53 à 15°. — Le procédé serait aussi très convenable pour le traitement d'acide ayant servi dans des opérations chimiques.

D'après FRANKE (1896 et 1897), le procédé de VALENTINER convient spécialement pour la préparation d'un acide à haut degré, limpide et exempt d'autres acides de l'azote, comme celui qu'on exige dans les fabriques d'explosifs. Avec une charge de 1000 kg. de salpêtre à 96 p. 100 Na^2AzO^3 et 2,5 p. 100 d'eau, on obtiendrait théoriquement, avec 1000 kg. d'acide sulfurique à 94 p. 100 de monhydrate, 796,5 kg. d'acide azotique à 47°,3 Baumé (89,3 p. 100 HAzO^3), et une charge de 1000 kgr. de salpêtre à 90 p. 100, dont l'eau a été préalablement éliminée par dessiccation, donnerait 771,5 kg. d'acide azotique à 47°9 Baumé (92,2 p. 100 HAzO^3). Dans la pratique, on peut, avec une bonne condensation, obtenir un rendement se rapprochant beaucoup de ces chiffres, mais il ne faut pas oublier qu'il se forme pendant l'opération une écume très gênante et qu'il se produit une grande quantité de Az^2O^4 , ce dernier provenant de ce que l'acide sulfurique concentré ne peut pas pénétrer immédiatement toute la masse du salpêtre, et qu'il n'est pas immédiatement combiné au sodium et que, par conséquent, à la haute température de la réaction il décompose partiellement l'acide azotique déjà formé. On peut éviter ces deux inconvénients en employant un grand excès d'acide sulfurique, mais alors la teneur en monhydrate de l'acide azotique est un peu abaissée; en outre, la formation de l'écume est ainsi généralement empêchée par l'introduction d'acide azotique liquide dans la cornue.

Procédé Dieterle et Rohrmann. — Pour préparer de l'acide azotique exempt d'halogènes et de corps nitreux, d'après DIETERLE et ROHRMANN (1896), on fait passer pendant la distillation un courant d'air à travers le contenu de l'appareil. Les réfrigérants en argile employés se distinguent des autres serpentins connus en ce qu'un tube *b* (fig. 543), placé sur le côté ou dans le milieu du serpentin, communique, au moyen de petits tubes *a*, avec chacune des circonvolutions de ce dernier et se

termine dans un réservoir muni d'un robinet à siphon. Grâce à cette disposition, l'air soufflé directement par le tube B, dans le mélange de salpêtre et d'acide sulfurique contenu dans la cornue A, entraîne avec lui les gaz étrangers, il pénètre ensuite par le tube *d* dans le réfrigérant, puis il entre par les petits tubes *a* dans le tube *b* et est ainsi éliminé rapidement et complètement des tubes formant le réfrigérant, afin que la condensation de l'acide azotique puisse s'accomplir tout d'abord sans obstacle, ce qui a lieu dans toutes les circonvolutions supérieures de l'appareil; celles-ci sont exclues de la communication avec *b* par l'intermédiaire des petits tubes. De

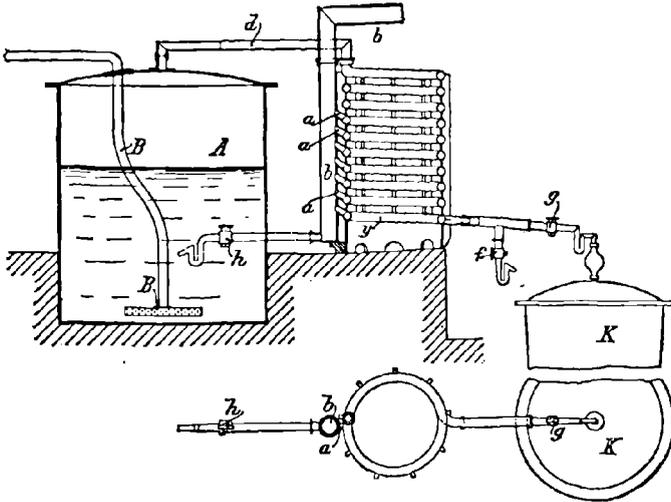


Fig. 543. — Appareil de Dieterle et Rohrmann pour la préparation de l'acide azotique.

cette façon, on arrive à retirer des réfrigérants un acide azotique exempt d'halogènes et de produits nitreux, état dans lequel il arrive au récipient.

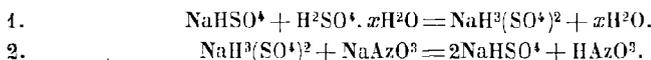
Comme l'acide azotique extrêmement concentré possède, même à la température ordinaire, une tension assez grande, on ne peut pas empêcher que dès que l'on commence à introduire de l'air dans le contenu de la cornue A, il soit entraîné dans le réfrigérant, bien avant la décoloration et le blanchiment complets, de petites quantités d'acide azotique, qui sont encore légèrement colorées, et donnent un peu la réaction du chlore. Pour recueillir ce premier produit à part, on adapte entre le réfrigérant et le récipient un tube muni de robinets à siphon *f* et *g*. Par le robinet *f* on écoule le premier acide condensé, puis on ferme *f* et l'on ouvre *g*, après quoi commence la distillation proprement dite. Le premier produit recueilli rentre dans l'opération suivante et est à cet effet versé dans la cornue A.

D'après SKOGLUND (1899), on obtient de l'acide azotique pur en produisant la condensation par degrés, les vapeurs étant dirigées dans une tour. On fait tomber sous forme de pluie le produit condensé sur la masse inattaquable aux acides, rempissant la tour à l'encontre des vapeurs arrivant par en bas, et l'on obtient ainsi dans la tour une température suffisante pour la volatilisation des impuretés. L'UNION DES FABRIQUES DE PRODUITS CHIMIQUES avait déjà proposé un procédé analogue en 1896.

Préparation d'acide azotique concentré sans emploi d'acide sulfurique con-

centré. — D'après les indications de la RHENANIA (1899), le bisulfate de sodium fondu dans les cornues en fonte dans le procédé ordinaire est, aussitôt que la distillation de l'acide azotique est achevée, mélangé avec la quantité d'acide sulfurique à 60° B. calculée pour la formation de $\text{NaHSO}^4, \text{H}^2\text{SO}^4$; par l'action de la haute température de la masse fondue (250° environ), entretenue par le dégagement de chaleur pendant la formation de $\text{NaH}^3(\text{SO}^4)^2$, la majeure partie de l'eau contenue dans l'acide sulfurique est vaporisée et le reste est expulsé par un chauffage ultérieur, pour lequel on est encore obligé d'élever la température à 250-260°. Dès que cette température est atteinte et qu'il ne se dégage plus de vapeurs aqueuses, on interrompt le chauffage, et l'on ajoute la quantité de salpêtre nécessaire pour reformer NaHSO^4 . Il est convenable que cela ait lieu d'une manière continue par voie mécanique, en brassant la masse qui s'épaissit de plus en plus à mesure que la température s'élève. Il distille en un courant uniforme un acide azotique coloré en jaune pâle, avec une teneur moyenne de 95 p. 100 HAzO^3 . La distillation est produite par le polysulfate chaud, sans apport de chaleur extérieure à mesure de l'addition du salpêtre, et elle a lieu immédiatement et complètement; le feu n'est entretenu que pour maintenir liquide la masse fondue. Vers la fin de l'addition du salpêtre, lorsque presque tout le polysulfate est transformé en bisulfate, on chauffe de nouveau plus fortement, jusqu'à ce que tout l'acide azotique ait été expulsé et que la masse fondue ait atteint la température initiale de 250°.

On mélange alors le contenu de la cornue, qui maintenant renferme le double de bisulfate, avec la quantité correspondante d'acide sulfurique à 60°. Après la déshydratation du mélange de bisulfate et d'acide sulfurique, on retire la moitié du polysulfate formé, $\text{NaH}^3(\text{SO}^4)^2$, et on l'emploie à d'autres usages comme succédané de l'acide sulfurique à 66°, tandis qu'avec la moitié restée dans la cornue on procède comme auparavant à la préparation d'acide azotique. Les réactions qui se passent dans cette méthode de préparation sont les suivantes :



PRENTICE (1895) propose d'introduire d'une manière continue dans l'appareil distillatoire de l'azotate de sodium mélangé avec de l'acide sulfurique.

DARLING (1895) veut décomposer *par électrolyse* l'azotate de sodium fondu en acide azotique et sodium (?).

La *préparation de l'acide azotique* avec l'oxygène et l'azote peut être effectuée, d'après SIEMENS et HALSKE (1896), au moyen de la décharge électrique silencieuse ou effluve. On obtiendrait un bon résultat pratique en mélangeant l'air ou le mélange d'oxygène et d'azote avec du gaz ammoniac et exposant ce mélange à l'action de l'effluve électrique; il se précipite alors de l'azotate d'ammoniaque solide sur les parois de l'appareil, et en quantité beaucoup plus grande que dans les expériences déjà connues. Il est important que l'air aussi bien que le gaz ammoniac soient deséchés. On peut de cette manière, si le mélange est fait dans des proportions convenables, transformer tout le gaz ammoniac en azotate d'ammonium.

Procédé Rohrmann. — Pour préparer l'acide azotique par oxydation et condensation des oxydes inférieurs de l'azote, ROHRMANN emploie une colonne en terre cuite, dont la partie inférieure A (fig. 544) contient un vase cylindrique *a* perforé et

renversé. En C se trouve un tuyau d'écoulement, et de l'autre côté l'ajutage D, qui reçoit la conduite E, par laquelle sont introduits les oxydes de l'azote dégagés d'une manière quelconque. La conduite E est pourvue de l'ajutage F, par lequel pénètre un tube G qui, à son extrémité extérieure, reçoit l'injecteur H, destiné à introduire de la vapeur et de l'air. Au-dessus de A sont superposés les tronçons de colonne R. Ceux-ci sont pourvus dans leur fond d'une grande ouverture J, avec un collet sur le bord inférieur. Ces ouvertures sont recouvertes par le cylindre renversé S, dont les parois latérales sont perforées comme un crible. Dans les conduites en terre cuite intercalées entre les différents tronçons se trouve une lanterne avec disque de verre. La grandeur des orifices d'entrée de l'air poussé par l'injecteur peut être réglée à volonté. — C'est naturellement dans leur passage à travers cette colonne que les oxydes inférieurs de l'azote sont transformés en acide azotique. Cette transformation est favorisée par le mélange complet des oxydes avec de la vapeur d'eau et de l'air, qui se produit grâce à la manière dont la colonne est disposée.

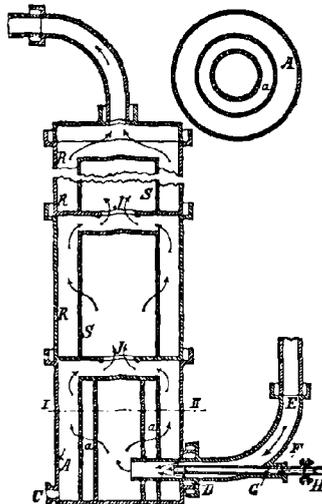


Fig. 544. — Appareil de Rohrmann pour la préparation de l'acide azotique par oxydation.

Acide azotique fumant. — Si, dans la préparation de l'acide azotique, on emploie 1 molécule d'acide sulfurique pour 2 molécules de nitrate de sodium, on obtient comme produit un liquide jaune rouge, consistant en une solution saturée d'acide hypoazotique dans l'acide azotique blanc fumant. Ce liquide porte le nom d'*acide azotique rouge fumant*.

Lorsqu'on prend pour 1 molécule d'acide sulfurique 2 molécules d'azotate de sodium, il distille de l'acide azotique (presque incolore) à une température d'environ 130 à 135°. Quand l'acide cesse de passer, on trouve dans la cornue du bisulfate de sodium et la moitié de l'azotate de sodium non décomposée :



Si maintenant on chauffe le résidu à une plus haute température, il se produit du sulfate de sodium neutre et de l'acide azotique, mais ce dernier est immédiatement décomposé en acide hypoazotique, oxygène et eau :



Les vapeurs rouges de l'acide hypoazotique se condensent dans l'acide azotique distillé précédemment et le transforment en acide azotique rouge fumant.

On peut donc préparer cet acide en mélangeant du bisulfate de sodium et de l'azotate de sodium dans les proportions indiquées et recueillant les vapeurs d'acide hypoazotique qui se dégagent dans de l'acide azotique.

L'acide azotique fumant est coloré en rouge jaune; il dégage au contact de l'air des vapeurs brun rouge; il a un poids spécifique de 1,552 et se solidifie à -49° en une masse brun rouge. Il est employé comme oxydant particulièrement énergique.

Pour obtenir de l'acide azotique *fumant*, on peut aussi se servir de la méthode employée pour la préparation de l'acide azotique ordinaire, en ayant soin d'ajouter au mélange un corps qui exerce sur ce dernier une action décomposante. Dans ce but, on employait autrefois le soufre, maintenant on se sert de l'amidon. D'après l'indication de BRUNNER, on arrose avec 100 parties d'acide sulfurique d'une densité de 1,85 un mélange de 100 parties de salpêtre et 3 parties 1/2 d'amidon. Ordinairement la distillation commence sans que l'on soit obligé de chauffer et on la termine en chauffant légèrement. 100 parties de nitrate de potassium fournissent de cette façon environ 60 parties d'acide azotique fumant, fortement coloré en rouge. On fera bien de ne remplir la cornue que jusqu'au tiers.

Il ne faut pas oublier que l'acide azotique fumant, même l'acide à 30° B., mis en contact avec des matières d'emballage sèches, peut produire l'inflammation de celles-ci. Les *vapeurs d'acide hypoazotique* qui se dégagent dans les incendies de magasins contenant de l'acide azotique sont extrêmement vénéneuses. L'acide azotique ne doit donc pas être entreposé dans des locaux où il se trouve des matières qui puissent le réduire en acide hypoazotique, comme le bois, la sciure de bois, le poussier de charbon, le charbon, la cendre de charbon ou des métaux. En outre, il ne faut jamais placer les uns à côté des autres un grand nombre de vases remplis d'acide azotique, et il faut faire en sorte que, lorsque des touries viennent à se briser, cet acide ne puisse pas se déverser dans des cavités ni couler sur les autres touries ou au-dessous d'elles; on doit naturellement essayer de rendre incombustibles les emballages employés pour l'acide azotique. La terre à infusoires ou kieselguhr sera probablement trop chère; mais des expériences doivent être faites, afin de voir s'il ne peut pas être remédié à cet inconvénient. Dans tous les cas, il est indispensable de prendre les précautions suivantes : les bouchons des touries à acide azotique devront être soulevés légèrement aussitôt l'arrivée de ces vases à destination, et la paille du panier, avant que les touries soient transportées, devra être arrosée avec de l'eau, de façon à rendre l'emballage humide dans toutes ses parties. Enfin, il faut prescrire aux ouvriers, lorsque, malgré toutes les précautions prises, des touries à acide azotique se brisent ou s'enflamment, de ne jamais s'exposer aux vapeurs rouges, mais de chercher, en se plaçant à une grande distance, à éteindre l'acide avec de l'eau lancée à l'aide d'une pompe ou autrement. Toutes les autres méthodes d'extinction, projection de sable, de terre ou même de sciure de bois, sont sans utilité et doivent être proscrites comme extrêmement nuisibles.

L'acide azotique d'une densité de	1,52	bout à	86°
—	—	1,50	—
—	—	1,45	—
—	—	1,42	—
—	—	1,40	—
—	—	1,35	—
—	—	1,30	—
—	—	1,20	—
—	—	1,15	—

La table suivante indique la *richesse de l'acide azotique, aux différents poids spécifiques à 15°*, d'après LUNGE et REY.

POIDS SPÉCIFIQUE A $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (VIDE)	DEGRÉS BAUMÉ	100 PARTIES EN POIDS CONTIENNENT		1 LITRE CONTIENT KG.	
		Az'O ³	HAzO ³	Az'O ³	HAzO ³
1,010	1,4	1,62	1,90	0,016	0,019
1,020	2,7	3,17	3,70	0,033	0,038
1,030	4,1	4,71	5,50	0,049	0,057
1,040	5,4	6,22	7,26	0,064	0,075
1,050	6,7	7,71	9,99	0,081	0,094
1,060	8,0	8,15	10,68	0,097	0,113
1,070	9,4	10,57	12,33	0,113	0,132
1,080	10,6	11,96	13,95	0,129	0,151
1,090	11,9	13,31	15,53	0,145	0,169
1,100	13,0	14,67	17,11	0,161	0,188
1,110	14,2	16,00	18,67	0,177	0,207
1,120	15,4	17,34	20,23	0,195	0,227
1,130	16,5	18,66	21,77	0,211	0,246
1,140	17,7	19,98	23,31	0,228	0,266
1,150	18,8	21,29	24,84	0,245	0,286
1,160	19,8	22,60	26,36	0,262	0,306
1,170	20,9	23,90	27,88	0,279	0,326
1,180	22,0	25,18	29,38	0,297	0,347
1,190	23,0	26,47	30,88	0,315	0,367
1,200	24,0	27,74	32,36	0,333	0,388
1,210	25,0	28,99	33,82	0,351	0,409
1,220	26,0	30,24	35,28	0,369	0,430
1,230	26,9	31,53	36,78	0,387	0,452
1,240	27,9	32,82	38,29	0,407	0,475
1,250	28,8	34,13	39,82	0,427	0,498
1,260	29,7	35,44	41,34	0,447	0,521
1,270	30,6	36,75	42,87	0,467	0,544
1,280	31,5	38,07	44,41	0,487	0,568
1,290	32,4	39,39	45,95	0,508	0,593
1,300	33,3	40,71	47,49	0,529	0,617
1,310	34,2	42,06	49,07	0,551	0,643
1,320	35,0	43,47	50,71	0,573	0,669
1,330	35,8	44,89	52,37	0,597	0,697
1,340	36,6	46,35	54,07	0,621	0,725
1,350	37,4	47,82	55,79	0,645	0,753
1,360	38,2	49,35	57,57	0,671	0,783
1,370	39,0	50,91	59,39	0,698	0,814
1,380	39,8	52,52	61,27	0,725	0,846
1,390	40,5	54,20	63,23	0,753	0,879
1,400	41,2	55,97	65,30	0,783	0,914
1,410	42,0	57,86	67,50	0,816	0,952
1,420	42,7	59,83	69,80	0,849	0,991
1,430	43,4	61,86	72,17	0,885	1,032
1,440	44,1	64,01	74,68	0,921	1,075
1,450	44,8	66,24	77,28	0,961	1,121
1,460	45,4	68,56	79,98	1,001	1,168
1,470	46,1	71,06	82,90	1,045	1,219
1,480	46,8	73,76	86,05	1,092	1,274
1,490	47,4	76,80	89,60	1,144	1,335
1,500	48,1	80,65	94,09	1,210	1,411
1,505	48,4	82,63	96,39	1,244	1,451
1,510	48,7	84,09	98,10	1,270	1,481
1,515	49,0	84,92	99,07	1,287	1,501
1,520	49,4	85,44	99,67	1,299	1,515

Usages de l'acide azotique. — L'acide azotique est employé pour la production de *composés nitrés* avec certaines matières organiques (nitrobenzine ou essence de mirbane, nitrotoluène, nitroglycérine, coton-poudre, acide picrique, etc.). L'acide azotique très concentré peut être mis en contact avec le plomb et le fer, sans que ces métaux se dissolvent. Les matières albuminoïdes (peau, laine, soie, corne, plumes) sont colorées en jaune par l'acide azotique concentré, d'où son emploi pour *teindre en jaune* la soie, etc.; mais l'action prolongée de l'acide azotique sur les substances précédentes produit leur décomposition complète. La cellulose, l'amidon, la saccharose, etc., sont décomposés par l'acide azotique avec formation d'acide oxalique. L'amidon, sur lequel on fait agir pendant peu de temps l'acide azotique très étendu, se transforme en dextrine, tandis qu'il est changé en xyloïdine explosive par l'acide azotique concentré. L'acide azotique trouve une application importante dans la fabrication de l'*acide sulfurique*; il est en outre très employé dans le travail des métaux, ainsi par exemple, pour graver l'acier et le cuivre, pour décaper le laiton et le bronze, pour teindre l'or, pour préparer le mordant de fer usité dans la teinture en noir de la soie et désigné sous le nom de *rouille* (à Lyon seulement on emploie chaque jour 10 tonnes environ de ce mordant); on s'en sert également dans l'industrie des couleurs dérivées du goudron de houille, pour la préparation du coton-poudre, du fulminate de mercure, de la nitroglycérine, de sels métalliques, etc.

PRÉPARATIONS EXPLOSIVES 1

Poudre à tirer. — La *poudre à tirer* ordinaire est un mélange granulé de salpêtre (azotate de potassium), de soufre et de charbon.

Les matériaux employés pour la *fabrication de la poudre* doivent être de la plus grande pureté : il ne doit pas y avoir de chlorures ou de perchlorates dans le salpêtre, d'acide sulfureux dans le soufre; aussi n'emploie-t-on jamais la fleur de soufre, mais toujours le soufre en canons. On pense généralement que le charbon le plus convenable pour la préparation de la poudre est celui qui s'enflamme le plus facilement, qui brûle le plus rapidement et qui en outre laisse le moins de cendres. Dans la plus grande partie de l'Allemagne, en France et en Belgique, on carbonise surtout le bois de bourdaine, ainsi que les bois de peuplier, de tilleul, d'aune, de saule et de marronnier d'Inde; en Angleterre, le cornouiller noir et l'aune; en Italie, le chanvre; en Espagne, le chanvre, le lin, la vigne, le saule, le laurier rose et l'if; en Autriche, la bourdaine, le noisetier et l'aune. Lorsque la carbonisation du bois a été effectuée à une température aussi basse que possible, on obtient un charbon brun rougeâtre, désigné sous le nom de *charbon roux*.

1. *Historique.* Jusqu'au moyen âge le salpêtre et la poudre à tirer proprement dite étaient inconnus en Europe. Les Chinois eurent les premiers connaissances du salpêtre vers le milieu du XI^e siècle, RAYMOND LULLE (1235-1315) fait, pour la première fois en Europe, mention du salpêtre; GRÆCUS, de Constantinople, décrit en 1250 le *feu volant*, composé de 6 parties de salpêtre, 2 parties de charbon et 1 partie de soufre. Dans l'Europe occidentale, la poudre à tirer est mentionnée pour la première fois par ROGER BACON (1625) et ALBERT LE GRAND. — BERTHOLD SCHWARZ (exactement : BERTHOLOUS NIGER), alchimiste de Fribourg en Brisgau, n'a pas découvert la poudre, qui est plutôt née graduellement du feu grégeois, mais la première *arme à feu*, à peu près au milieu du XIII^e siècle. Des *fabriques de poudre* existaient à Augsbourg dès l'année 1340, et à Spandau en 1348.

Les éléments qui entrent dans la *composition de la poudre de guerre* sont mélangés dans les proportions suivantes :

	Franco.	Empire d'Allemagne.	Russie.	Angleterre.
Salpêtre.....	74,00	74	75	75
Soufre.....	10,50	10	10	10
Charbon.....	15,50	16	15	15

La préparation mécanique de la poudre à tirer comprend : la pulvérisation des matériaux, leur mélange, la compression de la composition, la granulation de celle-ci, le lissage de la poudre granulée, la dessiccation et l'époussetage.

La *pulvérisation du charbon et du soufre par le procédé des tonnes* (tonne, avec balles de bronze ou gobilles) a été employée pour la première fois pendant la Révolution française, à la fin du siècle dernier, à cause de la grande quantité de poudre dont on avait besoin. — La *pulvérisation au moyen de meules* en fontes qui se meuvent autour d'axes horizontaux, dans une auge cylindrique en fonte établie sur un massif en maçonnerie, est encore très usitée. La *pulvérisation par le procédé des pilons* (appliqué pour la première fois en 1435, à Nuremberg, par HARSCHER) n'est plus actuellement que peu usitée.

Le *mélange* des matériaux pulvérisés s'effectue dans des tonnes en cuir appelées *mélangeoirs*. Dans les fabriques où l'on emploie le procédé des meules ou celui des pilons, le mélange suit immédiatement la pulvérisation. La *compression de la composition* (*galetage*) est maintenant généralement effectuée à l'aide de presses hydrauliques.

La *granulation* ou *grenage* de la galette de poudre est effectuée sur des *cribles* ou, comme cela a lieu généralement, dans des *machines à cylindres*. Depuis la guerre de sécession de l'Amérique du Nord, on se sert pour les gros projectiles de poudres *comprimées*, notamment de la *poudre prismatique*, qui est de la poudre ordinaire comprimée dans des moules hexagonaux.

Pour opérer le *lissage* de la poudre granulée, on introduit celle-ci dans un tambour (*tonne-lissoir*) et on fait tourner lentement ce dernier autour de son axe pendant quelques heures. La *dessiccation* de la poudre ne doit se faire que lentement. Dans quelques fabriques, la poudre, une fois la dessiccation terminée, est encore lissée pendant quelque temps dans le tambour indiqué plus haut. Dans d'autres fabriques, qui sont les plus nombreuses, on néglige le deuxième lissage, et l'on termine la fabrication de la poudre par l'*époussetage*. Cette opération s'exécute dans des sacs de coutil maintenus obliquement et qui, au moyen d'une disposition simple, sont animés d'un mouvement de va-et-vient, qui fait passer la poussière à travers les petits trous du coutil, tandis que la poudre tombe dans une boîte.

Propriétés de la poudre. — La poudre peut absorber au contact de l'air pur plus de 14 pour 100 d'humidité. Lorsqu'elle n'en a pas absorbé plus de 5 pour 100, elle reprend par la dessiccation son activité première; mais lorsqu'elle renferme plus d'humidité, elle perd la propriété de brûler rapidement, et lorsqu'on la dessèche, chaque grain se recouvre d'une couche de salpêtre, ce qui altère l'uniformité du mélange des ingrédients, et par suite l'activité de la poudre. De la poudre de bonne qualité paraissant bien sèche contient encore 2 pour 100 au moins d'humidité. La poudre peut être enflammée par le choc ou par une élévation de température. En ce qui concerne l'inflammabilité de la poudre à tirer sous l'influence d'un choc, on a fait les observations suivantes : l'inflammation a lieu le plus facilement par le choc

du fer sur le fer, du fer sur le laiton, du laiton sur le laiton, moins facilement par le choc du plomb sur le plomb, du plomb sur le bois, et le moins facilement par le choc du cuivre sur le cuivre, ou du cuivre sur le bronze. Lorsque la poudre sèche est élevée rapidement à la température de 270°, elle détone.

Produits de la combustion de la poudre. — BUNSEN et SCHISCHKOFF (1857) ont trouvé une poudre de chasse et une poudre de butte composées de la manière suivante :

Salpêtre.....		78,99	
Soufre.....		9,84	
Charbon.....	} Carboné.....	7,69	
		Hydrogène.....	0,41
		Oxygène.....	3,07
		Cendre.....	Traces.
		<u>100,00</u>	

Le résidu et la fumée renfermaient les substances suivantes :

	Résidu.	Fumée.
Sulfate de potassium.....	56,62	65,29
Carbonate de potassium.....	27,02	23,48
Hyposulfite de potassium.....	7,57	4,90
Sulfure de potassium.....	1,06	—
Hydrate de potasse.....	1,26	1,33
Sulfocyanure de potassium.....	0,86	0,55
Salpêtre.....	5,19	3,48
Charbon.....	0,97	1,86
Carbonate d'ammonium.....	} Traces.	0,11
Soufre.....		—

Les produits gazeux de la combustion offrent la composition suivante pour 100 volumes :

Acide carbonique.....	52,67
Azote.....	41,12
Oxyde de carbone.....	3,88
Hydrogène.....	1,21
— sulfuré.....	0,60
Oxygène.....	0,52

La transformation qu'éprouve la poudre à tirer, lorsqu'elle brûle, peut être représentée par le schéma suivant, d'après les expériences de BUNSEN et SCHISCHKOFF :

1 gramme de poudre	} Salpêtre..... 0,789	} Soufre..... 0,098	} C. 0,076	} Charbon. { H. 0,004	} O. 0,030	} en brûlant :	↑	Résidu, 0,680	↓	Gaz, 0,314	0,094	} K ² SO ⁴	} K ² CO ³	} K ² S ² O ³	} K ² S.....	} KCAzS.....	} KAzO ³	} C.....	} S.....	} (AzH ⁺) ² CO ³ + 2(AzH ⁺ ,HCO ³)..	Gr.	
																					0,422	
																					0,126	
																					0,032	
	0,021																					
	0,003																					
	0,037																					
	0,007																					
	0,001																					
	0,028																					
	Gr.	Cm ³ .																				
	0,099 =	79,40																				
	0,201 =	101,71																				
	0,009 =	7,49																				
	0,0002 =	2,34																				
	0,0018 =	1,16																				
	0,0014 =	1,00																				
		<u>193,10</u>																				

Cependant, sous des pressions différentes, il se forme des produits de combustion différents, comme l'ont montré les expériences de CRAIG, de LINCK (1859), de KAROLYI (1863), de N. FEDOROW (1869), de NOBEL et ABEL (1874 à 1879) et de BERTHELOT (1871).

D'après les expériences de DEBUS (1882), la composition moyenne de la *poudre* de Waltham-Abbey peut être représentée ainsi : $16 \text{ KAzO}^3 + 21,18 \text{ C} + 6,63 \text{ S}$; une poudre ainsi composée brûle dans l'appareil de NOBEL-ABEL (cylindre en acier hermétiquement clos) d'après l'équation (2) :

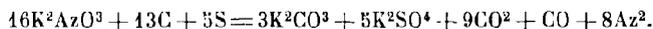


Le reste du soufre, 1,63 atome, se combine partie avec l'hydrogène du charbon, partie avec le fer de l'appareil. Les poudres de chasse et de guerre usitées renferment pour 16 molécules de salpêtre 13 à 22 atomes de carbone et 6 à 8,4 atomes de soufre. Une poudre composée de salpêtre, de carbone pur et de soufre fournit comme produits de combustion, après transformation complète, du carbonate de potassium, du sulfate de potassium, du bisulfure de potassium, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'azote. Une augmentation de la pression pendant la combustion semble diminuer la quantité de l'oxyde de carbone et augmenter la quantité du carbonate de potassium, du bisulfure de potassium et de l'acide carbonique, mais diminuer celle du sulfate de potassium. Ces variations dans les produits de la combustion sont cependant peu importantes. Une diminution 0,5 mol. CO correspond à une diminution de 0,143 mol. K^2SO^4 et à une augmentation de 0,071 mol. K^2CO^3 , de 0,071 mol. K^2S^2 et de 0,428 mol. CO^2 .

La *combustion de la poudre* comprend deux phases successives : *a.* une phase d'oxydation, pendant laquelle se forment le sulfate de potassium, le carbonate de potassium, l'acide carbonique et l'azote, peut-être aussi une partie de l'oxyde de carbone, mais pas le sulfure de potassium; *b.* une phase de réduction pendant laquelle le carbone resté libre agit sur le sulfate de potassium formé au commencement de la combustion et le soufre libre exerce une action décomposante sur le carbonate de potassium. Le bisulfure de potassium se forme pendant cette deuxième phase de la combustion. La première phase de la combustion, l'explosion proprement dite de la poudre, se produit avec des poudres de composition très différente, d'après l'équation (3) :



mais comme il est probable qu'il se forme en même temps de l'oxyde de carbone cette phase sera représentée plus exactement par l'équation (4) :

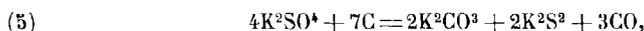


Les éléments de la poudre et les produits de la combustion présentent à peu près les mêmes rapports dans l'équation 3 que dans l'équation 4. L'équation 3 représente par conséquent la répartition la plus simple possible de l'oxygène du salpêtre décomposé sur les produits de la combustion. Comme maintenant les proportions moléculaires de ces derniers dans l'équation 4 se rapprochent beaucoup de celles de l'équation 3, il en résulte que le rapport entre l'oxygène du carbonate de potassium et celui des autres produits de la combustion dans l'équation 4 correspond à peu près au rapport le plus simple possible. Si la combustion a lieu d'après l'équation 4, par

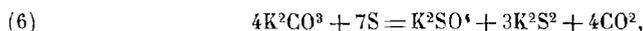
conséquent sans formation de sulfure de potassium, la quantité de chaleur développée est la plus grande que puisse produire un mélange de salpêtre, de carbone et de soufre, à la condition que les chaleurs de formation de l'acide carbonique, du sulfate et du carbonate de potassium soient entre elles dans le rapport le plus simple possible. Le rapport des chaleurs de formation est :

$$3K^2CO^3 : 5K^2SO^4 : 9CO^2 = 1 : 2,05 : 1,4.$$

Ce mode de développement de la chaleur et de répartition de l'oxygène est peut-être la cause de la grande combustibilité du mélange : $16KzO^3 + 13C + 5S$ et fait alors que les éléments de poudres de composition très différente brûlent dans la première phase ce mélange d'après l'équation 4. Mais les poudres en usage contiennent plus de carbone et de soufre que l'exige l'équation 4. Cet excès de carbone et de soufre reste comme résidu à la fin de la première phase de la combustion. Le carbone agit maintenant sur le sulfate de potassium, d'après l'équation :

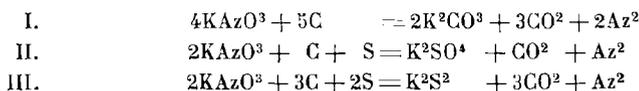


le soufre sur le carbonate de potassium d'après l'équation :



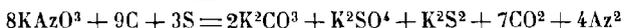
et les deux réactions réunies forment la seconde phase de la combustion de la poudre. Ces réactions sont endothermiques, la chaleur n'est pas dégagée, mais consommée, elles ne sont pas de nature explosive, elles se produisent avec une lenteur relative, de sorte que dans la pratique elles arrivent rarement à leur terme. Parmi tous les mélanges possibles qui renferment 16 molécules de salpêtre et peuvent brûler en donnant $K^2CO^3, K^2SO^4, K^2S^2, CO^2$ et Az^2 ou seulement trois ou quatre de ces produits, le mélange de : $16KzO^3 + 8C + 8S$ dégage la plus grande quantité de chaleur et la plus petite quantité de gaz, tandis qu'un mélange de $16KzO^3 + 24C + 16S$ dégage la plus grande quantité de gaz et la plus petite quantité de chaleur.

DEBUS (1891) indique en outre les réactions suivantes :



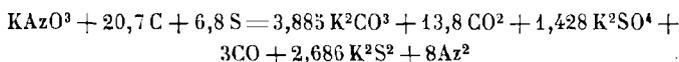
Si l'on désigne $4KzO^3 + 5C$ par P, $2KzO^3 + C + S$ par Q et $2KzO^3 + 3C + 2S$ par R, toutes les sortes possibles de poudre à tirer de composition rationnelle, peuvent être considérées comme des mélanges en proportions différentes des compositions P, Q et R. Les propriétés de la poudre à tirer dérivent des propriétés des compositions P, Q et R qui y sont admises. La poudre brûle donc comme celle des compositions P, Q et R qui y est admise. P fournit la plus grande énergie, Q la plus grande chaleur, et R la plus grande quantité de gaz, les poids brûlés étant les mêmes. La composition P brûle d'après l'équation I, la composition Q d'après l'équation II. La combustion de la composition R comprend plusieurs réactions, dont le résultat final est représenté par l'équation III. La poudre du Bouchet peut être prise comme exemple. Sa composition peut être exprimée par le symbole $P + Q + R$,

si l'on admet dans le charbon 75 p. 100 de carbone. La combustion de cette poudre s'explique alors de la manière suivante :



Il y a des poudres qui ne contiennent qu'une ou deux des compositions dont il vient d'être question. La poudre de mine employée en France ne renferme que la composition R, la poudre de Westphalie brune renferme 2P + Q. — L'explosion proprement dite de la poudre consiste dans la combustion des compositions P et Q. Pendant la combustion de la composition R, du sulfate de potassium est réduit par du carbone. Cette réaction exige un apport de chaleur extérieure et est relativement lente.

Une poudre :

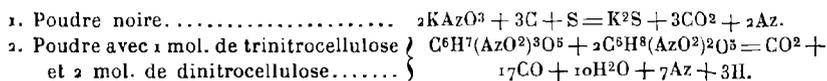


donne d'après cela 24,8 mol. de gaz pour 2082 gr. de poudre, par conséquent pour 1 gr. = 266,7 cm³. — On obtient les quantités de chaleur pour chaque produit de combustion en multipliant le coefficient correspondant à ces produits dans l'équation précédente par la chaleur de formation :

3,885 (K ² CO ³) donnent.....	3,885 × 279 530 =	1,085 974 calories
1,428 (K ² SO ⁴) —	1,428 × 344 640 =	492 146 —
2,686 (K ² S ²) —	2,686 × 108 000 =	290 088 —
13,810 (CO ²) —	13,810 × 97 000 =	1,339 569 —
3,000 (CO) —	3,000 × 29 000 =	87 000 —
		3 294 777 calories
Moins la chaleur de formation de 16 mol. de salpêtre.	1 911 680	—
		1 383 097 calories

Cette quantité de chaleur est fournie par 2082 kg. de poudre. Par conséquent, 1 kg. donne 1 383 097 : 2082 = 664,3 cal. — 1 gr. de poudre dont la composition est exprimée par le symbole 16KAzO³ + 6,81S fournit donc 296,7 cm³ de gaz et 664,3 cal.; le produit de ces deux nombres : 266,7 × 664,3 = 177 169 donne, d'après BERTHELOT, la mesure du rendement relatif. Avec le nombre obtenu, on peut facilement trouver les quantités relatives de gaz et de chaleur pour un poids déterminé de poudre. Les teneurs en salpêtre et en soufre restant constantes, le rendement croît avec le carbone, et avec des teneurs constantes en salpêtre et en carbone, il diminue, si la quantité du soufre devient plus grande.

WUICH (1891) a calculé la *température de combustion* de la *poudre noire* par rapport à celle de la *nitrocellulose* :



3. Poudre avec 1 mol. de trinitrocellulose } $2C^6H^7(AzO^2)^3O^5 + 2C^6H^8(AzO^2)^2O^5 = CO^2 +$
 et 1 mol. de dinitrocellulose..... } $23CO + 15H^2O + 10Az.$
4. Poudre avec 2 mol. de trinitrocellulose } $2C^6H^7(AzO^2)^3O^3 + C^6H^8(AzO^2)^2O^5 = CO^2 +$
 et 1 mol. de dinitrocellulose..... } $16CO + 11H^2O + 8Az.$
5. Poudre de trinitrocellulose pure..... } $2C^6H^7(AzO^2)^3O^3 = 3CO^2 + 9CO + 7H^2O + 6Az.$
6. Ballistite de Nobel (1 p. de nitrogly- } $10C^3H^5(AzO^2)^3 + 9C^6H^8(AzO^2)^2O^5 = 26CO^2 +$
 cérine et 1 p. de dinitrocellulose)... } $58CO + 61H^2O + 48Az.$
7. Nitroglycérine..... } $2C^2H^5(AzO^2)^3O^3 = 6CO^2 + 5H^2O + 5Az + O.$

S'appuyant sur les expériences de WIEDMANN sur l'acide carbonique, d'après lesquelles la chaleur spécifique croît de 0,000155 par degré, il admet ce chiffre comme général pour les produits de combustion de la poudre, et il en déduit la formule :

$$t = \frac{-c_0 + \sqrt{c_0^2 + 2Qr \cdot a}}{a},$$

dans laquelle :

c_0 = la chaleur spécifique absolue des produits de l'explosion,

Qr = la quantité de chaleur que 1 kg. cède lors de l'explosion (quantité de chaleur réduite),

$a = 0,000155.$

Si dans cette formule on introduit les valeurs trouvées par BUNSEN et SCHISCHKOFF (p. 789) pour $c_0 = 0,18548$ et pour $Qr = 620$ calories, on trouve comme température de combustion pour la poudre noire $t = 1874^\circ$. WÜRCH a trouvé, pour les explosifs numéros 2 à 7, les nombres suivants :

NUMÉROS.....	2	3	4	5	6	7
Poids..... kg.	0,801	1,098	0,846	0,594	4,538	0,454
Quantité de chaleur disponible, cal.....	806	862	914	1 010	1 133	1 427
Chaleur spécifique c_0	0,2183	0,2146	0,2121	0,2064	0,2110	0,1971
Température de combustion t° ..	2 110	2 234	2 329	2 516	2 697	3 005
Quantité d'énergie disponible Er (réduite en kilogrammètres)...	341 744	365 488	387 536	428 240	480 392	605 048
Quantité de chaleur réduite Qr' (calculée du point zéro absolu), pour la poudre noire 670 cal..	866	920	972	1 066	1 190	1 480

La quantité de chaleur Qr' peut être regardée comme la mesure de la force de la poudre, la tension ne dépendant que de Qr' et étant directement proportionnelle à cette grandeur.

Le travail théorique de 1 kg. des matières explosives ¹ s'élève aux chiffres suivants :

1. D'après J. TRAUZL, 1 kg. de poudre noire, que peut contenir un cube de 100 mm. de côté, peut développer un travail de plus 200 000 kilogrammètres en 0,01 seconde, 1 kg. de dynamite occupant le volume d'un cube n'ayant que 90 mm. de côté peut en 0,0002 seconde donner environ 1 000 000 de kilogrammètres. Si l'on voulait, par exemple, au moyen de ressorts, accumuler le travail que peut donner 1 kg. de poudre en 0,01 seconde, 10 hommes devraient être en pleine activité pendant presque une heure, et pour, dans la

MATIÈRE EXPLOSIVE	TRAVAIL	VALEUR
	THÉORIQUE	RELATIVE
	kilogrammètres	
Poudre de mine avec 62 p. 100 de salpêtre.....	242 335	1,00
Dynamite avec 75 p. 100 de nitroglycérine.....	548 250	2,26
Gélatine avec 92 p. 100 de nitroglycérine.....	766 913	3,16
Nitroglycérine.....	794 565	3,28

Autres sortes de poudres. — On a souvent essayé de remplacer, dans la poudre à tirer, le salpêtre de potassium par le salpêtre de sodium, beaucoup moins cher, mais hygroscopique. Parmi les formules récemment proposées, nous mentionnerons les suivantes :

La SOCIÉTÉ DES EXPLOSIFS D'ANHALT-WESTPHALIE (1897 et 1898) recommande :

Salpêtre de sodium.....	69 p. 100
Salpêtre de potassium.....	5 —
Soufre.....	10 —
Brai de goudron de houille.....	15 —
Bichromate de potassium.....	1 —

L'explosif désigné sous le nom de *pétroclastite* ou *haloclastite* serait préférable à la poudre noire. A la place du brai, on emploie aussi des huiles.

minuscule fraction de temps qu'il faut pour la détonation de 1 kg. de dynamite, fournir le même travail, environ 2 000 millions d'hommes ou 300 millions de chev. vap. seraient nécessaires. En respirant, l'homme brûle 1 kg. de carbone, en le transformant en acide carbonique, seulement en 50 heures environ. Ici, comme lors de la combustion de 1 kg. de charbon dans un four, il est dégagé, de même que lors de l'explosion de 3 kg. de dynamite, environ 8 000 calories, correspondant à un travail de 3 000 000 de kilogrammètres; seulement, pour la dynamite, cela a lieu dans un espace de temps si petit qu'il se produit des températures extraordinairement hautes, qui augmentent énormément le volume du gaz et avec cela la tension. Tandis que 5 kg. de poudre, enflammés sur une plaque de fer de 19 mm. détonent sans la courber, 0,5 kg. de dynamite perforent de part en part une plaque de même métal de 26 mm., en produisant une pression de plus de 10 000 atmosphères.

Pour provoquer une explosion, il faut un certain nombre de vibrations de nature particulière. D'après GUTTMANN, le *chlorure d'azote* détone lorsqu'il est projeté dans l'eau bouillante. Si l'on enduit un petit morceau de papier avec de l'*iodure d'azote*, dont la température d'explosion est à 400°, et si on le laisse tomber librement dans l'air, d'un mètre de hauteur environ, il fait explosion lorsqu'il vient à toucher la terre. Si l'on pose un pareil morceau de papier sur un violoncelle et si l'on frotte la corde *si*, il n'est pas influencé, mais il fait explosion si l'on frotte la corde *sol*, qui exécute par seconde plus de 60 vibrations. Si l'on enflamme une charge de poudre dans un trou de sonde damé, elle brûle par couches, jusqu'à ce que la pression du gaz et la chaleur produisent l'explosion.

Si l'on enflamme de la même manière de la *dynamite*, elle brûlera simplement, sans détoner. Si on la place sur une enclume et si on frappe un coup sec dans un angle, tous les explosifs usités dans la pratique détonent. La dynamite fait explosion entre l'acier et l'acier sous un choc équivalent à un travail de 0,75 kilogrammètre, qui doit être de 7,75 kilogrammètres pour que la poudre détone dans les mêmes conditions; mais tandis que l'explosion se propage à travers toute la masse de la poudre, la dynamite ne détone ordinairement que dans le point où le choc a porté. Si l'on fait détoner sur une *charge de coton-poudre* une cartouche de dynamite, la première brûlera simplement, tandis que le coton-poudre fera certainement détoner la dynamite. Il existe pour toute substance explosive une certaine température au-delà de laquelle elle ne peut pas être chauffée brusquement sans détoner; cette température est, par exemple, pour l'iodure d'azote 100°, pour les corps nitrés 180 à 184° en moyenne, pour la poudre entre 270 et 320°, etc.

La *dioréxine* de PANCERA (1897) contient :

Salpêtre de potassium.....	42,78	p. 100
Salpêtre de sodium.....	23,16	—
Soufre.....	13,40	—
Charbon.....	7,49	—
Poudre de bois.....	10,07	—
Acide picrique.....	1,65	—
Humidité.....	0,55	—

L'explosif de MÜLLER (1898) se compose de soufre, d'acide carbolique, de salpêtre, d'acide azotique, de poudre de bois, de peroxyde de manganèse, etc.

L'emploi de l'*azotate d'ammonium* donne de bien meilleurs résultats, surtout pour les explosifs de sûreté (voy. p. 815).

Le *chlorate de potassium* peut, comme on l'a déjà dit (p. 712), détoner très fortement. Il a été fréquemment employé comme poudre de mine; ainsi, par exemple, une poudre fabriquée en Amérique offre la composition suivante :

Chlorate de potassium.....	75	parties.
Résine.....	25	—

La poudre indiquée par v. STUBENRAUCH (1897) contient :

Chlorate de potassium.....	80	p. 100
Goudron.....	5,5 à 7,5	—
Charbon.....	12 à 14	—
Carbonate de magnésium ou de calcium.....	1/2 à 1	—

La *poudre à tirer* de v. BRAUK, *ne donnant que peu de fumée* (1893), se compose de 100 parties de chlorate de potassium, 12 parties de résine et 25 parties d'extrait de carragaheen.

La SOCIÉTÉ BERGÈS (1898) mélange le chlorate de potasse avec de l'azobenzol, de la nitronaphtaline et des substances analogues.

Pyrodialyte. — D'après TURPIN (1899), 1 molécule de chlorate de potassium et 1/2 molécule d'acétate de calcium donnent après cristallisation une poudre détonante dégageant peu de chaleur. Ces substances mélangées avec des dichromates donnent des oxydants doubles. Si on ajoute à ces mélanges un chlorate alcalin, du charbon et du goudron, ainsi qu'une substance absorbant la chaleur, on obtient des explosifs sans flamme, dont voici, par exemple, deux formules :

I. Acéto-chlorate double de calcium ou de potassium.....	35 gr.
Chlorate de potassium.....	45 —
Charbon végétal.....	5 —
Goudron de gaz.....	18 —
Bicarbon. d'ammonium, ou de sodium, ou oxalate d'ammonium.....	15 —
II. Chlorobichromate double de potassium ou d'ammonium.....	35 gr.
Azotate de potassium, de sodium ou d'ammonium.....	10 —
Chlorate de potassium.....	15 —
Baryte hydratée à 10H ² O, ou un bicarbonate, ou un oxalate quelconque.....	15 —
Charbon végétal.....	5 —
Goudron.....	18 —

JEWLER (1898) recommande, sous le nom de *prométhées*, des cartouches remplies de chlorate de potassium et de peroxyde de manganèse, dont le contenu est humecté, au moment de l'emploi, d'huile de pétrole ou d'essence de térébenthine.

CARLSON (1897) propose les mélanges suivants : *a*. Poudre de charbon de bois, 60 parties, et *perchlorate* d'ammonium, 470 p. ; *b*. Sucre de canne, 1710 p., et perchlorate d'ammonium, 5640 p. ; *c*. Dinitrobenzol, 168 p., et perchlorate d'ammonium, 470 p. — Des expériences avec l'appareil à mesurer la brisance d'ABEL-TRAUZZ ont montré que les mélanges qui se rapprochent le plus de *a* sont moins brisants que la dynamite ; les mélanges qui ressemblent le plus à *b* se rapprochent de la dynamite relativement à la brisance, et ceux qui sont semblables à *c* sont de beaucoup supérieurs à la dynamite au point de vue de la brisance, et ils seraient même plus violents que la nitroglycérine : on peut donc, au moyen d'une addition de vaseline, par exemple, qui diminue la brisance, obtenir en quantité convenable un explosif plastique avec la brisance que l'on désire.

Essai de la poudre. — Pour mesurer la force de la poudre à tirer, qui, les éléments étant les mêmes, dépend de la préparation mécanique, on se sert du mortier-épreuve, de l'éprouvette à crémaillère, de l'éprouvette à levier, du pendule balistique, du chronoscope, etc.

La poudre noire est supplantée par la *poudre sans fumée* (voy. p. 809).

Mélanges pyrotechniques. — Sous le nom de *compositions d'artifices*, ou de *mélanges pyrotechniques*, on désigne dans l'art de l'artillerie et des feux d'artifice certains mélanges de corps combustibles, comme le charbon, le soufre, etc., avec des substances qui fournissent de l'oxygène, parmi lesquelles le salpêtre et le chlorate de potassium sont le plus souvent employés. Suivant leur destination, on nomme ces mélanges compositions incendiaires, compositions fulminantes, etc.

Les mélanges les plus fréquemment employés se composent de salpêtre, de soufre et de charbon, et dans les mêmes proportions que dans la poudre à tirer, ou avec un excès de soufre et de charbon. Certains mélanges contiennent, à la place du salpêtre ou à côté de celui-ci, du chlorate de potassium et certains sels, qui ne sont pas essentiels à la combustion, mais qui font brûler le mélange avec une lumière vive ou une coloration déterminée.

A ces mélanges appartiennent les *compositions pour signaux* et les *compositions pour feux colorés*, parmi lesquelles les plus usitées sont les suivantes :

	Vert.	Rouge.	Jaune.	Bleu.
Chlorate de potassium.....	32,7	29,7	—	54,5
Soufre.....	9,8	17,2	23,6	—
Charbon de bois.....	5,2	1,7	3,8	18,1
Nitrate de baryum.....	52,3	—	—	—
— de strontium.....	—	25,7	—	—
— de sodium.....	—	—	9,8	—
Sulfate de cuivre ammoniacal.....	—	—	—	27,4
Salpêtre.....	—	—	62,8	—
Sulfure d'antimoine.....	—	5,7	—	—

Un mélange d'oxalate de baryum et de chlorate de potassium a été reconnu excellent pour les feux. D'après UHLEN, avec 20 parties de salpêtre, 5 parties de soufre, 4 parties de sulfure de cadmium et 1 partie de charbon, on obtient une belle flamme

blanche, entourée d'une bordure d'un bleu magnifique. Le chlorure de thallium, introduit dans un mélange approprié, donne une belle flamme verte¹.

Nitroglycérine. — La *nitroglycérine* (huile fulminante, nitroleum, trinitrine, pyroglycérine, nitrate de glycéryle, glonoïne) a été découverte à Paris, en 1847, dans le laboratoire du professeur PELOUZE, par SOBRERO; mais c'est seulement en 1862 qu'elle a été préparée en grand et introduite dans l'industrie comme matière explosible, par le Suédois ALFRED NOBEL.

Préparation de la nitroglycérine. — Pour préparer la nitroglycérine, on se sert de grands vases en plomb soudés, ayant environ 1 m. en diamètre et en hauteur, dans lesquels on traite en une seule fois 100 kg. de glycérine distillée à 31° B., 450 kg. d'acide sulfurique à 48 p. 100 de monhydrate et 250 kg. d'acide azotique d'un poids spécifique de 1,501, et l'on obtient ainsi, avec 100 kg. de glycérine, 212 kg. de nitroglycérine. L'appareil contient 100 m. de serpentins réfrigérant, de 35 mm. de section, et il est fermé à l'aide d'un couvercle, muni d'un vitrage, à travers lequel on peut observer la réaction chimique. Les vapeurs produites se dégagent dans l'air par un tube abducteur. Un agitateur de BALLABENE à air comprimé débouche au fond du vase et maintient le liquide en un vif mouvement ininterrompu, pendant que la glycérine est amenée par un tube particulier. La température de l'opération est 30° et on se sert pour la réfrigération d'eau de puits ordinaire; le travail dure 30 minutes pour le traitement de 100 kg. de glycérine. En Allemagne, on traite rarement en une seule fois 200 kg., tandis que, en Amérique, on opère sur des quantités allant quelquefois jusqu'à 2000 kg. et pour le traitement desquelles on se sert de grandes chaudières ovales ouvertes, dans lesquelles se trouve sur un

axe une roue munie de 8 palettes sur sa périphérie, qui pendant leur rotation refoulent la glycérine au-dessous du mélange acide. L'agitation par l'air permet l'emploi de glycérine chauffée à 34°, qui grâce à sa fluidité se mélange plus facilement avec les acides; il ne se produit plus alors de décompositions dans l'appareil et par suite la glycérine et les acides conservent leur pureté.

L'appareil représenté par la figure 545 est emprunté à une description de la fabrique de nitroglycérine de Cengio, en Italie. Mais actuellement on se sert généralement de deux serpentins réfrigérants ou d'un plus grand nombre, on supprime le robinet de vidange R et on n'emploie que le robinet de sûreté S. Le tube g, qui amène la glycé-

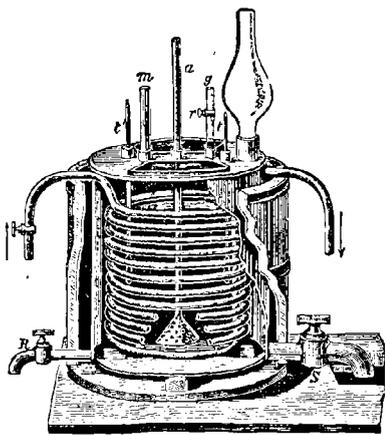


Fig. 545. — Appareil pour la préparation de la nitroglycérine.

rine, est muni d'un robinet; l'agitateur à air est perforé inférieurement comme un tamis. L'acide arrive par le tube m. Le vase en plomb, refroidi aussi extérieurement, porte dans son couvercle deux thermomètres.

1. Il ne faut pas oublier que lorsqu'on broie ensemble les substances, il peut se produire des explosions très dangereuses. Les matières doivent être finement pulvérisées isolément et mélangées ensemble simplement à l'aide de la main.

La *séparation de la nitroglycérine* d'avec les acides avait lieu autrefois par voie indirecte : on faisait couler la masse tout entière dans une cuve contenant de l'eau, mais les acides étaient perdus. Pour effectuer la séparation directe, on se sert généralement de grands vases en plomb quadrangulaires infundibuliformes, munis d'un vitrage sur l'un des côtés et d'un couvercle en verre. Un pied en verre avec robinets sert pour l'écoulement des acides et de la nitroglycérine et permet de séparer exactement les deux liquides, parce que la ligne de séparation est nettement visible. De cette façon, on récupère 97 p. 100 des acides résiduels. La séparation, qui s'effectue à la température de 25°, dure 1 heure environ. Après la séparation, la nitroglycérine acide est lavée avec soin, afin de la dépouiller de toute trace d'acide. Dans ce but, on la fait couler dans une cuve en plomb contenant de l'eau froide agitée au moyen d'air et, après avoir renouvelé celle-ci deux ou trois fois et fait un lavage à l'eau chaude, on neutralise complètement avec du carbonate de sodium, puis on filtre. Afin d'éliminer les traces de nitroglycérine que les acides retiennent toujours, on laisse ces derniers reposer pendant plusieurs jours et, pour récupérer l'acide azotique, on emploie un dénitrificateur, cylindre de 4 m. de hauteur avec revêtement inattaquable aux acides, dans lequel on fait arriver l'acide sur de la pierre ponce ou du coke à l'encontre d'air et de vapeur d'eau, par lesquels les acides sont dédoublés en acide azotique à 36° B. environ et acide sulfurique à 56°, qui sont vendus comme produits secondaires. Afin d'utiliser encore mieux les acides, on les soumet, après en avoir séparé la nitroglycérine, à une épuration et on augmente dans une certaine mesure leur teneur en azote par addition d'acide azotique, de façon qu'ils puissent être employés dans la fabrication de la nitrocellulose, etc. Les acides résiduels servent pour la préparation d'acide azotique à 48° B., avec le salpêtre du Chili, et leur teneur en azote est ainsi récupérée sous la forme convenable pour la production de la nitroglycérine.

KURZ recommande d'introduire la glycérine dans l'acide après l'avoir émulsionnée avec de l'air. D'après БОРТМЫ, dans la fabrique de poudre de Vonges (Côte-d'Or), on mélange d'abord la glycérine avec de l'acide sulfurique et l'on introduit la sulfoglycérine ainsi obtenue dans l'acide azotosulfurique. La température ne s'élève alors qu'à 21°, tandis que dans le procédé direct elle monte jusqu'à 41°. Ce procédé n'a pas été adopté par les fabriques anglaises.

Propriétés de la nitroglycérine. — La nitroglycérine est un liquide oléagineux incolore, mais le produit industriel est ordinairement jaunâtre; son poids spécifique est 1,6. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, l'éther, etc. Exposée au froid, elle cristallise en longues aiguilles. Étendue en couche mince, elle ne peut être que difficilement enflammée et elle ne brûle qu'en partie. En la chauffant avec précaution, on peut la volatiliser sans décomposition. D'après DE BRUYN (1896), elle n'entre pas en ébullition au-dessous de 200°, mais elle fait explosion dès la température de 190°¹.

1. D'après les expériences de CHAMPION (1871), la nitroglycérine se comporte de la manière suivante aux différentes températures :

A 185°, ébullition, dégagement de vapeurs jaunes.	A 241°, détonation (difficile).
194°, volatilisation lente.	257°, détonation violente.
200°, volatilisation rapide.	267°, détonation plus faible.
218°, combustion vive.	287°, détonation faible avec flammes.

Au rouge, la nitroglycérine passe à l'état sphéroïdal et se volatilise sans détonation.

D'après CRONQUIST (1894), la sensibilité de la nitroglycérine au choc dépend de la température. Sous le marteau-pilon et entre des plaques d'acier, la nitroglycérine détone à 30° au-dessous de 0,6 à 0,7 kilogrammètre, à 15° au-dessous de 0,8 kgm., à 0° (tout à fait gelée) au-dessous de 1,0 à 1,5 kgm., tandis qu'à 10-12°, dans le mélange d'huiles liquide et solide, la détonation se produit même au-dessous de 0,3 à 0,4 kgm. C'est pour cela qu'avec la nitroglycérine gelée on obtient lors du second coup de marteau une violente détonation, après qu'une partie de l'explosif solide a été décongelée lors du premier choc, le second portant sur un mélange d'huile solide et d'huile liquide. La cause de cette sensibilité plus grande du mélange est due à la dureté des cristaux de nitroglycérine.

La nitroglycérine est *véneuse*; même à très petites doses elle donne lieu à de violents maux de tête. Lors de l'explosion, une partie de la nitroglycérine semble se volatiliser sans avoir subi de décomposition; en outre, les gaz résultant de la détonation contiennent toujours de l'oxyde de carbone.

Usages de la nitroglycérine; dynamite. — Pour se servir de la nitroglycérine, on la fait absorber par des corps poreux (kieselguhr ou terre à infusoires, randanites, poudre de charbon de bois, sciure de bois, etc.). Parmi les explosifs (*dynamites*) avec substance absorbante inactive (*dynamites à base inerte*), nous mentionnerons entre autres la *dynamite ordinaire* (dynamite au kieselguhr, dynamite Nobel n° 1) avec 25 p. 100 de kieselguhr et 75 p. 100 de nitroglycérine; le *lithofracteur*, qui est de la dynamite ordinaire additionnée de poudre noire; la *dualine* de DITTMAR, mélange de nitroglycérine avec de la sciure de bois préalablement traitée par l'acide azotique; la *carbodynamite*, mélange de nitroglycérine et de charbon de liège. Un grand nombre de préparations explosives nouvelles sont obtenues par addition d'azotates et de chlorates, de soufre, de sulfures métalliques, de substances organiques à des mélanges contenant de la nitroglycérine, afin de modérer l'action de celle-ci. Pour les explosifs à base active, voy. p. 802.

[Pour *préparer la dynamite ordinaire*, on met dans un vase en plomb, en grès ou en bois la poudre absorbante et la nitroglycérine et on mélange les deux substances avec une spatule en corne ou avec la main munie d'un gant en caoutchouc. Le produit est ensuite introduit et tassé à l'aide de mandrins en bois dans des cartouches en papier-parchemin, qui pendant cette opération sont placées dans un cylindre en cuivre, duquel elles sont ensuite retirées, puis fermées et emballées.]

Coton-poudre. — Le coton-poudre (pyroxyle, pyroxyline, fulmi-coton), découvert en même temps, en 1840, par SCHÖNBEIN et BOERTGER, est le produit que l'on obtient en traitant le coton par un mélange, dans certaines proportions, d'acide azotique et d'acide sulfurique.

Préparation du coton-poudre. — Le coton est d'abord épuré par ébullition avec une solution de carbonate de soude. On emploie pour la nitration une partie d'acide azotique à 1,516 de densité et 3 parties d'acide sulfurique à 1,842. Dans le local où est pratiquée cette opération se trouvent des cloisons en briques épaisses, contre lesquelles sont construits des bassins, un pour chaque vase à nitration (à Waltham-Abbey, les bassins sont remplacés par une longue gouttière ouverte), dans lesquels coule continuellement de l'eau froide. Dans ces bassins se placent les vases à nitration en fonte, qui sont quadrangulaires et munis d'une grille fixée sur leur paroi

postérieure. On travaille toujours avec une quantité d'acide 20 à 25 fois plus grande que celle qui est nécessaire, par conséquent avec 70 kg. environ. On introduit dans le mélange acide une petite quantité de coton, ordinairement 0,5 à 2 kg., on brasse avec une fourche en fer et la nitration terminée on presse le coton sur la grille à l'aide de la fourche. Comme, malgré la compression qu'il a subie, le coton contient encore 11 fois son poids d'acides, soit combinés, soit absorbés, on en jette dans le vase à nitration une quantité à peu près égale. Après 20 charges, le mélange acide est ordinairement renouvelé. Le temps que le coton reste en contact avec le mélange acide dépend de la quantité de matière traitée en une seule fois, et il est préférable d'introduire dans le vase à nitration des quantités assez petites pour qu'il ne se produise pas un échauffement trop fort. Mais, même en opérant avec le plus grand soin, de pareils échauffements locaux ne peuvent pas être évités, parce que l'acide ne peut pas pénétrer avec une rapidité suffisante dans le peloton de coton pressé au-dessous de lui. Le coton nitré est ensuite débarrassé par essorage de la majeure partie de l'acide et il est ensuite envoyé aussi rapidement que possible à la machine à laver. Il faut faire attention à ce que le coton acide se trouve toujours sous de l'acide ou de l'eau, ou qu'il soit au moins bien couvert, autrement il absorbe rapidement de l'humidité et se décompose, et une fois qu'une décomposition a commencé, il est presque impossible de l'arrêter. Dans cette décomposition, il se dégage de grandes quantités de vapeurs rouges, et il faut alors établir une ventilation, de façon à se préserver de l'action de ces vapeurs. Plus le mélange est chaud et moins il contient d'acide liquide, plus facilement il est décomposable; c'est pour cela que les essoreuses prennent le plus facilement feu dans les jours chauds et humides et plus rarement en hiver, à moins qu'il n'y tombe de l'eau, de l'huile, ou d'autres substances étrangères.

La SOCIÉTÉ NOBEL (1894) emploie pour la fabrication du coton-poudre l'appareil représenté par les figures 546 à 549. Le vase A, qui peut être une cuve en bois revêtue de plomb ou un récipient en fer ou en argile, est établi sur un support. Le vase à nitration B est en fonte

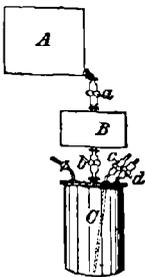


Fig. 546.

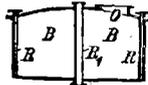


Fig. 547.

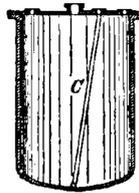


Fig. 548.

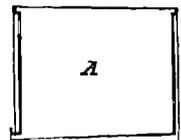


Fig. 549.

Appareils Nobel pour la fabrication du coton-poudre.

de 15 mm. environ d'épaisseur et les cylindres perforés R et R' qui y sont placés doivent aussi avoir la même épaisseur. Le vase B doit également être établi sur un support, et de façon que le robinet *b* soit facilement accessible. Le grand couvercle est fixé sur le bord recourbé du vase, au moyen de vis et d'écrous, la fermeture hermétique étant assurée au moyen d'un anneau en plomb placé entre les surfaces de contact. Le couvercle de l'ouverture de travail *o* peut être appliqué de façon à fermer aussi hermétiquement au moyen d'un anneau en caoutchouc ou d'une

autre substance et un étrier solide. C est un monte-jus ordinaire en fonte, qui doit être établi dans une cavité pratiquée dans le sol. Les grands robinets *a*, *b*, *c* et *d* sont en terre et fixés à l'aide de ciment dans des buses en plomb. Ainsi montés, ils sont adaptés au moyen de brides aux ajutages tubulaires de l'appareil, et en outre les clefs sont fixées au moyen d'étriers à vis. Les petits robinets des conduites d'air peuvent être en métal de fonte.

La quantité d'acide azotique et d'acide sulfurique nécessaire pour la nitration est versée directement dans le vase A ou bien, à l'aide d'un monte-jus, le robinet *a* étant fermé, elle est refoulée par de l'air comprimé dans ce même vase, où les deux acides peuvent être mélangés intimement au moyen d'air. Par l'ouverture de travail, le vase à nitration B est chargé uniformément de coton sec bien nettoyé ou cardé, que l'on comprime autant que possible, et l'ouverture *o* est hermétiquement fermée. Maintenant, on ouvre le robinet *b* et à l'aide d'un injecteur à vapeur, d'une pompe à air et à eau, d'une pompe à air ordinaire ou même d'un *Körting* en terre fonctionnant par l'air comprimé, on produit le vide non seulement en C, mais encore en B, de sorte que l'air est éliminé même de la cavité intérieure ou lumière de la fibre du coton. Si maintenant un vacuomètre, adapté en un point convenable, indique que l'on est près du vide, on ferme *b* et on ouvre *a*. L'acide pénètre alors, par son propre poids et à la faveur du vide produit dans le vase B chargé de coton mais vidé d'air, et B se remplit en très peu de temps jusqu'en haut. Suivant la grandeur de l'appareil, le tube adducteur de l'acide se divise à partir du robinet *a* en deux ou quatre branches, qui sont fixées diagonalement à des ajutages à brides adaptés sur le couvercle de l'appareil, de sorte que l'acide pénètre par deux ou quatre côtés à la fois. Après la fermeture de *b*, le coton reste en contact avec l'acide tout à fait froid, jusqu'à ce qu'on ait atteint la teneur en azote désirée de la nitrocellulose, ce qui arrive beaucoup plus rapidement que lorsqu'on travaille d'après l'ancienne méthode. Ouvrant ensuite les robinets *a* et *b*, on aspire, également à l'aide du vide produit, l'acide en excès. En C, l'acide est additionné de la quantité nécessaire d'acide supplémentaire et il est ensuite refoulé en A ou en A₁ d'un second appareil, pour servir à une autre opération. Maintenant, on peut, après avoir enlevé le couvercle de l'ouverture de travail de B, retirer la nitrocellulose encore acide, en aspirant les vapeurs acides au moyen de la pompe, et la porter dans une pile à cylindre ou dans une cuve avec agitateur, où elle est lavée avec de l'eau; on peut aussi, après avoir vidé C dans un autre vase, remplir A avec de l'eau, le robinet *a* étant fermé, puis faire de nouveau le vide en C et B et, opérant alors comme avec l'acide, aspirer l'eau de lavage, en ayant soin d'ouvrir *b*.

Le dispositif de WUNDERLICH (1893) ressemble à une machine à laver la laine. — D'après LIEBBECK (1898), la nitration de la cellulose est effectuée en même temps que la désagrégation dans le moulin à cylindre. Afin d'empêcher les vapeurs acides de se répandre dans l'atelier, les moulins à cylindre sont recouverts d'une hotte, qui est en communication avec un tuyau abducteur pour les vapeurs. La partie inférieure du moulin est entourée d'une enveloppe réfrigérante, afin que la nitration puisse avoir lieu à la température désirée. Le mélange acide est d'abord versé dans le moulin et le cylindre de celui-ci est mis en mouvement; la cellulose est ensuite ajoutée peu à peu, au fur et à mesure de sa désagrégation, et cela jusqu'à ce qu'on ait introduit dans l'appareil la quantité à traiter en une seule fois.

L'essoreuse à nitration de SELWIG ET LANGE (1892) se distingue des dispositifs analogues en ce que le vase contenant l'acide est fixe comme dans un appareil ordinaire et qu'un tambour de turbine de la forme usuelle y est établi de façon à pouvoir tourner. Dans ce tambour, dont l'intérieur se remplit également d'acide par les trous dont sa paroi est munie, on introduit la substance à nitrer, on dirige ensuite l'opération comme d'habitude et, quand elle est terminée, on fait écouler le contenu dans le vase extérieur. Le tambour est ensuite mis en rotation rapide et l'acide absorbé par le produit nitré est alors éliminé par essorage.

B (fig. 550) est le vase contenant l'acide; il est en fonte, de forme cylindrique et muni d'une chemise d'eau C, afin de le refroidir; il forme en même temps le support de tout l'appareil. Son fond est incliné, et à l'ouverture de vidange D, qui se trouve dans le point le plus bas, est adapté le robinet H, servant pour l'évacuation de l'acide; A est le tambour de l'essoreuse, partie en fer doux, partie en fonte, qui remplit autant que possible le vase B contenant l'acide. L'axe sur lequel est fixé le tambour pénètre dans le cône vertical L, qui se trouve au centre du vase B; à sa partie inférieure, il porte une poulie avec courroie sans fin et est soutenu par une crapaudine. Un couvercle annulaire F, placé sur le bord interne du tambour C, empêche, lors du chargement de la matière à nitrer dans le tambour rempli d'acide, qu'un peu de cette dernière tombe entre le tambour et le chemin d'eau C. J est une hotte établie au-dessus de l'appareil; elle est munie latéralement d'une porte de travail K et, en vue de l'aspiration des vapeurs acides, elle est en communication avec un exhausteur; F est un tube conduisant également à ce dernier et qui s'ouvre dans le couvercle G et éconduit les vapeurs acides dégagées pendant l'essorage. E est le tube adducteur de l'acide, qui par les robinets H₁, H₂ et H₃ communique avec trois bacs à acides différents. La nitration a lieu dans cet appareil exactement comme dans les appareils ordinaires. Lorsqu'elle est terminée, on ouvre le robinet H, afin d'évacuer l'acide en excès, le tambour est mis en rotation et les dernières traces de l'acide en excès sont éliminées du produit nitré, qui est ensuite retiré du tambour et lavé comme à l'ordinaire.

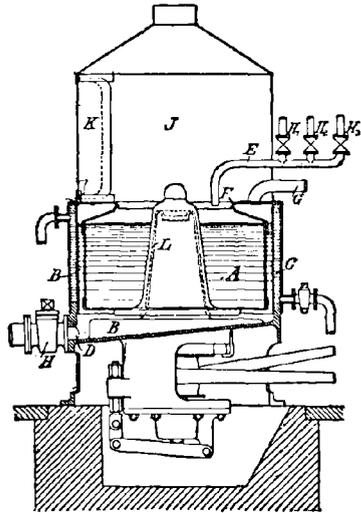


Fig. 550. — Essoreuse à nitration de Selwig et Lango pour la préparation du coton-poudre.

A Waltham-Abbey, le coton nitré est essoré. On le met ensuite dans une grande cuve avec de l'eau, dans laquelle se trouve une roue à palettes; il est ensuite essoré une seconde fois. Cela fait, on le jette dans une autre cuve contenant de l'eau chauffée au moyen d'un courant de vapeur et additionnée de soude, de chaux et de craie lévignée, afin de neutraliser les dernières traces d'acide. De là, le coton passe dans un moulin à cylindre, comme ceux qui sont en usage dans les fabriques de papier, afin de désagréger le coton-poudre, qui s'était plus ou moins feutré dans

les opérations précédentes, et de le transformer en une sorte de bouillie peu épaisse.

La *dessiccation* du coton-poudre est une opération dangereuse, lorsqu'elle est effectuée sans précautions particulières. On admet généralement que la dessiccation ne peut pas avoir lieu à une température supérieure à 40°. Lorsqu'un courant d'air chaud passe au-dessus d'une couche de coton-poudre, celui-ci devient électrique, et la plupart des incendies, sinon tous, qui ont éclaté dans les séchoirs à fulmi-coton doivent probablement être attribués à ce qu'on néglige d'écartier l'électricité.

D'après les expériences de la FABRIQUE DE CELLULOSE DE WALDHOF (1892), il est indispensable pour la préparation de l'*hexanitrate de cellulose*, $C^{12}H^{14}(AzO^3)^6O^4$, que la cellulose (cellulose au sulfite) soit pure et uniformément répartie. C'est pour cela que la fabrique en question purifie les fibres de bois en traitant le bois désagrégé par une solution acide de sulfite de chaux, puis le blanchissant avec du chlorure de chaux, le passant, après lavage, dans une lessive de soude caustique et enfin traitant encore la masse par l'alcool. La cellulose presque complètement incolore, lavée avec soin et desséchée, est ensuite transformée en une masse fibreuse homogène pulvérulente qui, sous une faible pression, se transforme en flocons, mais qui, avec de l'eau, se résout en une bouillie homogène peu cohérente; celle-ci, après nitration lavage et dessiccation, donne un produit qui, chauffé pendant longtemps à 70°, ne fournit plus de produits de décomposition nitreux bleuissant le papier d'amidon ioduré. — LIRSCHÜTZ (1893) traite la cellulose par des acides et des alcalis, KALLIVODA (1893) par le permanganate de potassium et l'acide azotique.

Pour préparer la *nitrocellulose gélatinisée*, on introduit, d'après VOSWINKEL (1894), 1 kg. de coton dans 25 à 30 kg. d'une solution à parties égales de chlorure de zinc, d'acide acétique et d'acide azotique fumant. On abandonne ensuite le mélange à lui-même pendant 3 ou 4 jours à une température de 10 à 15°. Au bout de ce temps, le tout s'est pris en une masse gélatineuse. Celle-ci est purifiée par pétrissage et lavage à l'eau, jusqu'à ce que le liquide provenant du lavage n'ait plus de réaction acide. Le produit est ensuite desséché ou soumis à un autre traitement à l'état humide.

MÜHLHÄUSER (1892) recommande le *jute* comme matière première pour la préparation du fulmi-coton. On traite le jute purifié par la soude par un acide azoto-sulfurique composé de 1 partie d'acide azotique à 1,5 de densité et 2 parties d'acide sulfurique concentré d'un poids spécifique de 1,84. Le produit, dépouillé de toute trace d'acide par lavage avec de l'eau et une solution étendue de soude, puis desséché, se présente sous l'aspect d'un coton luisant, jaune brunâtre, formé d'un nombre infini de filaments et qui se compose de *pentanitrocellulose*, $C^{12}H^{15}O^5(OAzO^3)^5$. Il est insoluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, la benzine et l'alcool. Mais il se dissout dans l'éther acétique, avec lequel il forme une gélatine, de même qu'avec la nitrobenzine. La préparation est en partie soluble dans l'éther alcoolisé. Enflammée à l'air, elle brûle lentement et sans fumée. Relativement à l'explosion, des expériences ont montré que le nitro-jute peut produire les mêmes effets que le coton-poudre. Le nitro-jute est détruit par les alcalis, en outre on a trouvé que l'alcali enlève à la molécule, une fois qu'elle est attaquée, tous les groupes AzO^3 et non une partie de

ceux-ci. — LEUSCHEL (1899) propose de traiter de la même manière les mousses et les sphagnées.

Propriétés du coton-poudre. — Le coton-poudre a l'aspect du coton ordinaire et même au microscope il n'est pas facile de l'en distinguer. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique, difficilement soluble dans l'éther pur, soluble dans l'éther alcoolisé et dans l'éther acétique. Lorsqu'on le conserve longtemps, le coton-poudre éprouve une décomposition spontanée et qui peut même se terminer par l'inflammation de la substance. Fréquemment, le coton-poudre peut être desséché à 90 ou 100° sans danger de le voir s'enflammer, tandis qu'il peut arriver que l'inflammation se produise dès la température de 43°. Les explosions terribles du Bouchet et de Faversham, où la température de l'étuve ne pouvait pas s'élever au-dessus de 45 à 50°, démontrent qu'il est nécessaire de prendre les plus grandes précautions pour la dessiccation et la conservation du coton-poudre. Il s'enflamme aussi sous l'influence d'une forte secousse et d'un choc. Le coton-poudre est très hygroscopique et il peut être conservé sous l'eau, même pendant longtemps, sans perdre ses propriétés explosives.

Le coton-poudre, généralement considéré comme de la *trinitrocellulose*, $C^6H^7(AzO^2)^3O^5$, doit être regardé, d'après EDER (1886), comme de l'*hexanitrate de cellulose*, $C^{12}H^{14}O^4(AzO^3)^6$, et le coton-poudre soluble (pour collodion) comme essentiellement formé de *tétranitrate*, $C^{12}H^{16}O^6(AzO^3)^4$. D'après HOITSEMA (1898), la richesse en azote du coton-poudre peut s'élever jusqu'à une teneur qui se rapproche de celle d'une combinaison $C^9H^7O^2(AzO^3)^3 = 14,14$ p. 100 Az. LUNGE (1899) confirme l'indication de VIELLE, suivant laquelle le degré de nitration le plus élevé que l'on puisse atteindre avec l'acide azoto-sulfurique est $C^{24}H^{20}O^9(OAzO^2)^{11}$. La pentanitrocellulose, qui se forme par nitration avec des mélanges d'acide sulfurique et d'acide azotique concentrés, est insoluble dans l'éther alcoolisé. Les produits donnés par ces mélanges ne semblent commencer à devenir solubles que lorsque la teneur en azote descend à environ 190 cm³ AzO par gramme. L'hypothèse que dans ce corps il existe une individualité chimique, l'ennéanitrocellulose (C^{24}) est tout aussi admissible que l'hypothèse de l'existence, d'après EDER, d'une tétra ou d'une trinitrocellulose. Dans toutes les opérations où l'on amène à l'état de solution soit la nitrocellulose, soit la cellulose elle-même, on peut aboutir à des nitrodérivés de celluloses plus simples, qui d'après leur teneur en azote peuvent être considérés comme des *pentanitrocelluloses* et qui sont solubles dans l'alcool éthylique et même dans l'alcool pur.

Usages du coton-poudre. — Le coton-poudre n'est devenu un véritable succédané de la poudre à tirer que dans ces derniers temps ¹. Cet explosif a donné les résultats les plus favorables dans son application au sautage des mines. Pour préparer le *coton-poudre comprimé*, on commence par le purifier par des lavages à l'eau et dans une solution alcaline très étendue, puis à l'aide d'une machine analogue au moulin à cylindre des fabriques de papier on le désagrège et on lui donne ensuite la forme de feuilles, de disques, de cylindres, etc., que l'on soumet à une compression énergique. WOLFF, de Walsrode, plonge le coton-poudre comprimé

1. Le coton-poudre comprimé est employé sur une très grande échelle pour le chargement des *torpilles*.

dans l'éther acétique, dans la nitrobenzine, etc., afin de le munir d'un enduit protecteur. Actuellement le fulmi-coton est surtout employé pour la préparation de la poudre sans fumée (voy. p. 808).

Pour préparer la *gélatine explosive*, on chauffe à 60°, dans une chaudière en cuivre, de la nitroglycérine, puis on y incorpore de la nitrocellulose jusqu'à obtention d'une masse visqueuse, qu'on abandonne pendant trois à six heures dans la chaudière, jusqu'à ce qu'elle soit devenue complètement transparente, après quoi on la conserve encore deux ou trois jours dans un local chauffé à 50°. La gélatine explosive présente souvent le grave inconvénient de laisser suinter de la nitroglycérine au bout d'un temps plus ou moins long et de perdre en brisance (ce qui peut arriver au bout de huit jours seulement de conservation en magasin), propriété que l'on peut toutefois rehausser en chauffant le produit à 50°, mais jamais ramener à son intensité primitive. En élevant graduellement sa température à 70°, elle se gonfle en devenant spongieuse et elle se décompose peu à peu en dégageant des vapeurs rouges, si auparavant elle ne s'enflamme pas et ne brûle pas, ce qui arrive, par exemple, si en été on l'expose au soleil dans des boîtes en fer-blanc. L'exsudation de nitroglycérine de la masse a suffi pour donner lieu à des explosions dans des magasins et pendant le transport de la matière (Homberg, Ramsbeck, Langen, Massanah). C'est pour cela que l'usage de la gélatine détonante pour le sautage des mines ne s'est pas répandu.

La *dynamite gélatinée* est préparée avec de la nitroglycérine et 3 p. 100 de nitrocellulose, que l'on traite avec 33 p. 100 d'eau, en faisant couler sous la chaudière en cuivre de l'eau à 97° et, lorsque la nitroglycérine s'est échauffée dans la chaudière à 50-60°, on y incorpore à l'aide des mains la nitrocellulose. Au bout d'une heure de chauffage, il se produit une masse sirupeuse, dans laquelle on mélange du salpêtre en poudre.

Le coton-poudre est employé avec succès pour la *filtration* des acides forts et de liquides analogues, et, imprégné d'une solution de permanganate de potassium, il a été employé comme désinfectant pour le pansement des plaies.

Stabilité du coton-poudre. — DAMBERGIS (1898) a analysé 72 échantillons de coton-poudre conservés depuis quinze ans par la marine grecque. Dans les échantillons humides, la teneur en azote s'élevait à 12,63-12,94 p. 100, dans les échantillons secs à 12,6-12,8. Le coton datant de quinze ans était du reste encore bon. D'après THOMAS (1898), le fulmi-coton humide contient généralement 10 à 15 p. 100 d'eau; pour augmenter sa stabilité, on ajoute quelquefois, lors de la fabrication, après l'élimination complète de l'acide par lavage, 1,5 à 2,5 pour 100 de craie, et cela dans l'intention de neutraliser immédiatement et par suite de rendre inoffensive toute trace d'acide qui pourrait prendre naissance par décomposition spontanée du coton-poudre et qui, une fois produite, activerait beaucoup cette décomposition; mais au bout de quelque temps il contient de l'azotate et de l'azotite. Des expériences ont montré que le fulmi-coton humide mélangé avec de la craie est continuellement dans un état de décomposition très lente, qui est activée par l'élévation de la température et l'augmentation de la teneur en craie. — GUTTMANN (1898) repousse l'addition de la craie au coton-poudre.

Essai des explosifs nitrés. — Pour déterminer si une substance explosive est décomposable aux températures qui peuvent exister dans les conditions où elle est ordi-

nairement conservée et employée, on a proposé différents moyens, qui tous devraient indiquer la présence d'acide azoteux. En Autriche, les prescriptions légales exigent que dans toute caisse de dynamite il se trouve une bande de papier de tournesol, de façon que, lors de l'ouverture de la caisse, on puisse voir si la dynamite est, ou n'est pas devenue acide. Hess (1889) chauffait l'explosif (essai calorifique) et conduisait les vapeurs dans une solution d'iodure de potassium. Dans quelques autres pays, l'explosif est exposé, durant l'espace d'un jour à une semaine, à des températures comprises entre 100 et 135°, et l'absence de vapeurs rouges est considérée comme signe de la stabilité de la substance. En Angleterre, le ministre de l'intérieur prescrit un essai facile à effectuer par toute personne s'occupant des explosifs. Pour pratiquer cet essai, on chauffe la substance dans un tube fermé par un bout à une température déterminée (76° $\frac{2}{3}$ pour le coton-poudre et 82° $\frac{2}{9}$ pour la plupart des autres explosifs), et on remarque le nombre des minutes qui s'écoulent jusqu'à l'apparition d'une ligne brune d'une certaine intensité, se produisant sur un morceau de papier amidonné à l'iodure de potassium, humecté avec parties égales de glycérine et d'eau et de nitroglycérine et suspendu à un crochet de verre traversant un bouchon en caoutchouc. En Allemagne, on se sert, au lieu de papier à l'iodure de potassium, de papier à l'iodure de zinc.

D'après GUTTMANN (1897), les poudres sans fumée peuvent contenir une grande quantité d'éléments qui empêchent la réaction dans l'essai calorifique à l'iode; tels sont par exemple l'éther acétique, l'acétone et les huiles, ainsi que la vaseline, l'aniline et différentes autres substances. Plus est grande la densité de la poudre, plus il est difficile d'expulser le dissolvant employé lors de la fabrication. Nombre de poudres retiennent jusqu'à 1 p. 100 d'acétone, d'éther acétique, etc.; d'autres n'en conservent qu'une fraction d'une unité pour cent. Bien qu'une si faible quantité du dissolvant ne se fasse pas remarquer par l'odeur, on s'apercevra en broyant la poudre et la chauffant dans le tube d'essais qu'une certaine quantité du dissolvant est toujours retenue à l'intérieur des grains de poudre. Ce dissolvant ou un autre élément, s'il agit sur l'iode, empêchera la ligne brune de se produire sur le papier réactif, parce que dès que de l'iode est dégagé par l'acide azoteux, le dissolvant ou l'autre élément le fait disparaître.

C'est pour cela que GUTTMANN recommande, à la place de l'essai à l'iode, l'essai à la diphénylamine, qui est pratiqué de la manière suivante : on pèse 0,1 gr. de diphénylamine cristallisée, que l'on met dans un flacon à large goulot, muni d'un bouchon à l'émeri; on ajoute 50 cm³ d'acide sulfurique étendu (1 : 4) et l'on place le flacon dans un bain-marie chauffé à 50-55°. A cette température, la diphénylamine fond et se dissout aussitôt dans l'acide sulfurique dilué; on retire alors le flacon du bain-marie, on l'agite pendant quelques instants et on le laisse refroidir. Lorsqu'il est froid, on y verse 50 cm³ de glycérine distillée deux fois, on agite bien et on conserve la solution dans un endroit obscur.

Voici maintenant comment on procède à l'essai. Les explosifs à essayer doivent d'abord être finement divisés; les poudres sans fumée doivent être moulues aussi finement que possible dans un moulin à café, et ensuite tamisées trois fois (c'est la poudre restée sur le second tamis que l'on doit prendre comme échantillon moyen). On pèse 1,5 gr. de la substance, que l'on fait tomber dans un tube à essais. Des bandes de papier à filtrer bien lavé et desséché longues de 25 mm. et larges de 10 mm.,

sont suspendues à une tige de verre munie d'un crochet. On touche alors les deux angles supérieurs des bandelettes avec une baguette de verre trempée dans la solution de diphénylamine; le liquide s'écoule lentement et, lorsqu'il s'arrête, la bandelette se trouve imbibée sur le quart environ de sa longueur. On introduit alors dans le tube à essais la tige de verre portant la bandelette de papier ainsi préparée, et l'on place le tube dans un bain-marie préalablement chauffé à 70°. La réaction ne doit pas se produire avant la quinzième minute qui suit l'heure de l'introduction; elle se manifeste d'abord par la teinte jaune verdâtre que prend le papier et, à partir de ce moment, il faut surveiller l'essai avec la plus grande attention. Au bout d'une ou deux minutes, en effet, une tache bleu foncé apparaîtra subitement à la ligne de séparation de la partie humide et de la partie sèche. C'est ce point que l'on doit noter exactement. On a groupé dans le tableau suivant les résultats d'essais comparatifs effectués sur les explosifs actuellement usités, d'une part avec le papier à l'iode de potassium et d'autre part avec le papier à la diphénylamine.

HOITSEMA (1899) recommande également l'essai à la diphénylamine.

Essai calorifique de différentes poudres sans fumée.

Température : 80°. Prise d'échantillon = 1,5 gr.

I = Papier à l'iode de potassium. G = Papier Guttmann à la diphénylamine.

NOMS DES POUDRES	REMARQUES	COMPOSITION	DURÉE DE L'ESSAI EN MINUTES	
			I	G
Coton - poudre de Waltham-Abbey. Schulze.	— Petits grains blancs.	— Nitrocellulose de bois et salpêtre.	9 16	8 1/2 14
E. C. vieux produit.	De 1882. Petits grains jaunes.	Nitrocellulose et salpêtre, sans camphre.	10	11
E. C. n° 1.	Fabriquée depuis 18 mois. Gros grains gris.	—	4	5
E. C. n° 2.	Fabriquée récemment, gros grains orangé.	Nitrocellulose, salpêtre et camphre.	76	18
Poudre de chasse française J ₁ .	1893. Grandes paillettes brun verdâtre.	Nitrocellulose et bichromate d'ammonium.	Pas de traces. 10	9
Poudre de chasse française J ₂ .	1893. Même couleur, paillettes plus petites.	—	10	8
Cannonite.	Petits segments de cylindres, noirs, rugueux.	Nitrocellulose, salpêtre et résine, graphitée.	13	13
Caannonite pour fusil. Amberite.	— Gros grains roses.	— Nitrocellulose, azotate de baryum et paraffine.	23 8	23 9
Walsrode K.	Petits grains gris.	Nitrocell. dissoute dans éther acétique.	57	22

NOMS DES POUDRES	REMARQUES	COMPOSITION	DURÉE DE L'ESSAI EN MINUTES	
			I	G
Walsrode RP.	Petits grains blancs.	Nitrocell. dissoute dans éther acétique.	50	20
— WGP _{92/A} .	Lamelles légèrement graphitées.	—	50	21
— Revolver.	Petits grains gris.	—	45	17
— KP ₂ .	—	—	50	26
— Canon.	Tablettes de 5 mm. de côté et de 0,14 mm. d'épaisseur.	—	75	26
Ballistite de chasse.	Lamelles minces graphitées.	Nitroglycérine et nitrocellulose sans dissolvant.	Pas de traces. 13	13
Förster de chasse.	Lamelles minces.	Nitrocellulose dissoute.	19	8
Förster de fusil n° 2.	— graphitées, fabr. dep. 18 mois.	—	20	18
— de fusil n° 3.	Lamelles minces.	—	80	28
Maximite de H. Maxim.	Cordes perforées.	Nitroglycérine et fulmi-coton.	Pas de traces.	9
Plastoménite.	Grains bruns.	Nitrocellulose et dinitrotoluène.	17	17
Rifléite 0,450	Fabriquée depuis 18 mois, lamelles brun foncé.	Nitrocellulose et nitrobenzine.	14	18
Rifléite 0,450.	Nouvelle, lamelles brun clair.	Nitrocellulose et nitrobenzine.	11	11
Rifléite 0,303.	Lamelles graphitées.	—	16	17
— 0,250.	—	—	10	10
— ZZ.	—	—	10	11
— Revolver.	—	—	9	10
— SS.	Gros grains blancs.	—	10	10
— SR.	Gros grains roses.	—	12	10
— SV.	—	—	9	7
Coopval.	Gros grains blancs.	Nitrocellulose, salpêtre et paraffine; dissolvant : acétone.	60	9
Hiram S. Maxim.	Préparée d'après le brevet.	Fulmi-coton et nitroglycérine avec 2 p. 100 d'huile de ricin.	Pas de trace. 60-120	11
Cordite à fusil.	Fils.	Fulmi-coton et nitroglycérine avec 5 p. 100 de vaseline.	37-90	10
Poudre normale.	Petites lamelles.	Nitrocellulose.	11	11

Coton-poudre soluble et collodion. — MAYNARD s'est servi de la dissolution du coton-poudre dans l'éther ou l'éther alcoolisé comme matière collante et il l'a désignée sous le nom de *collodion*. Pour obtenir un coton-poudre soluble dans l'éther, on arrose 20 parties de salpêtre pulvérisé avec 31 parties d'acide sulfurique à 1,830-1,835 de densité à 15° et on mélange bien les deux corps, jusqu'à ce que le salpêtre

ait disparu. Dans le mélange, dont la température ne doit pas dépasser 50°, on introduit ensuite le coton et on l'y triture, après quoi, on couvre le vase avec une plaque de verre et l'on abandonne le tout, pendant 24 heures environ, à une température de 28 à 30°. Le mélange est ensuite lavé avec de l'eau froide, jusqu'à ce que le coton restant n'ait plus de réaction acide. Le coton humide est enfin débarrassé des dernières traces de sulfate de potasse par un traitement à l'eau bouillante. On emploie ordinairement pour la dissolution de 1 gr. de coton-poudre soluble un mélange de 18 parties d'éther et 3 parties d'alcool.

Le coton-poudre soluble est aussi employé pour la fabrication du *celluloid*.

Fécule nitrée. — L'amidon nitré donnerait une excellente poudre sans fumée. Pour la préparer, d'après les indications de la SOCIÉTÉ DE LA DYNAMITE NOBEL, on dessèche à 100° de la fécule de pomme de terre, puis on la pulvérise et on la dissout à 20-25°, en agitant continuellement, dans de l'acide azotique à 1,501 de densité, en prenant 100 kg. de ce dernier pour 10 kg. de fécule. Pour précipiter la fécule dissoute, on verse la solution azotique de la fécule dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique et l'on se sert des acides qui restent pour la fabrication de la nitroglycérine. L'acide employé renferme 70 p. 100 d'acide sulfurique monohydraté et 10 p. 100 d'acide azotique monohydraté; il est mélangé avec la solution de fécule dans la proportion de 500 kg. pour 100 kg. de solution, celle-ci étant introduite à une température de 20 à 25° dans l'appareil contenant le mélange acide au moyen d'un appareil à pulvérisation, par conséquent dans un état de très grande division; la fécule nitrée est ainsi précipitée sous la forme d'une poudre fine et elle tombe sur un filtre en coton-poudre, sur lequel elle reste, tandis que l'acide, une fois la précipitation achevée, est évacué et s'écoule parfaitement limpide. La fécule nitrée qui reste est dépouillée par compression de l'acide adhérent, ce que l'on peut faire dans des pots munis d'un fond perforé en se servant de la presse hydraulique; les tourteaux obtenus sont introduits dans de l'eau où ils sont agités fortement et lavés jusqu'à réaction neutre. Le traitement ultérieur avec 5 p. 100 de solution de carbonate sodique, pendant 24 heures, est effectué dans un moulin à meules verticales. La masse est ainsi transformée en une bouillie blanchâtre, qui est turbinée ou lavée dans des filtres-presses et finalement humectée avec une solution d'aniline, afin de donner de la stabilité à la préparation. La quantité d'aniline employée pour cela doit être telle que la masse turbinée, renfermant 33 p. 100 environ d'humidité, en contient 1 p. 100. On conserve la fécule nitrée dans cet état jusqu'au moment de s'en servir.

Suivant MÜHLHAUSER (1892), la fécule nitrée de NOBEL est de la *fécule tétranitrée*, $C^{12}H^{16}O^6(OAzO^2)^4$. Le même chimiste décrit la *fécule pentanitrée*, $C^{12}H^{15}O^5(OAzO^2)^5$ et la *fécule hexanitrée*, $C^{12}H^{14}O^4(OAzO^2)^6$. Cette dernière laisse facilement dégager des vapeurs nitreuses.

Le *sucre nitré* a été proposé sous le nom de *vixorite*; plus tard (1892), le sucre et la mélasse nitrés mélangés avec de l'aniline ont été aussi recommandés. La *mélasse nitrée* a reçu le nom de *pétragite* (1888). REGENSBURGER (1898) veut oxyder la mélasse et ensuite la nitrer. ROMOCKI (1898) recommande la *nitromannite*. La SOCIÉTÉ DES EXPLOSIFS DU RHIN ET WESTPHALIE (1895) propose la *nitropentaérythrite*. On connaît sous le nom de pentaérythrite le produit de la condensation d'acétaldéhyde et de formaldéhyde en présence de chaux; ce produit, dont le point de fusion

varie de 190 à 200°, est réduit en poudre fine, puis dissous dans l'acide azotique et précipité par l'acide sulfurique concentré, ou bien introduit dans un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique. La bouillie cristallisée qui se sépare est isolée du liquide, lavée à l'eau et dépouillée des traces d'acide restées adhérentes au moyen d'une solution étendue de carbonate de soude. Pour préparer une *poudre sans fumée* de nitrocelluloses avec addition de *nitropentaérythrite*, celle-ci est réduite en une poudre extrêmement fine et mélangée intimement avec la première. Le mélange, additionné d'un dissolvant, comme l'acétone, l'éther acétique, l'éther alcoolisé, des hydrocarbures nitrés, la nitroglycérine, le camphre, etc., est gélatinisé dans des malaxeurs. La masse molle sortant de ces derniers est laminée ou comprimée dans une presse munie d'une filière et ainsi réduite en fils; elle est ensuite découpée, desséchée, et, si le dissolvant se volatilise facilement, elle en est dépouillée par lavage à l'eau, à l'alcool, etc. Le produit ainsi obtenu est achevé comme à l'ordinaire. Si la nitropentaérythrite doit être employée seule, elle est moulée à l'aide de presses en prismes quadrangulaires ou hexagonaux et desséchée.

Le *nitrate de guanidine* a été recommandé en 1890. FLEMING (1898) propose d'ajouter de la *nitroguanidine*, $\text{CH}_4\text{Az}_2\text{O}^2$, au coton-poudre, afin de le rendre stable.

Les *huiles de goudron nitrées* ont été employées à différentes reprises, ainsi que la *nitrobenzine*.

La FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES DE GRIESHEIM (1895) recommande comme explosifs l'*acide trinitrobenzoïque* et le *trinitrobenzol*. La *trinitroaniline* offre sur le trinitrobenzol l'avantage d'une teneur en azote plus grande et elle partage avec lui sur l'acide picrique celui d'être insoluble dans l'eau et par suite de pouvoir se conserver sans altération, de n'avoir ni propriétés acides ni propriétés colorantes. Le mode d'emploi de la trinitroaniline est le même que celui du trinitrobenzol et de l'acide picrique; on peut s'en servir à l'état comprimé ou fondue et la faire détoner au moyen du fulminate de mercure. La trinitroaniline peut être employée seule ou en combinaison avec des corps oxygénés. La même fabrique recommande comme explosif l'*éther du pentanitrophénol*, ainsi que la *dinitrodiphénylamine* asymétrique, préparée avec le dinitrochlorobenzol et l'aniline. La nitration est effectuée en deux phases: on obtient d'abord avec de l'acide azotique dilué un produit intermédiaire, qui, sans être préalablement isolé, est ensuite transformé par chauffage avec un acide plus concentré en hexanitrodiphénylamine; 100 kg. de dinitrodiphénylamine asymétrique sont introduits à la température ordinaire, en agitant, dans 400 kg. d'acide azotique à 32° B., et la nitration est achevée à la température du bain-marie. Après que le produit intermédiaire fondant à 180-190°, de couleur jaune clair et composé essentiellement de tétranitrodiphénylamine asymétrique, a été débarrassé du liquide le surnageant, on ajoute 400 kg. d'acide azotique à 40° B., et l'on chauffe peu à peu à la température de l'eau bouillante. On obtient ainsi un produit jaune clair bien cristallisé, d'une grande pureté.

On a en outre recommandé le *trinitrotoluène* et le *nitrocrésol*. BORGMANN (1894) emploie des combinaisons salines de dinitrophénol (point de fusion, 113°), de dinitroorthocrésol, ou de dinitroparacrésol (point de fusion, 85°), ou d'un mélange de ces corps avec l'ammoniaque, l'aniline, l'orthotoluidine, la paratoluidine ou la naphtylamine, etc.

Le *nitrophénol* et surtout l'*acide picrique* sont souvent employés.

Le *nitronaphtol* a été proposé plusieurs fois. — Afin de produire la gélatinisation du coton-poudre soluble à une température qui ne soit pas dangereuse, c'est-à-dire au-dessous de 40°, la *nitronaphtaline* (point de fusion, 61°) est triturée avec de petites quantités déterminées de méladinitrobenzol (point de fusion, 89°,9) à 35°, température à laquelle le mélange de ces deux corps fond en un liquide sirupeux, bien que chacun d'eux pris isolément entre en fusion à une température beaucoup plus élevée. Dans le mélange ainsi obtenu, on incorpore ensuite le coton-poudre, et l'on obtient un liquide ayant la consistance d'un sirop, qui peut être employé pour préparer des explosifs.

HAUFF (1894) recommande la *trinitrorésorcine* pour la poudre sans fumée, — VOSWINKEL (1898), le *trinitrophénylate de peroxyde de sodium*, — SEIDLER, l'*acide diazosulfonique* (1899) et le *sel de sodium de l'acide naphtaline-monosulfonique*.

Poudres sans fumée. — Les poudres usuelles dites sans fumée peuvent, d'après GUTTMANN, être partagées en trois classes : 1° poudres pour la préparation desquelles on n'emploie que le coton-poudre insoluble, ou soluble ; 2° poudres préparées avec la nitroglycérine et la nitrocellulose soluble ou insoluble ; 3° poudres contenant de la nitrocellulose avec un dérivé nitré d'un hydrocarbure aromatique ou une substance analogue. Pour les *poudres de nitrocellulose pure*, celle-ci est simplement dissoute dans un solvant quelconque et elle est ensuite transformée en lamelles ou en grains. La *poudre française B*, la *poudre sans fumée allemande*, les poudres de *Wetteren*, de *Walsrode*, de v. FÖRSTER, etc., appartiennent à cette classe. Le Gouvernement français, v. FÖRSTER et quelques autres emploient comme dissolvant un mélange d'éther et d'alcool ; les autres fabricants allemands se servent de l'acétone. La nitrocellulose employée est ordinairement le coton-poudre insoluble, bien qu'on ait essayé quelquefois de se servir de la nitrocellulose de bois. On peut mettre au nombre des poudres de nitrocellulose pure les poudres E. C. et J. B. Le produit actuellement vendu comme poudre E. C. n° 2 contient un peu de camphre et est complètement imbibé d'éther alcoolisé, ce qui communique au grain une dureté plus grande.

A la seconde classe appartiennent les poudres de nitroglycérine et de nitrocellulose. La *ballistite* de NOBEL se compose de parties égales de nitroglycérine et de coton-poudre soluble, avec une addition de 1 à 2 p. 100 d'aniline ou de diphenylamine. Cette ballistite sert avec quelques modifications en *Italie*, en *Autriche* et pour certaines bouches à feu en *Allemagne*. En Italie, on la nomme *filite*, lorsqu'on lui donne la forme de filaments. La *cordite* adoptée par le Gouvernement britannique se compose de 58 parties de nitroglycérine, 37 p. de coton-poudre fortement nitré et 5 p. de vaseline, qui sont dissoutes dans 19,2 p. d'acétone.

CURSTIS et ANDRÉ fabriquent une poudre avec 44 parties de trinitrocellulose, 12 p. de dinitrocellulose et 40 p. de nitroglycérine, avec une addition de paraffine solide et d'une solution de gomme-laque, et la masse est transformée en grains à l'aide d'un mélange d'alcool et d'éther ; cette poudre est vendue sous le nom d'*ambérite*. LÉONARD (1895) prépare une poudre avec 155 parties de nitroglycérine, 50 p. de coton-poudre, 10 p. de lycopode et 4 p. de cristaux d'urate pulvérisés ; toutes ces substances sont dissoutes dans l'acétone.

Dans la troisième classe se rangent : l'*indurite* de MUNNRO, qui est préparée avec

de la nitrocellulose insoluble et de la nitrobenzine; la *poudre de Du Pont* (États-Unis), qui se compose aussi de nitrocellulose et de nitrobenzine. La *riflîte* serait formée de nitrocellulose de bois soluble, dissoute dans l'acétone et mélangée avec de la nitrobenzine, puis granulée. La poudre préparée à Reichenstein par GÜTLER sous le nom de *plastoménite* est obtenue par la dissolution de cellulose de bois nitrée dans du dinitrotoluène fondu.

A la classe des *poudres sans fumée diverses* appartiennent deux sortes de poudres qui sont vendues comme poudres de chasse par le Gouvernement français. L'une porte le nom de *poudre pyroxylée* et offre la composition suivante :

Coton-poudre soluble.....	28 p. 100
Coton-poudre insoluble.....	37 —
Azotate de baryte.....	29 —
Azotate de potasse.....	6 —

Le dissolvant pour cette poudre est un mélange d'alcool et d'éther. La *poudre J* a été indiquée par BRUNEAU et elle se compose de 83 parties de coton-poudre et 17 p. de bichromate d'ammonium. La SOCIÉTÉ DE DYNAMITE NOBEL a voulu aussi préparer une poudre sans fumée avec 70 à 99 parties de fécule nitrée (p. 806) et 30 à 1 p. de dinitrobenzol, mais ce produit ne semble pas avoir été employé.

Le bois employé pour la préparation de la *nitrocellulose de bois* était autrefois, comme pour la fabrication de la poudre de SCHULTZE, coupé en minces lamelles quadrangulaires. On a essayé de se servir pour la poudre moderne sans fumée de la cellulose de bois au sulfite ou à la soude, telle qu'elle est fournie aux papetiers. Cette espèce de cellulose est ordinairement livrée par les fabriques sous forme de feuilles minces, qui ne sont pas très poreuses, présentent une surface assez lisse et qui doivent être de nouveau réduites en pulpe avant qu'on puisse les nitrer. Une forme plus commode et en même temps une sorte très pure de cellulose est préparée par la fabrique de produits chimiques de WALDHOF. Cette cellulose ressemble au papier de soie, avec cette différence qu'elle est d'une structure moins compacte et qu'elle a plus d'analogie avec une gaze; elle est très poreuse et peut avec la main être déchirée facilement en petits morceaux, de sorte qu'on s'en sert directement pour la nitration. La cellulose de bois n'a pas encore été adoptée par un grand nombre de fabriques, parce qu'elle ne donne pas une poudre aussi tenace que le coton-poudre.

Rappelons ici que l'expression de *nitrocellulose soluble* comprend cette espèce de nitrocellulose qui se dissout dans un mélange d'alcool et d'éther, mais qu'elle n'a pas une composition absolument constante, sa teneur en azote pouvant s'élever jusqu'à 12,78 p. 100, pendant que la nitrocellulose insoluble peut aussi contenir entre 12,78 et 14,14 p. 100 d'azote. Mais cela n'indique pas que la nitrocellulose soluble contient de l'hexanitrocellulose ou nitrocellulose insoluble; elle peut être un mélange de différentes sortes de nitrocelluloses insolubles, c'est-à-dire de degrés intermédiaires de la nitration jusqu'à la pentanitrocellulose, mais le tout doit être soluble à l'éther alcoolisé. En même temps, il est nécessaire que la nitrocellulose réponde à certaines conditions, pour que la poudre fabriquée avec elle puisse convenir aux usages spéciaux que l'on a en vue. On fera donc, par exemple, certaines poudres avec une nitrocellulose soluble contenant moins d'azote, et d'autres sortes avec une nitrocellulose qui offre une teneur en azote aussi élevée que possible, qui permette encore une solubilité complète.

On sait que jusqu'ici il était impossible de produire une nitrocellulose contenant 14,14 p. 100 d'azote, c'est-à-dire entièrement composée d'hexanitrocellulose. Ordinairement, le coton-poudre qui est la forme d'hexanitrocellulose la plus employée, contient environ 12 p. 100 de fulmi-coton soluble. Lorsqu'on emploie de l'hexanitrocellulose, on doit donc régler avec soin la teneur en nitrocellulose soluble, ce que l'on peut faire par un mélange convenable ou en employant des moyens particuliers pendant la préparation.

La nature du dissolvant employé constitue un point très important relativement à la composition finale de la poudre. Bien qu'on s'efforce presque toujours de l'expulser complètement par vaporisation, il en reste toujours dans la poudre de faibles traces et surtout des impuretés qu'il peut renfermer. L'espèce du dissolvant a une grande influence sur la structure et l'aspect de la pâte produite, car suivant le dissolvant la poudre finie peut offrir une densité et une surface différente et avec cela une vitesse de combustion variable. On sait que l'éther est fréquemment acide et bien que la poudre, après l'évaporation de l'éther, ne semble pas être acide, il peut cependant arriver, si l'on ne prend pas les précautions nécessaires, que l'essai calorifique soit moins bon que cela doit être. L'acétone qui doit être employée à la fabrication des poudres sans fumée doit satisfaire exactement à certaines conditions. Une bonne acétone doit être tout à fait limpide et se mêler à l'eau distillée en toutes proportions, sans qu'il se forme un précipité. Elle ne doit pas contenir plus de 0,005 p. 100 d'acide et plus de 0,1 p. 100 d'aldéhyde. A l'épreuve iodométrique de KRÄMER, elle doit donner au moins 98 p. 100 d'acétone pure et, traitée par une solution de permanganate de potassium à 0,1 p. 100, la coloration doit persister pendant deux minutes au moins. L'acétone de BLANK, de Berlin, telle qu'elle est livrée en grandes quantités pour les usages militaires, offre un poids spécifique de 0,7965. 98 p. 100 de cette acétone doivent distiller entre 56°,2 et 56°,4. La coloration, lors de l'essai au permanganate, persiste 9 minutes et elle contient 0,00225 d'acide. On a essayé de mélanger l'acétone avec un peu d'alcool, et il semble qu'alors la poudre brûle un peu plus lentement, mais on peut obtenir qu'il en soit ainsi d'une autre manière.

Préparation des poudres sans fumée. — La nitrocellulose est desséchée à une température inférieure à 40°. On peut aussi, en vue de l'élimination de l'humidité, *alcooliser* la nitrocellulose, opération qui consiste à ajouter de l'alcool concentré à la nitrocellulose humide, par laquelle l'alcool est dilué, et à évaporer l'alcool dilué. Comme les points d'ébullition de l'alcool concentré et de l'alcool modérément étendu sont à peu près les mêmes et qu'ils sont beaucoup plus bas que celui de l'eau, l'humidité est ainsi éliminée beaucoup plus rapidement.

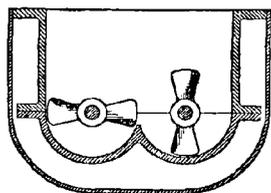


Fig. 551. — Malaxeur de Werner et Pfeleiderer.

La dissolution de la nitrocellulose dans le dissolvant est effectuée au moyen de malaxeurs. Ceux de WERNER et PFLEIDERER, de Cannstadt, sont presque exclusivement employés (fig. 551). Ils consistent en une auge, formée de deux moitiés de cylindre juxtaposées et surmontées d'une caisse quadrangulaire, dont le fond offre alors à peu près la forme d'un W. Dans chacune de ces moitiés de cylindre tourne un arbre muni d'une

aillette hélicoïdale. Les ailettes tournent en sens opposé et l'une fait deux fois autant de rotations que l'autre. En général, le mélange pour poudre sans fumée cesse d'être explosif dès que le dissolvant a été ajouté et il n'est que combustible, de sorte qu'ordinairement ces machines peuvent être faites simplement en fer. Comme le coton-poudre possède une grande faculté d'absorption, la quantité de dissolvant employée est à peu près égale en poids à celle du coton; elle varie cependant avec le temps qui est employé pour le malaxage. Il est possible de travailler avec une petite quantité de dissolvant, en admettant que le malaxage du mélange soit prolongé pendant un temps suffisamment long. Lorsque la pâte sort de la machine, après y avoir été malaxée pendant un temps variant de trois à dix heures, elle offre un aspect tout à fait homogène, elle est très transparente et à peu près la consistance de la gomme molle.

Nombre de poudres au fulmi-coton pur, comme la poudre de Walsrode, sont transformées en grains, et à cet effet on déverse le mélange dans l'eau chaude et on y souffle de la vapeur d'eau, qui divise la pâte et la granule. D'autres poudres sont transformées en filaments, par compression dans une presse-filière, comme la *cordite*; mais, en général, lorsqu'il s'agit de poudres de guerre, la pâte est soumise à l'action de laminoirs chauffés et réduite en lames minces, opération dans laquelle le dissolvant est en même temps expulsé par la chaleur des cylindres lamineurs. La température donnée à ces derniers dépend du point d'ébullition du dissolvant employé, mais en général elle ne dépasse pas 60°. Le laminage produit en même temps le mélange complet et la dissolution des particules de nitrocellulose, qui ne s'étaient pas dissoutes lors du malaxage. Lorsque le laminage de la pâte en une lame de l'épaisseur désirée est achevée, on porte la lame dans une machine à découper, qui la divise en petits carrés ou lamelles de la grandeur voulue. Si la poudre doit avoir la forme de cubes au lieu de celle de lamelles minces, on colle ensemble plusieurs plaques de poudre.

Après le laminage et le découpage, la poudre contient encore une petite quantité du dissolvant, qui exige un temps assez long pour son expulsion complète. C'est pour cela que la poudre est traitée dans des étuves, fréquemment pendant plus d'une semaine, à moins qu'il ne soit utile d'y conserver une petite fraction du dissolvant. Pour la *ballistite* de NOBEL, qui contient un mélange de nitroglycérine et de coton-poudre soluble, on faisait absorber d'abord la nitroglycérine par du coton-poudre soluble dans un vase où on avait fait le vide, puis on éliminait par compression l'excès de nitroglycérine et on chauffait le mélange restant, afin de dissoudre le coton-poudre. D'après LUNDHOLM et SAYERS, le coton-poudre soluble se dissout facilement, si on le met en suspension dans une grande quantité d'eau avec de la nitroglycérine. A cet effet, la nitroglycérine et le coton-poudre sont introduits dans un vase avec de l'eau bouillante et brassés au moyen d'air ou de vapeur, ce qui produit la réunion de la nitroglycérine et du fulmi-coton; cependant, on peut arriver au même résultat en maintenant l'eau à la température de 60° et en abandonnant le mélange à lui-même pendant quelques jours en l'agitant de temps en temps. Lorsque la gélatinisation est terminée, le mélange est d'abord comprimé, afin d'éliminer la majeure partie de l'eau, et il est ensuite transformé en lames minces à l'aide d'un laminoir chauffé, pour être ensuite finalement découpé à la manière ordinaire. Comme on sait que la nitroglycérine seule ne dissout pas la cellulose très fortement nitrée avec l'aide des moyens ordinaires, on emploie pour la fabrication de la *ballistite*

le coton-poudre soluble. ABEL et DEWAR ont trouvé que l'on peut obtenir une réunion complète du coton-poudre et de la nitroglycérine lorsqu'on les dissout tous les deux dans un solvant commun.

La *cordite* (anglaise) se compose d'un mélange de 58 parties de nitroglycérine et 37 p. de coton-poudre, contenant 10 p. 100 environ de nitrocellulose soluble; le mélange est fait à la main et ensuite traité dans un malaxeur pendant trois heures et demie par 19,2 parties d'acétone. On ajoute après cela 5 parties de vaseline et l'on malaxe pendant trois autres heures et demie, puis on réduit la masse en filaments, en se servant de presses à vis ou de presses hydrauliques. La filière, suivant la grosseur du filament à produire, est munie de un ou plusieurs orifices par lesquels la pâte sort sous la forme d'une corde sans fin. Celle-ci, lorsqu'il s'agit de grosses sortes, est immédiatement coupée à la longueur nécessaire pour les cartouches, ou lorsqu'il s'agit de poudre pour fusils elle s'enroule automatiquement comme dans le bobinage du fil, sur des tambours en tôle d'acier, par quantités de 0,5 kg. Le découpage des grosses sortes a lieu sur des tambours, comme les bougies filées, ou bien la corde est entraînée sur un ruban sans fin, qui porte des couteaux convenablement distancés, et elle passe avec lui sous un petit cylindre rotatif. La corde reposant sur les couteaux est coupée par la pression de ce dernier, après quoi les fragments sont enlevés par un gamin et placés sur des cadres perforés dans des étuves, où la cordite est exposée à un courant d'air à 38° pendant trois à huit jours, suivant la grosseur des filaments, afin d'expulser autant que possible toute l'acétone. Après le séchage a lieu la sélection des cordes de différents diamètres et la combinaison entre elles pour obtenir des charges susceptibles de fournir des résultats uniformes. Pour le chargement des cartouches de fusils de guerre, on tord ensemble des cordes en montant dix tambours sur un tambour plus grand; puis on tord de nouveau six de ces nouvelles cordes, de façon à obtenir une corde de 60 torons. Pour le chargement des gargousses, les cordes sont préparées à la main et pour celui des cartouches à blanc la corde est découpée perpendiculairement à son axe en rondelles minces, que l'on empile dans les étuis.

Comme toutes les poudres sans fumée colloïdales, la cordite brute, même sous la haute pression qui règne dans les bouches à feu, brûle de la surface à l'intérieur, et cela a été observé sur des fragments de ballistite et de cordite projetés sans être complètement brûlés, les premiers ayant conservé leur forme cubique, les seconds leur forme cylindrique, avec une netteté aussi parfaite que s'ils ne faisaient que sortir de la machine, mais leur grosseur ou leur diamètre était considérablement amoindri. Grâce à cette particularité, il est possible d'employer un seul numéro de poudre, et suivant le calibre de la pièce, la chambre à poudre et la longueur du canon, on peut ne changer que la grosseur des cubes pour la ballistite et le diamètre du filament pour la cordite, pour obtenir une combustion plus ou moins vive, parce que même dans ce cas la vitesse de la combustion est en raison directe de la surface de la masse. Une cordite dont les filaments sont découpés en petits disques minces, comme c'est le cas pour la poudre de guerre autrichienne, brûle avec le maximum de vitesse, et l'on emploie comme poudre de tir une cordite dans laquelle on a aussi supprimé la vaseline qui modère la combustion.

Pour préparer, d'après FÖRSTER (1895), une *poudre de chasse sans fumée volumineuse*, on prend 20 p. 100 de coton-poudre soluble et 80 p. 100 de cellulose

fortement nitrée, que l'on malaxe avec un dissolvant du coton-poudre soluble, composé de 60 parties d'éther et 34 p. d'alcool; on lamine en rubans de 0,1 mm. environ d'épaisseur, on découpe ceux-ci en lamelles assez grandes relativement à leur épaisseur, ayant 1,8 mm. de côté, et on les dessèche aussi rapidement que possible. Par suite de la gélatinisation incomplète, la surface de la masse est rugueuse, au lieu d'être lisse comme cela a lieu pour les autres poudres; en outre, par cette surface et par suite de la faible épaisseur des lamelles, le dissolvant, la dessiccation étant faite avec soin, se volatilise rapidement et complètement, ce qui, aussi à cause de la surface relativement grande des lamelles, fait prendre à ces dernières une forme ondulée.

D'après v. ROMOCKI (1898), on obtient une *poudre sans fumée stable* de la manière suivante : on dissout 75 parties de nitrocellulose et 25 parties de nitrobenzine dans de l'éther acétique et l'on ajoute de l'eau. Le liquide séparé du précipité par décantation est distillé et l'on récupère ainsi la presque totalité de l'éther acétique. Le précipité est lavé jusqu'à ce qu'il ne sente plus l'éther acétique, puis desséché et comprimé lorsqu'il est encore chaud.

HALSEY et SAVAGE (1898) préparent une *poudre sans fumée* en mélangeant :

Picrate d'ammonium.....	68 parties
Bichromate de potassium.....	26 —
Manganate de potassium, ou de sodium, ou pertungstate de potassium.....	7 —

Ces proportions conviennent pour la poudre à canon; pour en préparer une pour fusils et armes analogues, on emploie une quantité plus grande de picrate d'ammonium et l'on diminue en proportion les autres éléments.

[Suivant B. DE LA ROQUE (1900), la *lyddite* anglaise, de même que la *mélinite* française, a pour unique élément l'*acide picrique*. On comprend quelquefois sous le nom de lyddite ou de mélinite un produit résultant de la réaction de l'acide nitrique sur le crésol, mais il serait préférable de réserver à ce produit le nom de *crésylite* ou *trinitrocrésol*. Bien que la lyddite soit un des plus redoutables explosifs, il existe cependant quelques corps capables de produire des effets destructifs encore plus puissants; tels sont, par exemple, le *tétranitrocrésol*, le *nitrate de glycolle* et le *dinitro-éthane*.]

Explosifs de sûreté. — Les accidents fréquents résultant de l'inflammation du grisou et de la poussière de charbon ont donné lieu à la création de Commissions du grisou ¹. La Commission française, dont les travaux ont été les plus importants, a trouvé que le danger de l'inflammation du grisou lors du sautage est d'autant moins grand que la température dégagée par le coup de mine est plus inférieure à 2200°; à 1500°, tout danger serait exclus (mais aucun explosif ne se trouve dans

1. La Commission prussienne du grisou a émis cette opinion, que des explosifs brisants, comme la nitroglycérine, le coton-poudre et les gélamines détonantes préparées avec ces corps, dans une détonation produite par une capsule suffisamment forte, ne pouvaient enflammer ni la poussière de charbon ni le grisou. Quelques membres de la commission allèrent même encore plus loin et arrivèrent à cette conclusion que les explosifs seraient d'autant plus sûrs que leur brisance est plus grande. LOHMANN a montré que cette prétendue sécurité des explosifs brisants n'existe pas en réalité et que la dynamite à la guhr, la dynamite-gomme, la gélatine détonante et le coton-poudre sont très dangereux, aussi bien avec le grisou qu'avec la poussière de charbon.

ces conditions). On a recommandé surtout l'azotate d'ammonium, mélangé avec d'autres explosifs (1890). Il est aussi fréquemment employé depuis quelque temps.

D'après LOBRY DE BRUN, le fulminate de mercure peut provoquer l'explosion de l'azotate d'ammonium. L'addition de substances qui sont explosives par elles-mêmes augmente beaucoup l'effet. La *bellite* produit une explosion extrêmement vive.

DAHMEN (1896) mélange de l'azotate d'ammonium bien desséché avec un hydrocarbure fondu et il ajoute un chromate ou un bichromate réduit en poudre extrêmement fine, qui doit ensuite être mélangé à la masse aussi intimement que possible. Pour diminuer l'hygroscopicité de l'azotate d'ammonium, on l'enrobe ou ses particules dans un hydrocarbure insoluble dans l'eau. Comme exemple de cet explosif de sûreté, nous citerons le mélange suivant : azotate d'ammonium, 92 parties, phénanthrène, 5,5 p., bichromate de potasse 2,5 p.

KÖNIG (1894) et WAGNER (1895) recommandent des mélanges d'azotate d'ammonium et de résines.

Les POUDRERIES de COLOGNE-ROTTWEILER (1896) préparent une *poudre de mine de sûreté* en mélangeant intimement de l'azotate d'ammonium avec une matière grasse animale ou végétale. — D'après KELBETZ (1897), on mélange 100 p. d'azotate d'ammonium avec 10 p. de savon.

ROUX (1897) recommande l'azotate d'ammonium mélangé avec du trinitrocrésol-ammonium.

FAVIER (1889 et 1891) mélange de l'azotate d'ammonium avec 7 à 10 p. 100 de mononitronaphtaline, de binitronaphtaline ou de trinitronaphtaline.

La *romite* est de l'azotate d'ammonium avec de la naphtaline (1889); la *sécurité* de l'azotate d'ammonium avec du dinitrobenzol (1890).

MOSCHEK (1893) propose l'azotate d'ammonium mélangé avec des germes d'orge.

La CASTROPER SICHERHEITSPRENGSTOFF-GESELLSCHAFT (1898) recommande :

Azotate d'ammonium.....	90 p. 100
Anthracène.....	7 —
Peroxyde de manganèse.....	3 —

FRANK (1898) donne la formule suivante :

Azotate d'ammonium.....	89 parties
Dinitrobenzine.....	7 —
Permanganate de potasse.....	4 —

KUBIN (1894) propose de mélanger le nitrate d'ammonium avec les azotates des combinaisons amidées et nitroamidées du benzol, du toluène, du xylène et de la naphtaline. Le nitrate d'aniline ou de toluidine et l'azotate d'ammonium sont mélangés en proportions telles que lors de l'explosion le carbone et l'hydrogène puissent brûler en se transformant le premier au moins en oxyde de carbone et l'hydrogène en eau, ce qui correspond comme limite supérieure à une proportion approximative de 1/5 des substances combustibles et 4/5 des substances comburantes (oxygénées).

Suivant VOLPERT (1899), les sels des acides sulfureux, pyrosulfureux, polysulfurique et polythionique, ainsi que les sels des acides analogues du sélénium, du tellure, du phosphore, du silicium et de l'antimoine, y compris ceux des acides méta rendent de très grands services en augmentant la sécurité des explosifs.

Comme types de ces sels nous citerons : le sulfite de potassium K^2SO^3 , le pyrosulfite de potassium $K^2S^2O^5$, le pyrosulfate de potassium $K^2S^2O^7$, le thiosulfate de sodium $N^2S^2O^3$, le trithionate de baryum BaS^2O^6 , le métaphosphate de sodium $NaPO^3$. Si on prépare, par exemple, comme à l'ordinaire, un mélange explosif composé de :

I. Azotate d'ammonium.....	91	p. 100
Azotate de potassium.....	4	—
Résine.....	5	—

et si l'on compare la limite d'inflammation dans la galerie grisouteuse (ou chargée de poussière de charbon) avec un mélange se composant de :

II. Azotate d'ammonium.....	82,73	p. 100
— de potassium.....	4,67	—
Résine.....	4,60	—
Thiosulfate de sodium.....	8,00	—

on remarque qu'en se servant de cartouches paraffinées l'explosif I ne permet pas une charge de 450 gr. sans bourrage dans un air avec 9 p. 100 de grisou sans produire une détonation, qu'au contraire des charges de 600 à 700 avec l'explosif II sont sans danger. En outre, la force explosive ne diminue pas sensiblement; l'épreuve à l'aide du cylindre de plomb en employant 50 gr. de chacun de ces mélanges détonants donne les mêmes résultats.

Le tableau de la page 816 donne, d'après GUTTMANN (1899), la composition de différents *explosifs de sûreté* à base d'azotate d'ammonium.

On a aussi ajouté des sels contenant de l'eau de cristallisation ¹ ou des substances inertes; NOBEL, par exemple, donne les formules suivantes :

Nitroglycérine.....	52	60	40
Kieselguhr.....	14	—	—
Cristaux de soude.....	34	—	—
Chlorure d'ammonium.....	—	40	60

On a également employé avec succès le sulfate de magnésium, la sciure de bois, la farine de seigle, etc. Voici, par exemple, d'après GUTTMANN (1899), la composition de quelques *explosifs de sûreté à base de nitroglycérine*, avec addition des substances dont il vient d'être question (voy. le tableau de la page 817).

1. En général, l'usage des *dynamites à grisou avec carbonate de sodium* s'est peu répandu, malgré les recommandations de la commission du grisou. On se plaint surtout du peu de stabilité de cette préparation. On ne peut pas la conserver plus de quatre semaines, parce que au bout de ce temps elle commence à perdre beaucoup de sa puissance; la brisance elle-même est faible, parceque la force de l'explosif est aussi diminuée par le grand refroidissement des gaz qui en résulte; sa force est à peu près double de celle de la poudre noire ordinaire. En outre, par une grande chaleur, la sûreté est illusoire, parce que les cristaux de soude perdent leur eau de cristallisation même à une température inférieure à 34°. En outre, elle coûte plus cher que les autres dynamites.

NOM COMMERCIAL DE LA POUDRE	AZOTATE D'AMMONIUM	AZOTATE DE BARYUM	SALPÊTRE DE POTASSIUM	COTON-POUDRE SOLUBLE	DINITROBENZÈNE	DINITROBENZÈNE ET CHLORURE DE NAPHTHALENE	DINITRONAPHTHALENE	CHLORHYDATE D'ANILINE	SOUFRE	SCIERE DE BOIS	SCIERE DE BOIS ET AMIDON	RÉSINE	NAPHTHALENE	NAPHTHALENE CHLORÉE	HUILE VÉGÉTALE	CHLORURE D'AMMONIUM	CHLORURE DE SODIUM	BIGRANATE DE POTASSIUM	PERMANGANATE DE POTASSIUM	CYANURE DE FER ET DE POTASSIUM	SULFATE D'AMMONIUM	DEXTRINE	SUCRE CRISTALLISÉ	MATIÈRE COLORANTE
Ammonite.....	88	—	—	—	—	—	13	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Amvis.....	90	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bellite n° 1.....	83,5	—	—	—	16,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
— n° 2.....	93,5	—	—	—	6,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cologne-Rottweiler.....	93	0,9	—	—	—	—	—	—	1,2	—	—	—	6,5	—	4,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dahmenite A.....	91,3	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Electronite n° 2.....	93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Faversham.....	85	—	—	—	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Favier n° 0.....	80,6	—	—	—	—	6,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
— n° 2.....	80,9	—	—	—	—	11,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ferrifactor.....	90	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Flammivore.....	85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fractorite.....	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Française pour carrières. 80	—	—	—	—	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Française pour bouillères. 80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Nitroferite n° 1.....	93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Autrichienne M. C. III.....	91,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pembrite.....	93	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Progressite.....	89,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Roburite n° 1.....	87,5	—	—	—	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
— n° 2.....	87	—	—	—	11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Westfaite n° 1.....	95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
— n° 2.....	91	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
— perfectionnée. 9a	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

NOM COMMERCIAL DE LA POUDRE	NITROGLYCÉRINE	COTON-POUDRE	NITROGLATINE	AZOTATE DE POTASSIUM	AZOTATES DE BARYUM ET DE POTASSIUM	AZOTATE DE SODIUM	AZOTATE D'AMMONIUM	ECURE DE BOIS	ECURE DE BOIS ET CHARBON DE BOIS	BOIS MORT	FARINE DE SEIGLE	KIESELGURR	CARBONATE DE MAGNÉSIUM	SULFATE DE MANGANESE	BICHRONATE DE POTASSIUM	CRISTAUX DE SOUDE
Gélatine-ammoniaque A.....	30	3	—	—	—	—	67	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Géligite-ammoniaque.....	29,3	0,7	—	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Antigrisou.....	27	1	38,5	—	—	—	72	—	10,5	—	—	—	1,5	—	—	—
Carbogélatine.....	25	—	—	40,5	35	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—
Carbonite.....	25	—	—	—	—	30,5	—	—	—	39,5	—	—	—	—	5	—
Carbonite à houille I.....	25	—	—	—	—	24,5	—	—	—	40,5	—	—	—	—	5	—
Carbonite à houille II.....	30	—	—	—	—	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Forcite antigrisouteuse n° 1.....	29,4	0,6	—	—	—	—	—	12	—	—	—	—	—	44	—	—
Forcite antigrisouteuse n° 2.....	44	—	—	—	—	—	—	7	—	—	—	—	—	—	—	—
Géligite (gélatine-dynamite).....	60	5	—	28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Grisouite.....	52,9	—	—	—	—	—	—	12	—	—	—	—	—	32,7	—	—
Grisouite.....	44	—	—	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—	44	—	—
de Matagne.....	25	—	—	—	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kynite.....	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Poudre Ardeer Nobel.....	33	—	—	5	—	—	—	7	—	11	—	—	—	49	—	—
Rhéxite.....	64	—	—	—	—	18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dynamite de sûreté.....	24	1	—	—	—	—	75	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dynamite de sûreté.....	52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
à grisou.....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Dynamite à grisou de Witten-berger.....	25	—	—	—	35	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—
Phœnix I.....	30	—	—	—	—	30	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—
Phœnix II.....	25	—	—	—	34	1	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—
Phœnix III.....	25	—	—	—	—	35	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—

La fabrique de Schlebusch donne comme tout à fait sûre la *carbonite* suivante :

Nitroglycérine.....	25 p. 100
Azotate de baryum.....	1 —
— de potassium.....	34 —
Sciure de bois.....	10 —
Farine de seigle.....	20,5 —
Carbonate de sodium.....	0,5 —

HEISE (1898) a essayé les explosifs de sûreté suivants :

EXPLOSIFS	COMPOSITION DE L'EXPLOSIF	TEMPÉRATURE D'EXPLOSION CALCULÉE	FORCE CALCULÉE DE 1 KG. DE L'EXPLOSIF
Carbonite I.	P. 100. 25,0 Nitroglycérine. 30,5 Azotate de soude. 39,5 Farine (avec 2,5 H ² O). 5,0 Bichromate de potasse.	Degrés. 1 868	Kilogrammètres. 239 000
Carbonite II.	30,0 Nitroglycérine. 24,5 Azotate de soude. 40,5 Farine (avec 2,5 H ² O). 5,0 Bichromate de potasse.	1 821	232 000
Poudre de sûreté Rottweiler.	93,0 Azotate d'ammonium. 4,9 Huile. 1,2 Soufre. 0,9 Azotate de baryte.	1 774	265 000
Dahmenite A.	91,3 Azotate d'ammonium. 6,475 Naphthaline. 2,225 Bichromate de potasse.	2 064	341 000
Roburité I.	87,5 Azotate d'ammonium. 7,0 Dinitrobenzine. 0,5 Permanganate de potasse. 5,0 Sulfate d'ammonium.	1 616	220 000
Westfalite.	91 Azotate d'ammonium. 4 — de potasse. 5 Résine.	1 806	274 000

Pour les essais dans des mélanges grisouteux à 8-8 1/4 p. 100, on a employé des amorces avec 2 gr. de fulminate de mercure. Après avoir rempli la chambre d'explosion avec le mélange grisouteux à 8 p. 100, on y mettait encore en suspension 1 litre de poussière de charbon d'une couche de houille grasse. Le tirage au mortier donna les résultats suivants : la carbonite, la carbonite I et la carbonite II n'enflammaient pas le mélange grisouteux à 8 p. 100. Les plus fortes charges

employées s'élevaient à 900 gr. pour la carbonite, 725 gr. pour la carbonite I et 735 gr. pour la carbonite II. La poudre de sûreté Rottweiler enflammait avec 250 gr. de charge et était sûre avec 200 gr. La dahmenite A était sûre avec une charge de 450 gr. et enflammait avec 500 gr. La dahmenite A comprimée et granulée (poudre Victoria) était au contraire tout aussi sûre que les carbonites avec les plus fortes charges employées : 700 gr. La roburite I était sûre avec 300 gr. et enflammait avec 350 gr. Dans ces derniers temps, la fabrique de roburite a encore présenté une roburite I de la composition connue, mais traitée d'une façon particulière et qui, comme la poudre Victoria, est fortement comprimée après avoir été finement pulvérisée et concassée à la grosseur du grain de la poudre de chasse. Dans les cinq expériences de tirages effectuées avec cette poudre, le mélange grisouteux à 8 p. 100 n'a pas été enflammé. Pour la westphalite, il n'y avait pas d'inflammation avec 350 gr. et un peu au delà, mais l'inflammation se produisait dès qu'on commençait à approcher de 400 gr. La différence constatée pour les différents explosifs à base d'azotate d'ammonium n'est pas par conséquent bien grande. — Si l'on désigne par *a* les tirages dans la poussière de charbon seule ou dans la poussière de charbon avec 2 1/2 p. 100 de grisou, par *b* ceux dans des mélanges grisouteux à 6 1/2 p. 100 et par *c* ceux dans des mélanges grisouteux à 8 p. 100, on obtient :

1. Carbonite :
Condition *a*, *b* et *c* : sûre avec les charges employées.
- 2 et 3. Carbonites I et II :
Condition *c* : sûre avec les charges employées.
4. Poudre de sûreté Rottweiler :
Condition *a* : sûre avec 500, dangereuse avec 550 gr.
— *b* : — — 400, — — 450 —
— *c* : — — 200, — — 250 —
5. Dahmenite A :
Condition *a* : sûre avec 550, dangereuse avec 600 gr.
— *b* : — — 450, — — 500 —
— *c* : — — 450, — — 500 —
6. Dahmenite A comprimée et granulée :
Condition *c* : sûre avec les charges employées.
7. Roburite I :
Condition *a* : sûre avec 450, dangereuse avec 500 gr.
— *b* : — — 450, — — 500 —
— *c* : — — 300, — — 350 —
8. Westfalite :
Condition *a* : sûre avec 550, dangereuse avec 600 gr.
— *b* : — — 450, — — 500 —
— *c* : — — 350, — — 400 —

HEISE divise les explosifs en deux groupes, le premier comprenant ceux qui n'enflamment pas les mélanges à 8 p. 100 de grisou avec des charges de 600 à 700 gr. tirées sans bourre au mortier, le deuxième groupe renfermant ceux qui déterminent l'inflammation dans les mêmes conditions. Au premier groupe appartiennent : la carbonite, les carbonites I et II et la dahmenite A granulée; dans le second se rangent la poudre de sûreté Rottweiler, la dahmenite A, la roburite I et la westphalite. Dans le tableau suivant, le degré de sécurité correspondant à ces groupes

est indiqué par I et II. D'après les résultats des tirages avec cartouches libres, la carbonite serait un peu plus sûre que la carbonite I et la carbonite II, et cette dernière est à son tour un peu plus dangereuse que la carbonite I. C'est pour cela que les trois explosifs reçoivent les désignations Ia et Ib et Ic, tandis que la dahmenite A granulée porte simplement la désignation du groupe I. Dans le groupe II les différences ne semblent offrir que peu d'importance. Il faut ici être plus prudent, parce qu'il s'agit exclusivement d'explosifs différents quant à leur composition, leur mode d'emploi et leur encartouchage. HEISE, se basant sur les expériences de tirages effectuées en 1899, pense avec quelque vraisemblance qu'on ne peut admettre un degré de sécurité assez grand que pour la dahmenite A. C'est pour cela que cet explosif a reçu la désignation IIa.

EXPLOSIFS	TEMPÉRATURE DE DÉTONATION	QUANTITÉ DE CHALEUR DÉGAGÉE PAR 1 KG.	FORCE DÉVELOPPÉE PAR 1 KILOGRAMME	EXPANSION DU MORTIER DE PLOMB POUR 10 GR.	POIDS D'EXPLOSIF NÉCESSAIRE POUR PRODUIRE UN TRAVAIL DE 2500 KGM.	EXPANSION PRODUITE DANS LE MORTIER DE PLOMB PAR LE POIDS D'EXPLOSIF CAPABLE DE FOURNIR UN TRAVAIL DE 2500 KGM.	DEGRÉ DE SÉCURITÉ
	Degrés.	Calories.	Kgm.	Cm ² .	Gr.	Cm ² .	
Carbonite.....	1 845	628	231 000	206	10,82	233	Ia
Carbonite I.....	1 868	652	239 000	231	10,46	246	Ib
Carbonite II.....	1 821	633	232 000	246	10,78	284	Ic
Poudre de sûreté Rottweiler.	1 774	725	265 000	342	9,43	335	II (b)
Dahmenite A.....	2 064	914	341 000	444	7,33	320	II (a)
Dahmenite A granulée.....	2 064	914	341 000	338	7,33	254	I
Roburite I.....	1 616	612	220 000	321	11,36	368	II (b)
Westfalite.....	1 866	749	274 000	389	9,12	268	II (b)

Des expériences analogues ont été faites par HOHMANN (1893), POSPISIL (1895), WINKHAUS (1895 et 1896), GEORGI (1896), PUSCH (1896) et v. LAUER (1897).

La dahmenite A employée dans la mine König, dans la Haute-Silésie, n'a pas donné de bons résultats. L'endroit où l'explosion s'était produite, toutes les fois que les coups avaient agi, était, il est vrai, beaucoup plus clair que lorsqu'on employait de la poudre, mais s'il y avait entre eux des ratés, on voyait apparaître de grandes quantités de gaz nitreux, dont la présence était extrêmement gênante. Ce phénomène se produisait surtout lorsqu'on se servait de cartouches qui avaient séjourné pendant plusieurs semaines dans la mine. Le coût élevé de l'explosif, qui s'ajoutait encore à cet inconvénient, fit que l'administration de la mine décida de s'abstenir désormais de son emploi. La dépense en matières explosives, en se servant de la dahmenite A, comparée à celle résultant de l'emploi de la poudre de mine ordinaire, et calculée par tonne de houille, était supérieure de 26 centimes 1/4 avec l'exploitation par galeries, de 12 centimes 1/2 avec l'exploitation par piliers; les prix de revient eux-mêmes s'élevaient à 28 centimes 3/4 et 18 centimes 3/4.

La SOCIÉTÉ LA CARBONITE (1898) recommande l'addition de chromates ou de per-

manganates. Des expériences ont montré que les explosifs à base de *nitroglycérine* additionnés des sels en question ne produisent pas d'inflammation, avec la plus forte charge permise et en présence de poussière de charbon, dans un mélange grisouteux à 9 p. 100 et réalisent par suite de la manière la plus parfaite les conditions de sécurité que l'on peut exiger d'une poudre de mine. Comme exemple d'un pareil explosif, on indique une composition dans laquelle le bichromate de potassium peut être remplacé par le chromate ou le permanganate de potassium; la teneur pour cent en azotate de sodium et sciure de bois ou farine peut varier dans des limites peu étendues, suivant la propriété que l'on veut donner à l'explosif : nitroglycérine 30 p. 100, azotate de sodium 28,5 p. 100, sciure de bois ou farine 36,5 p. 100, bichromate, chromate ou permanganate de potassium 5 p. 100.

Autres explosifs. — Parmi les autres explosifs, nous mentionnerons les suivants :

Dynamite Bælen : Dinitrocellulose, nitroglycérine, poix et matières analogues.

Poudre Bobauf : Picrate de potassium.

Poudre Désignolles : Picrate de potassium.

Hellhoffte : Nitrobenzol dans acide azotique.

Aniline fulminante : Chromate de diazobenzol.

Mellinite : Coton-poudre soluble dans éther azoteux.

Nitrocactine : Picrates d'hydrocarbures.

Panclastite : Acide hypoazotique et sulfure de carbone.

Potentite : Coton-poudre avec salpêtre.

Rhezite : Nitroglycérine avec sciure de bois et salpêtre.

Roburite : Chloronitrobenzol et salpêtre.

Tonite : Coton-poudre avec azotate de baryum.

Explosifs avec oxygène liquide. — Des expériences effectuées par la Société DES MACHINES A GLACE LINDE (1898) ont montré qu'à la pression atmosphérique un mélange d'oxygène liquide sous une forme plus ou moins pure et d'une substance oxydable se comporte d'une manière analogue à la dynamite, c'est-à-dire qu'avec l'allumage ordinaire il brûle sans danger, tandis que, enflammé au moyen de capsules détonantes, il produit des explosions à effet brisant. On est parvenu à obtenir avec ce mélange un explosif très actif, qui peut être préparé à très peu de frais.

Pour fabriquer le nouvel explosif, on emploie d'une part de l'air atmosphérique duquel on a éliminé par évaporation une partie plus ou moins grande de l'azote, et d'autre part différentes substances oxydables, comme le charbon de bois, la cellulose de bois, le soufre, le pétrole, etc. Mais l'explosif ne doit être préparé qu'au moment où l'on doit s'en servir et sur le lieu même de son emploi par mélange de l'oxygène liquide avec la substance oxydable, et à cause de la volatilisation de l'oxygène il ne peut pas être conservé. Si des sautages doivent être pratiqués sur le même lieu pendant un long temps, comme c'est le cas pour les travaux de mine, la construction des tunnels, etc., le nouvel explosif, en se servant d'une machine spéciale pour la liquéfaction de l'air, revient beaucoup moins cher que ceux qui ont été employés jusqu'ici¹. En choisissant convenablement la substance oxydable et en employant de

1. [Ce procédé, qui a été essayé en Allemagne dans une mine de houille, est appliqué au percement du tunnel du Simplon; deux appareils de LINDE (voy. *Liquéfaction de l'air*), produisant 6 à 7 litres d'air liquide par heure, ont été installés dans ce but à Brieg et à Domo d'Ossola].

l'oxygène liquide suffisamment pur, on peut préparer des mélanges, dont les produits de combustion se composent exclusivement d'acide carbonique, c'est-à-dire réalisant aussi complètement que possible les conditions que doit remplir un explosif actif.

Les *sautages à l'aide du gaz détonant* (gaz oxyhydrogène) ne semblent pas avoir donné de bons résultats.

Mercure fulminant. — Le *mercure fulminant* ou fulminate de mercure, $C^2Az^2HgO^2 + H^2O$, a été découvert par HOWARD en 1800. On le prépare de la manière suivante : on dissout à une douce chaleur 1 kg. de mercure dans 5 kg. d'acide azotique à 1,33 de densité et on mélange la dissolution avec une nouvelle quantité de 5 kg. d'acide azotique. On distribue le liquide dans six cornues tubulées, et dans chacune d'elles on ajoute au liquide encore chaud 10 litres d'alcool à 0,833 de densité. Au bout de quelques minutes, il commence à se dégager une grande quantité de gaz, et il se forme un précipité blanc que l'on rassemble sur un filtre et qu'on lave à l'eau froide pour éliminer l'acide. Le filtre avec le précipité est ensuite étendu, puis desséché sur une lame de cuivre ou une plaque de porcelaine chauffée au-dessous de 100°, au moyen de vapeur d'eau. De cette manière, on obtient 118 à 128 parties de mercure fulminant; d'après la théorie, on devrait en avoir 142 parties ¹.

Suivant BECKMANN, on dissout 50 gr. de mercure à la température ordinaire dans 600 gr. d'acide azotique à 1,4. On verse la solution verte dans un ballon à large col d'une capacité de 5 litres, on chauffe à 25 ou 30°, puis on ajoute 550 gr. d'alcool à 98,5 p. 100 contenu dans un ballon, qui est également chauffé à 25 ou 30°. On n'ajoute d'abord en une seule fois que la moitié de l'alcool. Il se produit immédiatement une crépitation, d'ailleurs tout à fait sans danger, par suite de la formation de grosses bulles de vapeur. Dès qu'il ne s'élève plus de petites bulles gazeuses à odeur pénétrante, et que le liquide commence à passer du jaune clair au brun rouge, il faut immédiatement verser d'autre alcool.

Si l'on retarde l'addition de l'alcool au delà du point indiqué, la réaction devient si vive que le contenu du ballon peut être projeté sans que, du reste, on ait à craindre une véritable explosion. L'addition de l'alcool rend la réaction plus calme, mais souvent pour quelques instants seulement; il faut alors ajouter de nouvel alcool et continuer ainsi jusqu'à ce qu'on ait employé la totalité de ce dernier. L'énergie avec laquelle a lieu la réaction dépend beaucoup de la température initiale de l'acide azotique et de l'alcool, et aussi, mais à un moindre degré, de la température de l'air. Suivant les circonstances, on introduira la seconde moitié de l'alcool plus ou moins

1. [Afin de condenser les gaz et les vapeurs résultant de la réaction qui donne naissance au fulminate, on fait communiquer les cornues avec une série de bonbonnes en grès reliées entre elles par des tubes de verre ou de grès. Le liquide résultant de cette condensation est un mélange d'alcool, d'acides acétique et formique, d'aldéhyde et d'éthers azotique, formique et acétique; on le traite par la chaux, afin de régénérer l'alcool des éthers, puis, en le soumettant à la distillation, on en retire tout l'alcool, qu'on emploie dans les opérations suivantes. On trouve également dans les bonbonnes une certaine quantité de mercure qui, après distillation, peut être utilisé de nouveau. Enfin, les eaux-mères des cornues, qui renferment un peu d'oxalate et de fulminate de mercure, ainsi que de l'alcool et de l'éther azotique, fournissent également, après traitement par la chaux et distillation, une certaine quantité d'alcool et de mercure, que l'on fait aussi rentrer dans de nouvelles opérations.]

rapidement, en 1 à 4 fois. Si on versait l'alcool trop vite, cela mettrait obstacle à l'oxydation et il se séparerait du mercure métallique. Avec un ballon de la grandeur indiquée, on a rarement à redouter un débordement du liquide; on peut d'ailleurs, dans le cas où cet accident menacerait de se produire, y mettre facilement obstacle en versant de l'eau froide dans le ballon. Dès que les vapeurs blanches commencent à disparaître, et qu'elles sont remplacées par des vapeurs brun-rouge plus transparentes, on arrête la réaction en versant dans le ballon 1 litre d'eau ou plus. Après avoir fait tomber dans un gobelet de verre le mercure fulminant de couleur blanc-gris qui s'est séparé, on recharge immédiatement le ballon.

D'après C. DE BRUYN, on peut rendre ce procédé tout à fait sans danger, en opérant à l'inverse de BECKMANN, c'est-à-dire en versant dans le ballon la totalité de l'alcool nécessaire et ajoutant ensuite la solution de mercure à l'alcool en agitant continuellement; on ne verra alors jamais se produire de vapeurs rouges et par suite une réaction dangereuse; on peut traiter en une seule opération plusieurs centaines de grammes de mercure. En outre, il suffit de refroidir la solution de mercure à 70°. Le mélange des deux liquides est limpide comme de l'eau. Si maintenant la réaction ne commence pas d'elle-même, on chauffe le ballon au bain-marie, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager des petites bulles, et l'on place à l'air libre le ballon muni d'un large tube de verre servant de réfrigérant pour les vapeurs. La réaction se continue d'une manière assez tumultueuse, sans qu'il se dégage jamais de vapeurs brunes, et le mercure fulminant se dépose peu à peu. En employant 25 parties de mercure, 300 parties d'acide azotique à 1,34 et 250 parties d'alcool à 90 p. 100, le fulminate formé est parfaitement blanc.

Le fulminate de mercure forme des aiguilles cristallines blanches, transparentes, qui, chauffées à 186° ou sous l'influence d'un choc vif, produisent une forte détonation. Mélangé avec 30 p. 100 d'eau, il peut être, sans danger, réduit en poudre fine sur une table de marbre, à l'aide d'une molette de bois.

Capsules. — Le fulminate de mercure est employé pour la fabrication des *capsules*. Les capsules sont faites avec du cuivre en lames minces, et fréquemment elles sont fendues sur les côtés, afin qu'elles ne puissent pas se déchirer pendant l'explosion. Pour garnir les capsules, on broie sur une table de marbre, à l'aide d'une molette ou d'un cylindre de buis, 100 parties du fulminate de mercure avec 30 parties d'eau, et l'on ajoute à la bouillie 50 parties de salpêtre, ou 62,5 parties de salpêtre et 29 parties de soufre. La bouillie humide est desséchée sur des doubles de papier, puis granulée à l'aide d'un tamis de crin. On étend les grains sur du papier et on les dessèche dans des caisses de bois à bords peu élevés. Sur le grain de poudre fulminante introduit dans la capsule, on ajoute, dans beaucoup de fabriques, une petite lamelle de cuivre qui est fortement pressée sur la masse fulminante. Dans d'autres fabriques, on recouvre le grain avec une dissolution de mastic dans l'essence de térébenthine. Un kg. de mercure transformé en fulminate suffit pour charger 40 000 capsules, mais cette quantité est suffisante pour 57 600 amorces de chasse.

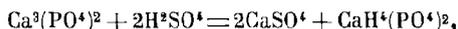
PHOSPHORE

État naturel. — Le phosphore¹ est très répandu dans la nature à l'état de phosphates. Le minéral phosphoré le plus important est l'*apatite*, $\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$, qui, sous forme de *phosphorite* et de *staffelite*, forme des dépôts puissants; la *vivianite*, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, la *turquoise*, $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, et la *pyromorphite*, $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$, sont plus rares. Le phosphore se rencontre fréquemment dans les minerais de fer et dans la terre arable. Il est en outre un élément du corps de l'homme et des animaux (on le trouve par exemple dans le cerveau), et les os se composent essentiellement de phosphate de calcium tribasique.

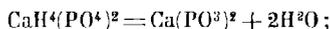
Préparation du phosphore. — Le phosphore n'était préparé autrefois qu'avec les os préalablement calcinés. Les os calcinés contiennent :

	I	II
Carbonate de calcium.....	10,07	9,42
Phosphate de magnésium tribasique.....	2,98	2,15
Phosphate de calcium tribasique.....	83,07	84,39
Fluorure de calcium.....	3,88	4,05

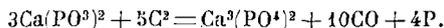
Les os calcinés sont décomposés par l'acide sulfurique :



et le phosphate acide de calcium, mélangé avec du charbon, est chauffé dans des vases appropriés, où le phosphate acide de calcium se transforme en métaphosphate de calcium en abandonnant de l'eau :



En continuant de chauffer jusqu'au rouge blanc, le métaphosphate de calcium est réduit de telle sorte que l'on obtient les deux tiers du phosphore du phosphate de calcium, tandis que l'autre tiers reste dans le résidu :



Les os calcinés et pulvérisés sont décomposés par l'acide sulfurique des chambres (poids spécifique = 1,55) dans des cuves en bois munies d'agitateurs et chauffées au moyen d'un courant de vapeur directe. L'acide phosphorique est séparé du sulfate de calcium et concentré par évaporation jusqu'à environ 62 p. 100 P_2O_5 . Le liquide sirupeux est maintenant mélangé avec 25 p. 100 environ de charbon de bois ou de coke, le mélange est desséché jusqu'à expulsion de l'eau, de l'acide sulfureux et des hydrocarbures et ensuite conservé pour la distillation subséquente dans des caisses en fer fermant hermétiquement.

Le chauffage du mélange ainsi préparé, en vue de la *distillation du phosphore*, est pratiqué dans de petites cornues en terre, ayant la forme de bouteilles et dont les parois ont environ 25 mm. d'épaisseur avec une longueur de 900 mm. et un dia-

1. Le phosphore a été isolé de l'urine par BRAND, de Hambourg, en 1669, et des os par le chimiste suédois GAHN en 1769; ce n'est cependant qu'en 1774 que SCHEELÉ indiqua un procédé convenable pour le préparer avantageusement avec les os.

mètre intérieur de 280 mm Les cornues sont placées dans un four analogue aux fours à zinc belges. Les ouvertures des cornues sont mises en communication avec le réfrigérant au moyen de tubes en cuivre de 50 mm. de diamètre. Les condenseurs en forme d'auges renferment de l'eau chaude, afin que le phosphore puisse fondre, couler vers l'extrémité la plus basse et y être puisé. Chaque cornue est chargée avec 10 à 15 kg. du mélange et la durée d'une distillation est d'environ quinze heures. Lorsque celle-ci est terminée, les tubes abducteurs sont enlevés et les résidus retirés rapidement.

Le *phosphore brut* ainsi obtenu est chauffé jusqu'à fusion sous l'eau, au moyen d'un serpentín de vapeur en plomb, dans un vase cylindrique garni de plomb. On décante ensuite autant d'eau que l'on peut sans nuire à la sécurité et l'on ajoute environ 4 p. 100 (du poids du phosphore brut) de bichromate de potassium. Maintenant, on met un agitateur en mouvement et l'on ajoute au bout d'une demi-heure à peu près la même quantité d'acide sulfurique. L'acide chromique oxyde les oxydes inférieurs du phosphore et le phosphore obtenu est pur et presque incolore. Un autre procédé de raffinage du phosphore brut consiste à le distiller dans des cornues en fer. Le phosphore raffiné est généralement moulé en *bâtons*.

Ce procédé, usité dans les fabriques françaises, anglaises et russes ¹, présente, d'après READMAN, différents inconvénients. C'est pour cela que, se basant sur ses expériences, il recommande, à l'exemple de WÖHLER, de chauffer des phosphates dans des cornues à une très haute température avec du sable et du charbon. Le mélange suivant :

Phosphate de Charleston.....	100
Sable.....	50
Coke.....	20

fut chauffé jusqu'à fusion avec la meilleure sorte de coke et sous une forte pression de vent, dans un fourneau de SEFSTRÖM. La scorie couleur d'ardoise contenait :

Phosphore.....	1,35	p. 100
Acide silicique.....	49,88	—
Chaux.....	33,04	—
Indéterminé.....	15,73	—

Les phosphates du Canada, de la Somme et d'Espagne ont donné des résultats analogues, preuve qu'il n'est pas nécessaire d'employer de fondants, lorsque la température est poussée suffisamment haut. Des expériences de condensation avec ces mélanges simples ont fourni dans un cas 72,2 p. 100 du phosphore total.

Comme l'exécution pratique de ce procédé présentait des difficultés, READMAN et PARKER préparent maintenant le phosphore à l'aide du *four électrique*. La cuve du four F (fig. 552 et 553) est munie d'une trémie de chargement *a*, d'un double registre A et d'une vis d'Archimède B. Des deux côtés de l'espace où doit avoir lieu la fusion se trouvent les électrodes *c*₁, qui consistent en cylindres de charbon fixés dans des douilles métalliques *c*, lesquelles communiquent par les fils conducteurs *d* avec les pôles de la dynamo D. Les minces tiges de charbon ou de métal *c*₂, qui servent pour l'établissement du circuit, peuvent, par des trous particuliers dans les con-

1. Il n'y a pas en Allemagne de fabriques travaillant d'après ce procédé.

ducteurs unis électriquement avec les douilles *c* ou par des canaux dans les électrodes proprement dites, être poussées dans l'espace où doit avoir lieu la fusion, soit d'un côté seulement jusqu'à l'électrode opposée, soit des deux côtés du four jusqu'à ce qu'elles viennent à se toucher (voy. la figure 553). Les gaz et les vapeurs qui se dégagent s'échappent par *g* dans la partie supérieure de la cuve; la scorie est retirée par *h*. *x, x* sont des ouvertures de travail qui doivent être bouchées avec des tampons d'argile. Pour régler l'intensité du courant, une série de résistances *R, R* est mise en communication, comme dans la figure 553, avec le circuit d'excitation *E* de la dynamo *D*, au moyen du levier *RS*, mobile automatiquement.

Le four est en activité dans la fabrique de phosphore de Wednesfield (Angleterre). Une dynamo à courant alternatif, système ELWELL-PARKER, excitée par une dynamo à dériva-

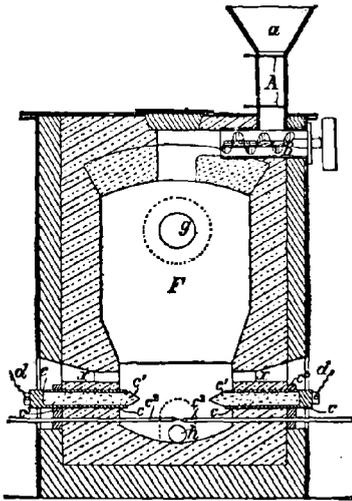


Fig. 552. — Four électrique de Readman et Parker pour la préparation du phosphore : coupe verticale.

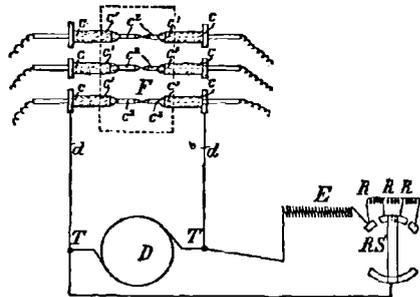


Fig. 553. — Four électrique de Readman et Parker : coupe horizontale.

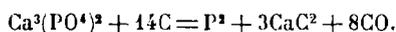
tion d'ELWELL-PARKER de 90 ampères d'intensité de courant, fournit un courant de 400 kilowatts. Le phosphate, le sable et le charbon réduits en poudre fine sont intimement mélangés et chargés dans le four. Le courant est ensuite fermé et bientôt après les vapeurs de phosphore commencent à se dégager. Celles-ci sont dirigées dans un vase en cuivre contenant de l'eau chaude et ensuite dans un autre vase avec de l'eau froide. A mesure que le phosphore distille, on écoule la scorie facilement fusible et par la partie supérieure du four on charge une nouvelle quantité du mélange, de sorte que d'après ce procédé on peut travailler d'une façon continue. La fabrique de Wednesfield livrerait actuellement plus de phosphore que toutes les autres fabriques du monde.

[Suivant KERSHAW, le procédé READMAN-PARKER est suivi actuellement (1899) par ALBRIGHT et WILSON aux usines du Niagara, à Oldbury.]

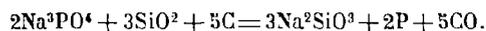
L'AFFINERIE DE FRANCFORT-SUR-LE-MEIN (1897) a construit pour la fabrication du phosphore un four, dont on fait beaucoup l'éloge. Cet appareil (fig. 554) est chargé avec un mélange de phosphate de calcium, de charbon et de sable, ou mieux de kaolin, et la haute température nécessaire pour la réduction est obtenue au moyen de l'arc électrique travaillant à l'intérieur du four. L'extraction et la distillation du phosphore doivent être pratiquées à l'abri du contact de l'air, afin d'éviter sa combus-

tion, et c'est pour cela que, pendant toute la durée de l'opération, un gaz indifférent, comme le gaz d'éclairage, doit être introduit dans l'appareil par les robinets *f* à *l*. Ce gaz a en outre pour but de produire la pression nécessaire pour l'expulsion du phosphore mis en liberté. Le phosphore qui distille se dégage par le canal *d* et il est recueilli sous l'eau pour être ensuite refondu, si c'est nécessaire. En opérant exactement dans les conditions indiquées, le produit obtenu est d'une pureté parfaite ¹.

HILBERT et FRANK (1897) et BILLAUDOT et C^{ie} (1899) préparent, en même temps que du phosphore, du *carbure de calcium* en chauffant un phosphate avec du charbon ² :



HARDING (1898) et DILL (1899) proposent de décomposer l'acide phosphorique par électrolyse. DESJARDINS (1891) chauffe du phosphate de sodium avec de l'acide silicique et du charbon :



Le phosphore est expédié dans des boîtes en fer-blanc remplies avec de l'eau et soudées avec soin. Les boîtes sont emballées dans des caisses solides garnies de cercles ou dans des tonneaux en bois et ainsi livrées au transport.

Propriétés et usages du phosphore. — Le phosphore, conservé sous l'eau et préservé de l'action de la lumière, est incolore et transparent, mais il est le plus souvent un peu jaunâtre et translucide. Son poids spécifique = 1,83-1,84. A la température ordinaire, le phosphore en bâtons est mou comme de la cire; sous l'influence du froid, il devient cassant. On peut l'obtenir finement divisé, en le fondant sous l'eau et agitant ensuite le liquide jusqu'à ce que le phosphore soit solidifié. Le phosphore fond à 44-45°, il entre en ébullition à 290° et il donne des vapeurs sensibles même à la température ordinaire. Le phosphore sous forme de vapeurs se dissout en très petite quantité dans l'eau, il est très difficilement soluble dans l'alcool et l'éther, facilement soluble dans le sulfure de carbone, le chlorure de soufre et le perchlorure de phosphore; il se dissout aussi en petite quantité dans les huiles grasses et volatiles. Chauffé à 75°, le phosphore s'enflamme au contact de l'air, cette température doit aussi être atteinte, avant que le phosphore s'enflamme, lorsqu'on frotte celui-ci; le phosphore rouge ou amorphe ne s'enflamme pas par le frottement ou seulement après avoir été ramené à l'état de phosphore ordinaire, ce qui exige une température d'environ 300°.

1. En 1897, la fabrique de produits chimiques de Griesheim, près Francfort, a adopté ce procédé pour la préparation électrique du phosphore; c'est actuellement la seule fabrique de l'Allemagne qui prépare du phosphore. [Une usine a été construite récemment (1899) à Vernier, près Genève, pour la fabrication du phosphore d'après le même procédé.]

2. [Ce procédé est appliqué par la COMPAGNIE ÉLECTRIQUE DU PHOSPHORE BILLAUDOT, à Satigny-Genève.]

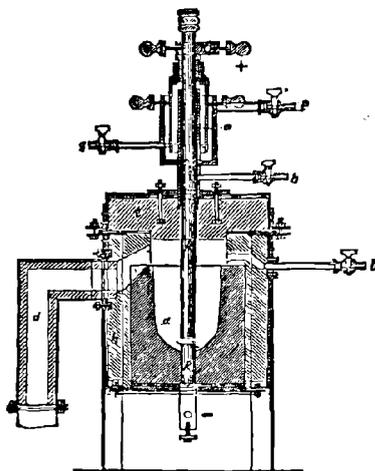


Fig. 554. — Four électrique de l'affinerie de Francfort-sur-le-Mein pour la préparation du phosphore.

Le phosphore ne sert pas seulement pour la préparation des allumettes, on l'emploie aussi depuis quelque temps dans la préparation de certaines couleurs de goudron; on le fait également entrer dans la fabrication de certains alliages de cuivre (bronze phosphoreux), et il sert également pour la préparation de l'acide phosphorique.

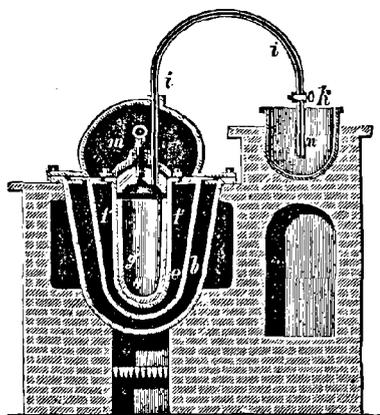


Fig. 555. — Appareil d'Albright pour la préparation du phosphore amorphe.

m, maintenu à l'aide d'une vis et d'un étrier. Du couvercle part un tube recourbé *i*, muni d'un robinet *k*, qui conduit dans un vase *n* contenant de l'eau ou du mercure (recouvert d'une couche d'eau). L'air qui se trouve en *g*, au-dessus du phosphore, se dégage par ce tube lorsqu'on commence à chauffer. Dès que le dégagement est terminé, on ferme le robinet *k*

et l'on continue de chauffer jusqu'à ce que le phosphore soit complètement transformé en sa modification amorphe. Le temps qui est nécessaire pour cette transformation dépend de différentes circonstances et c'est l'expérience seule qui peut le fixer.

[Au lieu de l'appareil précédent, on peut aussi se servir d'une chaudière en fonte épaisse *a* (fig. 556) pouvant contenir environ 200 à 250 kg. de phosphore. Cette chaudière est chauffée au moyen d'un feu de coke, dont on règle la combustion en augmentant l'accès de l'air à l'aide du robinet *b*. Le couvercle de la chaudière *a* porte un tube *c* par lequel se dégagent au début l'air et la vapeur d'eau et ensuite un peu de vapeurs de phosphore qui brûlent à son orifice. La température à

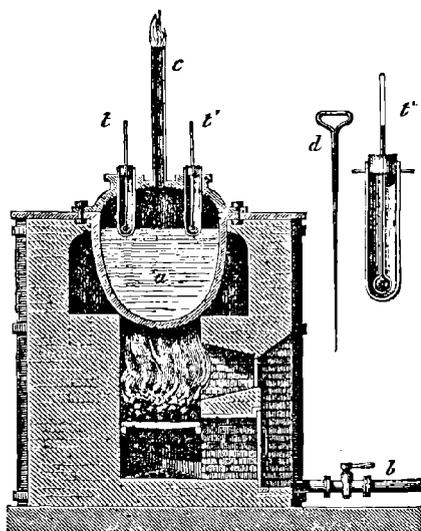


Fig. 556. — Chaudière pour la préparation du phosphore amorphe.

l'intérieur de la chaudière est indiquée par les thermomètres *t* et *t'* placés dans des étuis. La tige *d* sert pour déboucher le tube *c*, lorsqu'il vient à s'obstruer.

L'opération dure dix à douze jours : on chauffe pendant trois jours à 100° pour chasser l'eau, puis à 240-250° jusqu'à la fin. On laisse refroidir et on détache, sous l'eau, le phosphore rouge obtenu, en s'aidant d'un ciseau et d'un marteau. La masse est ensuite pulvérisée et tamisée, et, afin de séparer le phosphore non transformé, on fait bouillir la masse avec une lessive de soude caustique, qui dissout le phosphore ordinaire et le transforme en hypophosphite de sodium soluble, avec dégagement d'hydrogène phosphoré. On continue l'ébullition en renouvelant de temps en temps la lessive de soude, jusqu'à ce que toute odeur d'hydrogène phosphoré ait cessé. La poudre qui reste est purifiée par lavage et desséchée sur des plaques de tôle.]

Propriétés. — Le phosphore rouge se présente sous forme d'une poudre sans éclat, rouge écarlate ou rouge cramoisi foncé. Il ne se dissout pas dans le sulfure de carbone et les autres dissolvants du phosphore ordinaire, il est inaltérable à l'air, et il peut être chauffé jusqu'au point d'ébullition du phosphore ordinaire (290°) sans se transformer en ce dernier. Il n'est pas vénéneux. Broyé avec du chromate de potassium sec, le phosphore rouge s'enflamme sans faire explosion. Avec le chlorate de potassium, il détone facilement et avec vivacité. Broyé avec du peroxyde de plomb, il détone faiblement, mais lorsqu'on chauffe il donne lieu à une forte explosion. À l'état pulvérulent, il peut être transporté sans danger dans des boîtes en fer-blanc.

ALLUMETTES

Historique. — Dans l'antiquité on savait se procurer du feu à l'aide de pierres dures. Les Romains ont frotté l'un contre l'autre des morceaux de bois de lierre et de laurier et se sont servi du bois incandescent pour enflammer des feuilles sèches. Au temps de Titus, on avait l'habitude d'enfoncer la pointe d'un bâton de soufre dans du bois pourri, et, en frottant sur une plaque de pierre, on produisait du feu. Au xiv^e siècle, on savait déjà se servir de l'acier, de la pierre à feu ou de l'amadou.

L'invention des *briquets chimiques*, que l'on fabriquait à Vienne dès l'année 1812 (100 de ces briquets coûtaient dans ce temps un florin), constitue un chapitre important dans l'histoire des allumettes; c'était simplement des tiges de bois dont une extrémité était soufrée et recouverte d'un mélange de chlorate de potassium et de sucre de canne (coloré avec du cinabre), qui, en détonant, lorsqu'on le trempait dans de l'acide sulfurique concentré, produisait l'inflammation de la couche de soufre sous-jacente, inflammation qui se communiquait au bois. On se servait de petits vases de verre qui renfermaient de l'amiante imbibée d'acide sulfurique. L'auteur de la découverte de ces briquets, qui, jusqu'en 1843, furent les seuls en usage en Europe, est le Français CHANCEL, préparateur du professeur THÉNARD. Les préparations répandues en Angleterre en 1830, sous le nom de *Prometheans*, reposaient sur le même principe. Les premières véritables allumettes à friction apparurent en 1832 sous le nom de *briquets à la Congrève* (congrèves, allumettes à friction). Elles renfermaient sur une couche de soufre un enduit de une partie de chlorate de potassium et de deux parties de sulfure d'antimoine gris, fixé à l'aide d'une matière collante (colle ou gomme arabique). Pour les enflammer, on les faisait passer entre deux surfaces de papier sablé, que l'on pressait avec les doigts. En 1809, DEREPAS

chercha à diminuer la grande inflammabilité du phosphore en le mélangeant avec de la magnésie qui avait pour effet de le diviser. DEROSNE (ou suivant d'autres l'Allemand KAMMERER) serait au contraire le premier qui aurait préparé des allumettes phosphoriques à friction. Vers 1833, FR. MOLDENHAUER, de Darmstadt, fabriqua aussi des allumettes phosphoriques. IRINYI a d'une autre manière préparé en 1835 des allumettes phosphoriques. La même année, le chlorate de potassium fut partiellement remplacé, par TRÉVANY, par un mélange de minium et de peroxyde de manganèse; en 1837, PRESHEL le remplaça entièrement par le peroxyde de plomb brun, ou par un mélange de minium et de salpêtre (ou par du peroxyde et de l'azotate de plomb). De cette époque, date le grand développement de l'industrie des allumettes.

Fabrication des allumettes. — La fabrication des *allumettes en bois au phosphore ordinaire* comprend : le débitage du bois en tiges; la préparation de la pâte inflammable; le soufrage, le chemicage, le séchage et l'emballage des allumettes.

Le *débitage du bois en tiges* est fait à la main ou, comme c'est le cas le plus fréquent, à l'aide de machines spéciales. On emploie le bois de sapin ordinaire, le bois de pin, le bois de tremble, plus rarement le bois de pin d'Écosse et quelquefois aussi les bois de hêtre, de tilleul, de bouleau, de saule, de peuplier.

Pour la *préparation de la pâte inflammable*, de la colle-forte, de la dextrine, de la gomme ou une autre matière collante est dissoute dans une petite quantité d'eau de manière à obtenir un liquide ayant la consistance d'un sirop peu épais; la solution est ensuite chauffée à 50°, le phosphore est ajouté peu à peu et le mélange est brassé jusqu'à ce que, le phosphore étant parfaitement divisé, la masse soit convertie en une émulsion analogue à un onguent. On ajoute ensuite, en agitant avec soin, les autres ingrédients, finement pulvérisés.

Comme exemple de la composition des pâtes inflammables, nous citerons les formules suivantes :

I. Phosphore.....	1,5 pp.	
Gomme du Sénégal.....	3,0	
Noir de fumée.....	0,3	
Minium.....	5,0	} Le mélange de ces deux corps est desséché.
Acide azotique à 40° Baumé.....	2,0	
II. Phosphore.....	3,0 pp.	
Gomme du Sénégal.....	3,0	
Peroxyde de plomb.....	2,0	
Sable fin et smalt.....	2,0	

Afin que les allumettes puissent être, à leurs extrémités, recouvertes avec du soufre (*soufrage*) et avec la pâte phosphorée (*chemicage*), il faut qu'elles soient fixées à une certaine distance les unes des autres. Dans ce but, on se sert de petites planches longues de 30 cm. et larges de 10 cm., dont la face supérieure est munie de 50 rainures transversales, dont la largeur et la profondeur sont telles, qu'une allumette puisse s'y loger. Une ouvrière place une allumette dans chaque rainure de la planche, puis par-dessus celle-ci une deuxième planche, et ainsi de suite. Afin de consolider le tas ainsi formé, les planchettes sont munies d'un trou à chacune de leurs extrémités; dans ces trous passent des tiges pourvues inférieurement d'un pas de vis. On visse fortement les planches, dès qu'on en a superposé de 20 à 25 et

après qu'on a mis sur un même plan les extrémités antérieures des allumettes, en les frappant sur une surface bien plane.

Le soufre destiné au *soufrage* des tiges de bois est maintenu liquide, à l'aide d'un feu doux, dans un vase quadrangulaire plat, au milieu duquel se trouve une pierre parfaitement plane et aussi horizontale que possible. On met dans ce vase une quantité de soufre suffisante, pour que, après que celui-ci est fondu, il forme sur la pierre une couche liquide haute de 1 cm., dans laquelle on plonge toutes ensemble les tiges de bois disposées dans les châssis; on en enfonce les tiges jusqu'à ce qu'elles touchent la pierre, et lorsqu'on les retire, on fait retomber le soufre en excès dans le vase. Depuis quelque temps, on emploie à la place du soufre l'*acide stéarique* ou la *paraffine*.

L'*application de la pâte phosphorée* ou *chimicage* s'effectue de la même manière que celle du soufre, seulement le mélange phosphoré est étendu uniformément en

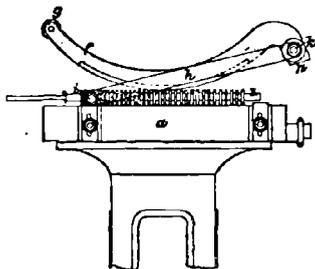


Fig. 557.

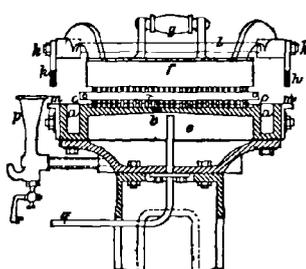


Fig. 558.

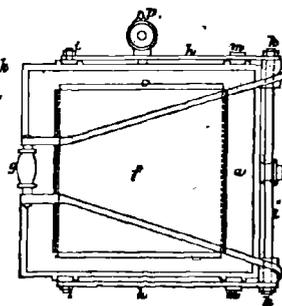


Fig. 559.

Appareil de Roller pour le chimicage des allumettes.

une couche mince sur une plaque de pierre parfaitement horizontale ou sur une glace dépolie.

[Le chimicage se fait également à l'aide d'appareils mécaniques, qui consistent, dans les fabriques de l'État, en un cylindre horizontal plongeant jusqu'au tiers de son diamètre dans la pâte et qui, en tournant, entraîne une couche de cette pâte incessamment renouvelée. Au-dessus du cylindre, glissent, dans des coulisses, les presses chargées des allumettes soufrées, dont les bouts plongent dans la pâte qui entoure le cylindre, s'en chargent et sont ainsi chimiqués régulièrement et automatiquement.] — Les appareils à chimiquer imaginés par C. BECK (de Cassel), par G. SEBOLD (de Durlach) et par A. ROLLER, de Berlin, sont employés dans différentes fabriques de l'Allemagne et de l'Autriche.

Dans l'appareil de ROLLER, la pâte est contenue dans une chaudière en fonte *a* (fig. 557 à 559), au milieu de laquelle se trouve, surélevée, une plaque rabotée *b*, munie de liteaux sur deux de ses côtés parallèles et sur laquelle, à l'aide d'une règle, on étend en une couche uniforme la pâte inflammable. Dans cette pâte on plonge les extrémités à chimiquer des allumettes soufrées contenues dans les châssis *z*. Afin de chimiquer jusqu'à la même hauteur toutes les allumettes, même celles qui sont mal disposées ou courbées dans les châssis, on saisit la plaque recourbée *f* par la poignée *g* et on la fait passer comme un rouleau sur les châssis chargés; le poids de la plaque *f* fait alors rentrer les allumettes en saillie et force en même temps

toutes les allumettes du châssis à venir toucher la surface rabotée de la plaque *b*. La plaque *f* est guidée par deux bras de rappel *h*, qui tournent autour des tourillons *i* et font décrire au point d'articulation *k* un arc de cercle voisin du cycloïde. A l'état de repos, la plaque *f* se trouve à peu près en position verticale derrière la table à chimiquer, les bras de rappel *h* reposant sur la cornière *m*; la plaque *f* tourne autour des boulons d'assemblage *l*, et les saillies *n* s'appuient sur la paroi de la chaudière. L'espace creux *o* de la chaudière à chimiquer, fermé inférieurement par le pied de l'appareil, sert, si cela est nécessaire, pour réchauffer la pâte inflammable au moyen d'eau chaude, de vapeur d'eau ou d'air chaud. L'eau chaude est versée par l'entonnoir *p*, et l'eau refroidie est évacuée par le robinet *r*; le petit tube *q* sert pour la sortie ou l'entrée de l'air lors du remplissage ou de la vidange de l'espace *o* et en même temps il joue le rôle de tube de trop-plein.

Après le chimicage, les allumettes sont séchées et ensuite mises en boîtes à la main ou mécaniquement.

Les allumettes dites de salon sont enduites, après la dessiccation de la pâte inflammable, avec des solutions colorées de résine, que souvent on recouvre ensuite d'une couche de collodion. On ne prépare plus maintenant que relativement peu d'allumettes avec le phosphore blanc et il sera certainement bientôt remplacé complètement par le phosphore rouge.

[En France le phosphore blanc, éminemment toxique et exerçant l'influence la plus fâcheuse sur la santé des ouvriers, a été remplacé récemment dans les manufactures d'allumettes de l'État par le *sesquisulfure de phosphore*, P^4S^3 , combinaison tout à fait inoffensive, obtenue par G. LÉMOINE en chauffant un mélange de 3 parties de soufre et 4 parties de phosphore rouge. Comme le phosphore ordinaire, le sesquisulfure de phosphore s'allume facilement par frottement sur une surface quelconque.

La combinaison du phosphore avec le soufre ayant lieu avec explosion, la préparation du sesquisulfure n'est pas exempte de dangers et doit par suite être entourée de précautions multiples; elle est faite par COIGNET, de Lyon, pour les manufactures de l'État. Le produit expédié à celles-ci est pulvérisé, puis incorporé dans une masse agglutinante, contenant du chlorate de potassium et la pâte ainsi obtenue est fixée comme à l'ordinaire à l'extrémité de l'allumette. La pâte généralement employée offre la composition suivante :

Sesquisulfure de phosphore.....	6 p. 100
Chlorate et potassium.....	24 —
Blanc de zinc.....	6 —
Ocre rouge.....	6 —
Poudre de verre.....	6 —
Colle.....	18 —
Eau.....	34 —

Cette composition peut d'ailleurs offrir de légères variations, suivant que la pâte est destinée aux allumettes soufrées ou paraffinées ou aux allumettes-bougies.]

Allumettes au phosphore rouge ou amorphe.— Les allumettes au phosphore amorphe ont été inventées en 1848, par R. BÖTTGER, de Francfort-sur-le-Mein, et

fabriquées ensuite industriellement par FÜRTH, de Schuttenhofen, LUNDSTRÖM, de Jönköping (Suède), et COIGNET, de Paris (sous le nom d'*allumettes hygiéniques et de sûreté au phosphore amorphe*).

Ces allumettes se composent : 1° d'allumettes dont la pâte inflammable ne contient pas de phosphore, mais consiste seulement en un mélange de sulfure d'antimoine et de chlorate de potassium délayés dans une substance agglutinante, et 2° de phosphore amorphe, qui, mélangé avec de la gélatine et un corps rugueux capable d'augmenter le frottement, est fixé sur du carton ou du bois, ou (comme dans les allumettes androgynes imaginées par DEVILLIERS et DALAMAGNE, de Paris) sur l'extrémité opposée du petit morceau de bois. Le frottoir se compose d'un mélange de 9 parties de phosphore amorphe, 7 parties de pyrite de fer, 3 parties de verre et 1 partie de gélatine. Les allumettes s'enflamment très facilement par frottement sur cette surface, mais non sur une autre surface rugueuse. Les *allumettes suédoises* appartiennent à cette catégorie. La création de cette industrie est due à LUNDSTRÖM, de Jönköping. Ces allumettes sont maintenant également préparées sur une grande échelle en France et en Allemagne. JETTEL emploie pour les frottoirs des boîtes un mélange à parties égales de phosphore amorphe, de pyrite de fer et de sulfure d'antimoine. Pour enduire des deux côtés 1000 boîtes à tiroir (contenant 50 allumettes), 80 gr. du mélange sec sont à peu près suffisants. La pâte de ces allumettes se compose, par exemple, de 5 parties de chlorate de potassium, 2 parties de bichromate de potassium, 3 parties de poudre de verre et 2 parties de gomme; dans une fabrique d'Augsbourg, elle renferme : chlorate de potassium, 59,3; chromate de baryum, 24,6; soufre, 2,3; substance minérale, 4,0; matières agglutinantes, etc., 12,8. ROSSEL (1881) a recommandé le mélange suivant :

Chlorate de potassium.....	53,8
Gomme arabique.....	10,0
Gomme adragante.....	3,0
Peroxyde de manganèse.....	6,0
Peroxyde de fer.....	6,0
Poudre de verre.....	12,0
Bichromate de potassium.....	5,0
Soufre.....	3,0
Craie ou colophane.....	1,2

Pour le frottoir on emploie un mélange de : sulfure d'antimoine, 5 parties, phosphore amorphe, 3 parties, peroxyde de manganèse, 1 partie, gélatine, 4 parties. La paraffine se recommande tout spécialement pour enduire le bout de l'allumette avant l'application de la pâte; le soufre ne doit être préféré qu'à l'air libre, parce que sa flamme supporte mieux le courant d'air.

[Dans les fabriques de l'État, l'*application du frottoir* sur les boîtes d'allumettes au phosphore amorphe a lieu au moyen de deux machines différentes, suivant qu'il s'agit de la boîte en bois, dite suédoise, ou de la boîte en carton, dite portefeuille. Le principe de ces deux machines est le même : les boîtes passent successivement au contact de molettes ou de brosses, immergées en partie dans la pâte ou *gratin*, qui doit constituer le frottoir; ces deux molettes ou brosses, animées d'un mouvement de rotation, se chargent du gratin délayé en bouillie claire et le déposent à la surface des boîtes.]

Pour empêcher le bois des allumettes dont on s'est servi de rester incandescent, il suffit de tremper les brins, avant le chemicage, dans une solution étendue de sulfate de magnésium ou d'alum, à laquelle on ajoute le plus souvent une matière colorante.

Allumettes sans phosphore. — On a souvent recommandé des pâtes inflammables sans phosphore, pouvant prendre feu par frottement sur toute surface rugueuse. PRIESTER (1897), par exemple, propose la formule suivante :

Chlorate de potassium.....	60	p. 100
Résine acaroïde.....	8	—
Bichromate de potassium.....	4	—
Matière collante (gélatine, gomme, dextrine) dissoute dans 4 parties d'eau.....	12	—
Matière indifférente (sable fin, poudre de verre, blanc de zinc, outremer, sesquioxyde de fer).....	16	—

D'après SIMONNET (1894), on emploie surtout, comme source d'oxygène pour les allumettes sans poison s'enflammant par frottement sur toute surface rugueuse, le chlorate et le chromate de potassium, tandis qu'on se sert, comme matière indifférente pour donner du corps à la masse, du sulfate de baryum et de la gomme qui alimente la combustion jusqu'à ce qu'elle se soit propagée au bois et joue aussi en même temps le rôle de la matière agglutinante indispensable. L'inflammabilité de cette composition est rendue suffisamment facile par une addition d'un peu de poussière de zinc, que l'on a préalablement broyée dans un mortier avec une petite quantité de phosphore amorphe. On recommande la formule suivante :

Chlorate de potassium.....	24	parties.
Chromate de potassium.....	3	—
Sulfate de baryum.....	9	—
Sulfure d'antimoine (kermès).....	3	—
Gomme arabique.....	5	—
Poussière de zinc broyée avec un peu de phosphore rouge..	9	—

GANS (1899) recommande :

CuBaS^2O^6	10,0 à 15,0	parties
Gypse.....	9,0 à 10,5	—
Soufre.....	3,7 à 3,8	—
Pyrite.....	3,7 à 5,1	—
Gélatine.....	11,0 à 12,0	—
Chlorate de potassium.....	57,5 à 59,0	—

Ce mélange enflamme très facilement la paraffine ; son point d'inflammation est entre 90 et 100°, il n'a besoin ni d'une surface frottante rude, ni d'une addition de phosphore amorphe pour mieux prendre feu, il s'allume mieux par frottement sur la manche et sur certaines surfaces polies ; jusqu'à présent, l'usage de ces sortes d'allumettes ne s'est que peu répandu.

Allumettes-bougies. — Dans les *allumettes-bougies*, le bois est remplacé par un petit bâton de cire, qui est préparé de la manière suivante : dans un mélange fondu de 2 parties d'acide stéarique et de 1 partie de cire ou de paraffine, on trempe plu-

sieurs fils de coton accolés et, dès que la masse est solidifiée, mais lorsqu'elle est encore chaude, on les fait passer à travers une filière, qui enlève la matière en excès. A l'aide d'une machine, on coupe toutes les bougies à la longueur voulue, et on les munit de pâte inflammable.

PHOSPHATES ET ENGRAIS ARTIFICIELS

Depuis que LIEBIG a démontré la grande importance de l'acide phosphorique, de l'azote (sous forme d'acide azotique et d'ammoniaque) et de la potasse pour le développement des plantes, l'agriculture emploie de plus en plus, outre le fumier d'étable jusqu'alors exclusivement en usage, des *engrais dits artificiels*, afin de restituer au sol les substances qui lui ont été enlevées par les plantes.

Poudrette. — On a souvent tenté de transformer par dessiccation le contenu des fosses d'aisance en un engrais artificiel; [c'est l'engrais ainsi obtenu auquel on donne le nom de *poudrette*]. Mais si l'on considère que le contenu d'une fosse renferme en moyenne 96 p. 100 d'eau et seulement 0,35 p. 100 d'azote avec 0,2 p. 100 d'acide phosphorique; que, par conséquent, 1 m³ de cette matière n'a qu'une valeur théorique de 6 francs environ, toutes ces tentatives semblent n'avoir aucun but. Les vidanges des villes doivent, lorsque c'est possible, être utilisées par épandage (voy. p. 515). [En France, notamment dans les environs de Paris, la poudrette est cependant préparée sur une assez grande échelle, et elle constitue un excellent engrais lorsqu'elle a été obtenue par la méthode suivante, due à A. KUENTZ : les matières sont reçues dans un grand bac fermé; au bout d'un certain temps, il se produit un dépôt épais¹, que l'on aspire à l'aide d'un monte-jus et qui est ensuite refoulé dans un mélangeur fermé, où, afin de le désinfecter, il est additionné, dans la proportion de 50 kg. par m³. d'un mélange formé de : 15 parties de bauxite, 75 parties de phosphate de chaux naturel, 3 parties de fer hydroxydé, 110 parties d'acide chlorhydrique et 150 parties d'eau. Après un repos de 24 heures, on fait écouler la majeure partie du liquide clair qui surnage, et le dépôt est envoyé dans un filtre-pressé, qui le transforme en tourteaux faciles à dessécher et à pulvériser. Les tourteaux ainsi obtenus renferment 3-3,5 p. 100 d'azote et 10-12 p. 100 d'acide phosphorique assimilable. Dans le procédé de BLANCE, qui est employé à Bondy, on obtient également les matières solides sous forme de tourteaux faciles à dessécher, mais dont la teneur en principes fertilisants est beaucoup plus faible.]

Guano. — Dans les îles voisines des côtes du Pérou étaient accumulés, sur une hauteur allant jusqu'à 60 m., des excréments d'oiseaux de mer plus ou moins décomposés (*guano*). En 1853, la quantité de guano qui existait encore dans ces îles était évaluée à environ 12 millions de tonnes; actuellement, ces dépôts sont déjà presque complètement épuisés, mais on en a découvert de nouveaux.

Le guano contient :

1. [Le liquide qui surnage (eaux vannes) est soumis à la distillation en vue de l'extraction de l'ammoniaque (voy. p. 576).]

	I	II	III
Chlorure d'ammonium.....	2,25	6,50	4,2
Urate d'ammonium.....	12,20	3,244	9,0
Oxalate d'ammonium.....	17,73	13,351	10,6
Phosphate d'ammonium.....	6,90	6,250	6,0
Carbonate d'ammonium.....	0,80	—	—
Humate d'ammonium.....	1,06	—	—
Phosphate ammoniaco-magnésien...	11,63	4,196	2,6
Phosphate de sodium.....	—	5,291	—
Phosphate de calcium.....	20,16	9,940	14,3
Oxalate de calcium.....	1,30	16,360	7,0
Carbonate de calcium.....	1,65	—	—
Chlorure de sodium.....	0,40	0,100	—
Sulfate de potassium.....	4,00	4,227	5,5
Sulfate de sodium.....	4,92	1,119	3,8
Substance cirreuse.....	0,75	0,600	—
Sable et argile.....	1,68	5,904	4,7
Eau.....	4,31	22,718	32,3
Substances organiques.....	8, 62		
	100,00	100,000	100,0

Une analyse plus récente de guano du Pérou a donné les résultats suivants :

Ca ³ P ² O ⁸	31,759 p. 100	P ² O ⁵ = 15,552 p. 100.
Mg ² P ² O ⁷	1,568	—
MgSO ⁴	0,838	—
CaSO ⁴	10,113	—
CaCO ³	1,612	—
NaCl.....	7,238	—
Fe ² O ³ .Al ² O ³	0,598	—
Insoluble.....	3,840	—
Eau.....	16,175	—
C ³ H ³ et (AzH ³)Az ² O ³	3,122	—
AzH ⁴ AzO ³	1,499	—
(AzH ⁴) ² CO ³	2,823	—
Substances organiques.....	13,815	= 2,513 Az = 3,052 AzH ³ .
	100,000	= 5,075 Az total = 6,163 AzH ³ .

Le guano de Méjillones contient environ 70 p. 100 de phosphate de calcium tribasique et seulement 0,3 à 0,8 p. 100 d'azote. Le guano de l'île des Oiseaux, sur la côte du Vénézuéla, renferme 45 à 50 p. 100 de phosphate et 0,3 à 0,4 p. 100 d'azote. Dans le guano de Sydney-Island, on trouve 34 p. 100 d'acide phosphorique et seulement 0,28 p. 100 d'azote; dans celui du Cap Vert, 41 p. 100 d'acide phosphorique et 0,3 p. 100 d'azote.

On emploie le guano après l'avoir pulvérisé et tamisé et aussi le plus souvent après l'avoir *désagrégé*, c'est-à-dire mélangé avec de l'acide sulfurique (des *chambres*), afin de rendre soluble tout l'acide phosphorique. Le mélange à demi pâteux se solidifie en se refroidissant, parce que l'eau forme du plâtre avec le sulfate de calcium produit par la réaction; il doit, par suite, être de nouveau pulvérisé et tamisé.

Poudre d'os. — Comme la matière grasse ralentit l'action de la poudre d'os, les os sont dégraissés à la vapeur ou mieux à l'aide de la benzine et ensuite finement moulus. D'après STOKLASA (1890), une poudre d'os, qui avait été préparée avec des

os traités pendant 70 minutes par la vapeur sous pression de 2,5 atmosphères, contenait 8 p. 100 d'eau et :

Carbone.....	15,12	p. 100	} Glutine et chondrine 28,52
Hydrogène.....	2,01	—	
Oxygène.....	7,64	—	
Azote.....	3,75	—	
Matière grasse.....	7,62	—	
Acide phosphorique (P ₂ O ₅).....	20,90	—	
Acide carbonique.....	2,29	—	
Acide silicique.....	1,24	—	
Acide sulfurique.....	0,03	—	
Fluor.....	0,11	—	
Chlore.....	traces		
Sesquioxyde de fer.....	1,01	—	
Alumine.....	0,61	—	
Chaux.....	25,61	—	
Magnésic.....	1,50	—	
Soude.....	0,03	—	
Potasse.....	0,01	—	
Sable.....	3,51	—	

La poudre d'os est rarement désagrégée. [On distingue la poudre d'os verts et la poudre d'os dégelatinés.

Poudre d'os verts. — Les os, préalablement dégraissés par une courte ébullition dans l'eau, ou par digestion dans de la benzine additionnée de toluène, sont pulvérisés au moyen de moulins avec deux meules verticales en fonte; quelquefois, une de ces meules est en tôle à double paroi, et autour de sa circonférence sont disposés des augets, qui à chaque rotation enlèvent le produit broyé; ce dernier tombe ensuite à l'intérieur de la meule, qui, au moyen d'un système de danaïdes, le relève et le rejette sur un crible disposé au centre de la meule; celui-ci laisse passer les parties moulues et renvoie sous les meules les parties non broyées.

La poudre d'os verts renferme 3,5-4,0 p. 100 d'azote et 40-55 p. 100 de phosphate de calcium. Une analyse d'os *verts dégraissés* à la benzine a donné à L. LINDET les résultats suivants :

Eau.....	5,85	p. 100
Phosphate de chaux.....	44,83	—
Carbonate de chaux.....	9,91	—
Osséine.....	29,31	—
Matière grasse.....	3,34	—

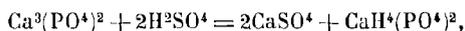
Poudre d'os dégelatinés. — Les os qui ont servi à la préparation de la gélatine par cuisson dans l'eau, sous pression, sont extraits des appareils, puis séchés et ensuite pulvérisés comme les os verts. Ils ne renferment que 1-1,5 p. 100 d'azote, par contre ils contiennent 60 à 70 p. 100 de phosphate de chaux et offrent en moyenne la composition suivante, d'après L. LINDET :

Eau.....	7,90	p. 100
Phosphate de chaux.....	63,31	—
Carbonate de chaux.....	12,03	—
Matière grasse.....	1,22	—
Osséine.....	0,37	—

- C'est surtout en Angleterre que la poudre d'os est employée comme engrais (800 à 1200 kg. par hectare).]

Le *phosphate de calcium tribasique*, dit *précipité*, ne se rencontre guère dans le commerce que comme produit secondaire de la fabrication de la colle d'os.

Superphosphate de calcium. — Afin de rendre facilement soluble l'acide phosphorique contenu dans les phosphates naturels, on les traite par l'acide sulfurique :



et l'on obtient ainsi le produit désigné sous le nom de *superphosphate de calcium* ou simplement de *superphosphate*. Le phosphate monocalcique est facilement soluble dans l'eau, tandis que le phosphate bicalcique, CaHPO^4 , y est assez difficilement soluble.

Les *phosphorites* (phosphates de chaux naturels) sont actuellement les matières premières les plus importantes pour la fabrication des surperphosphates. La phosphorite, qui se rencontre en grandes masses dans la province espagnole de l'Estramadure, est un phosphate presque pur, mais on en trouve aussi dans le commerce de grandes quantités qui n'en renferment que 60 p. 100, avec des proportions considérables d'acide silicique et de carbonate de calcium. Les phosphorites de la vallée de la Lahn, dont on rencontre de grandes quantités près de Staffel (staffelite), ont moins de valeur. En France (notamment dans les départements des Ardennes, de la Meuse, de la Marne, du Nord, du Pas-de-Calais, de la Somme, du Lot, de l'Isère, etc.), en Algérie et en Tunisie, ainsi qu'en Russie (par exemple, aux environs de Koursk et de Voronège), on trouve également d'importants gisements de phosphorites.

Les phosphorites du Lot (I) et celles de l'Estramadure (II) offrent la composition suivante :

	I	II
Acide phosphorique.....	33,05	34,63
Chaux.....	47,09	41,15
Acide silicique.....	2,71	12,37
Fluorure de calcium.....	—	6,80
Alumine, peroxyde de fer, magnésie, chlore, fluor, iode, acide carbonique.....	12,86	—
Oxyde de fer, alumine, magnésie, iode (traces), acide carbonique.....	—	3,80
Humidité.....	4,29	1,25
	100,00	100,00

Dans l'Amérique du Nord (surtout dans la Caroline du Sud et dans la Floride), on extrait d'énormes quantités de phosphorites. On trouve ces minéraux soit dans le fond des rivières, d'où on les extrait à la drague sous la forme de cailloux noirâtres, soit dans la terre, au fond de poches plus ou moins profondes, creusées dans un dépôt calcaire; ils forment tantôt des amas compacts analogues à l'argile, tantôt des roches (*rock phosphate*), tantôt des cailloux, des graviers ou des nodules. On trouve aussi d'importants gisements de phosphates aux Indes occidentales (phosphate d'Aruba¹).

1. La France a fourni, en 1896, 684 670 tonnes de phosphates, la Belgique environ 250 000 t., l'Espagne 40 000 t., la Norvège 40 000 t., le duché de Nassau environ 2 500 t. La production

Le phosphate en roche de la Floride contient, d'après GILBERT (1894) :

Eau (à 100°).....	0,65	p. 100
Eau (par calcination).....	2,84	—
Chaux.....	49,19	—
Magnésie.....	0,24	—
Sesquioxyde de fer.....	1,03	—
Alumine.....	1,50	—
Acide silicique.....	3,55	—
— carbonique.....	2,06	—
— sulfurique.....	0,19	—
— phosphorique.....	35,73	—
Fluor.....	3,88	—
Iode.....	0,01	—

Le phosphate des îles Los Roques renferme 0,75 p. 100 d'*oxyde de chrome*. Un grand nombre de phosphorites contiennent 5 à 7 p. 100 de *fluor*.

Les *coprolithes*, excréments fossiles de sauriens, se rapprochent également des phosphorites par leur composition; ils se rencontrent dans le lias, notamment à Norfolk, à Suffolk (Angleterre) et près d'Helmsted (Brunswick). Ces derniers renferment :

Acide phosphorique.....	25,7
Chaux.....	30,2
Peroxyde de fer.....	7,1
Alumine.....	6,5
Acide sulfurique.....	2,1
Acide carbonique.....	3,8
Acide silicique.....	3,6
Eau et substances organiques.....	7,4
Résidu insoluble.....	13,0

La teneur des coprolithes en phosphate varie en général de 15 à 70 p. 100, de sorte qu'avant de les employer à la fabrication des superphosphates il faut les analyser. Le *noir animal* (charbon d'os) épuisé des fabriques de sucre n'est plus employé maintenant pour la fabrication des superphosphates.

En Allemagne, les fabriques de superphosphates emploient surtout les phosphates de la Floride; elles se servent aussi, pour la préparation d'engrais mixtes, des phosphates d'Algérie moins riches et aussi depuis quelque temps du phosphate extrait en Tunisie sous le nom de phosphate de Gafsa. Tandis que le phosphate de la Floride est importé avec 70 à 80 p. 100 de phosphate de calcium, le phosphate d'Algérie ne renferme que 60 à 65 p. 100 de phosphate tricalcique et celui de Tunisie 55 à 60 p. 100 seulement. Mais ces derniers renferment moins de 1 p. 100 de sesquioxides, ce qui n'arrive que rarement avec le meilleur phosphate de la Floride, tandis que dans d'autres sortes la teneur en sesquioxides s'élève jusqu'à 4 p. 100. Pour la même

des phosphates du monde entier aurait été, en 1896, de 2 490 000 tonnes, chiffre qui doit être trop élevé, parce que les phosphates de la Floride et de la Caroline du Sud y sont comptés pour 1 300 000 t. D'après les indications de l'ouvrage *Mineral Industry* (t. V), la production totale des États-Unis ne s'élève en réalité qu'à 863 754 tonnes, ce qui réduit la production du monde entier à 2 100 000 t. Mais les scories Thomas, qui sont des phosphates artificiels, ne sont pas comprises dans ce chiffre.

raison, le phosphate du Tennessee n'est pas parvenu à s'implanter sur le marché allemand, où l'on ne traite que l'acide phosphorique soluble dans l'eau, parce que 4 p. 100 de sesquioxides ne peuvent être garantis comme un minimum. — [En France, on se sert maintenant exclusivement, pour la fabrication des superphosphates, des craies et des sables phosphatés des gisements de la Somme et du Pas-de-Calais.]

Les phosphates sont généralement pulvérisés dans des moulins à boulets, puis ils sont mélangés, dans des appareils à désagrégation couverts, munis d'agitateurs

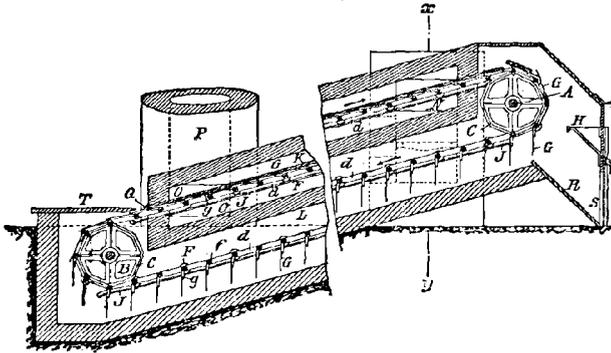


Fig. 560.

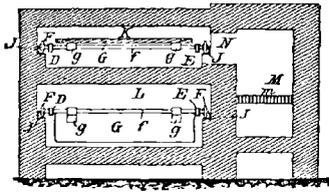


Fig. 561.

Appareil de Milch pour la dessiccation des superphosphates.

tourailles, qui étaient chauffées par les vapeurs d'échappement des machines. Au lieu de cela, on emploie maintenant généralement des *appareils à dessiccation* fermés, qui exigent moins d'espace et permettent de rendre l'acide fluorhydrique inoffensif.

D'après MILCH (1898), le foyer M (fig. 560 et 561) est en communication par le canal N avec la chambre exsiccatrice K, de laquelle les produits de la combustion, ainsi que l'humidité enlevée à la matière soumise à la dessiccation, se dégageant par O dans la cheminée P. L'espace L sert pour recevoir les tambours prismatiques C, calés sur les arbres A et B; ces tambours communiquent le mouvement à une bande sans fin, formée des pièces G, qui se recouvrent comme les tuiles d'un toit et se meuvent librement avec les bandes g sur les tringles transversales f. Ces dernières, qui sont munies à leurs extrémités de poulies roulant dans les coulisses J, sont réunies au moyen de chaînons d, D et E, en une bande sans fin, dont la partie supérieure, qui, par suite de la position de tambours C à des niveaux différents, monte lorsqu'elle se meut dans la direction des flèches et est entraînée à travers la

(voy. la figure 563), avec la quantité d'acide sulfurique nécessaire, et ils sont ensuite déversés dans une chambre en maçonnerie (chambre à désagrégation), où la désagrégation s'achève. L'acide fluorhydrique qui se dégage pendant la désagrégation est précipité au moyen d'eau finement pulvérisée.

A cause des sesquioxides, on emploie généralement un petit excès d'acide sulfurique; c'est pour cela que le superphosphate devait autrefois, avant la mouture, être desséché sur de grandes

chambre à dessiccation K, dont les parois frontales sont à cet effet munies d'ouvertures, tandis que la partie inférieure de la bande revient passer dans la chambre L. La matière à dessécher, après avoir été amenée à un état de division convenable est déversée à la partie inférieure de la bande, dont les pièces mobiles G sont fermées, c'est-à-dire appliquées les unes sur les autres comme les tuiles d'un toit, et est entraînée par la bande mobile dans la chambre K, qu'elle traverse avec elle. La vitesse de la bande ou l'épaisseur de la couche de la matière à dessécher doit être mesurée de façon qu'après le passage de celle-ci à travers la chambre K la dessiccation de la matière soit complète. La bande se décharge spontanément à son extrémité supérieure et la matière desséchée tombe sur le plan incliné R, accessible par la porte à coulisses S; à cet effet, les pièces G, après être descendues au-dessous du niveau de l'axe du tambour supérieur C, tournent autour des tringles *f* et s'abattent;

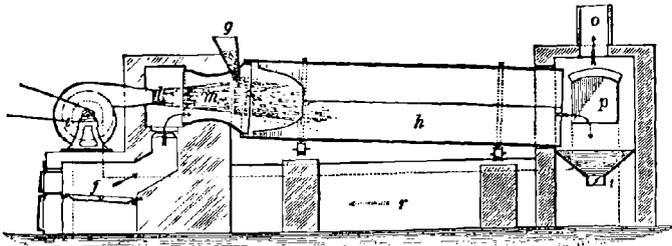


Fig. 562. — Appareil de Möller et Pfeiffer pour la dessiccation des superphosphates.

elles rencontrent alors le buttoir H et le choc ainsi produit les débarrasse instantanément de la matière qui les couvrait. Dans la partie inférieure de la bande, qui maintenant parcourt vide la chambre L, les pièces G se trouvent en position verticale et, lorsqu'elles arrivent sur la partie supérieure du tambour inférieur C, elles reprennent successivement leur position primitive et peuvent alors recevoir par l'ouverture O du couvercle T une nouvelle charge de matière à dessécher.

L'appareil à cylindre de MÖLLER et PFEIFFER (1897) est employé dans plusieurs fabriques de superphosphates. On fait passer le produit humide dans le cylindre rotatif *h* (fig. 562), qui est traversé par un courant d'air chaud; la masse sèche est retirée en *i*. Le courant d'air comprimé fourni par la soufflerie *e* s'échappe par la buse *l*, aspire les gaz du foyer *f* et amène dans la seconde buse *m* de l'air chaud et sec. Une partie du gaz fourni par le superphosphate est aspirée à l'extrémité du cylindre par le canal *r* par l'action de la soufflerie *e* et refoulée de nouveau par *l* dans le cylindre.

Le retour dans l'appareil de l'air chargé de beaucoup de vapeur d'eau qui a servi pour la dessiccation semble au premier abord peu rationnel, puisqu'on veut enlever la vapeur d'eau du cylindre et de la matière à dessécher, et c'est pour cela que jusqu'à présent cette manière de procéder n'a pas été appliquée. Malgré cela, une bonne économie de la chaleur repose sur ce principe, sans que l'opération de la dessiccation en soit retardée. Si de l'air frais est refoulé par la soufflerie *e* dans la buse *l*, on peut obtenir à l'intérieur du cylindre les mêmes effets de dessiccation, mais le grand courant d'air qui est soufflé par *e* doit être continuellement chauffé de la température extérieure à la température qui doit exister dans la buse *m*; une

grande partie de la chaleur apportée est alors perdue, parce que ce courant d'air se dégage du cylindre avec une température plus élevée et non complètement saturé de vapeur d'eau. Si, au contraire, on apporte à la soufflerie *e* par le canal *r* les gaz qui ont déjà traversé la matière à dessécher et si on les refoule de nouveau dans le cylindre, on élève la température de ces gaz par l'aspiration des gaz du foyer et la chaleur qu'ils renferment, et on rétablit ainsi la faculté d'absorption pour la vapeur d'eau. Les quantités de chaleur apportées à cet air de retour sont de nouveau utilisées pour la dessiccation, lorsque le gaz repasse à travers le cylindre. A l'extrémité du cylindre, il n'est éliminé de ce dernier, de l'air ayant servi à la dessiccation, que la quantité qui doit de nouveau passer à travers le foyer. Par conséquent, abstraction faite des pertes par rayonnement impossibles à éviter, il ne se perd de la quantité

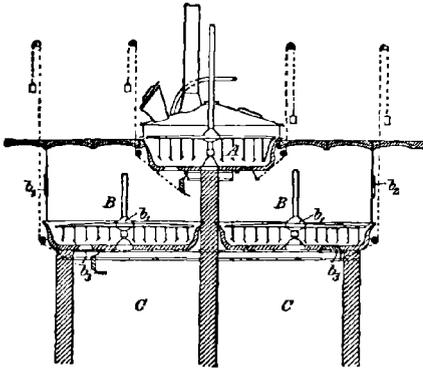


Fig. 563. — Appareil de Lorenzen pour la fabrication et la dessiccation des superphosphates.

de chaleur existant dans le combustible, tandis que le reste est utilisé pour la vaporisation et pour l'échauffement de la matière à dessécher de la température qu'elle a à son entrée dans le cylindre à celle qu'elle possède à sa sortie. On a, en effet, constaté que 1 kg. de charbon vaporise 8 kg. d'eau, et cela avec une matière de laquelle il n'est expulsé qu'environ 7 à 8 p. 100 d'eau, pour laquelle par conséquent il faut une très grande quantité de chaleur pour un échauffement de la température initiale à la température de sortie.

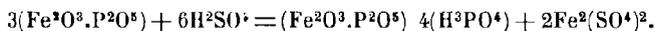
FLECKEN (1899) recommande la dessiccation du superphosphate dans la chambre à désagrégation au moyen d'air chaud. — LORENZEN (1899) dispose au-dessous de la machine à mélanger A (fig. 563), dans laquelle le phosphate est mis en contact avec l'acide sulfurique, des cuvettes à dessiccation B. Celles-ci sont entourées d'un dispositif de chauffage (espace creux, etc.) et elles sont munies pour le brassage et le retournement continus de la masse d'un agitateur b_1 , qui est mis en mouvement au moyen d'un mécanisme particulier.

SCHARFF ET C^{ie} (1897 et 1898) ont constaté que le superphosphate chaud et solidifié, tel qu'il se trouve dans les chambres à désagrégation, peut être coupé en tranches minces, qui, exposées à l'air, tombent en poussière. On coupe donc le superphosphate, dès qu'il sort des chambres à désagrégation, en tranches très minces, au moyen d'un instrument convenable. Dans la pratique, on procède de la manière suivante : on introduit le superphosphate dans une trémie, à l'extrémité inférieure de laquelle est disposé un couteau tournant rapidement, qui débite le superphosphate en lamelles extrêmement minces, au fur et à mesure de sa sortie de l'appareil. Ces lamelles se résolvent immédiatement en une fine poussière qui, par

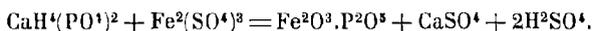
la grande surface qu'elle présente, favorise l'évaporation de l'eau qu'elle renferme. Le procédé donnerait de bons résultats.

Pour préparer le *superphosphate dit double*, on sépare, à l'aide de filtres-presses, le sulfate de calcium du mélange étendu de phosphate avec l'acide sulfurique et l'on évapore la solution.

Rétrogradation des superphosphates. — Si l'on analyse à quelques jours de distance un superphosphate, on trouve que la quantité d'acide phosphorique soluble diminue rapidement; ce phénomène, auquel on donne le nom de *rétrogradation*, est attribué surtout à la formation de phosphate de fer et de phosphate d'aluminium (c'est pour cela que les phosphates contenant du peroxyde de fer et de l'alumine sont peu recherchés). КНОР trouve que la combinaison $\text{CaH}^4(\text{PO}^4)^2$ dans les produits concentrés donne facilement naissance à CaHPO^4 et cause ainsi la rétrogradation. D'après СЯИЧИТ, il se forme pendant la désagrégation des phosphates contenant du fer :



Le sesquioxyde de fer contenu dans le superphosphate entre maintenant en réaction, autant que le permet l'acide libre, avec le phosphate acide de chaux, ce qui donne lieu à un précipité hydraté gélatineux persistant, réaction qui semble se passer d'après l'équation suivante :



Ce précipité devient peu à peu tout à fait insoluble dans le superphosphate, ce qui est dû, d'après GRUBER, à ce que l'eau de constitution est enlevée à ce phosphate de sesquioxyde de fer, par suite de la séparation à l'état cristallin du sulfate de chaux amorphe. Ainsi s'explique aussi pourquoi on ne peut plus, au bout de quelques semaines, améliorer par une nouvelle addition d'acide un superphosphate mal désagrégé.

D'un superphosphate double de la composition indiquée en I, les quantités inscrites sous le n° II furent dissoutes par lixiviation sur le filtre avec de petites quantités d'eau, tandis que l'on obtint les quantités indiquées en III lorsque 20 gr. de l'échantillon furent immédiatement traités par un litre d'eau.

	I	II	III
P^2O^5	49,90	47,20	45,80
SO^3	1,20	1,20	1,20
SiO^2	0,50	—	—
CaO	17,24	15,20	14,70
MgO	1,15	1,12	1,11
Fe^2O^3	2,87	1,32	0,66
Al^2O^3	1,38	1,33	1,38
Na^2O	0,40	0,40	0,40
Eau.....	23,52	—	—
Matière organique.....	1,53	—	—

Par conséquent, une grande dilution effectuée immédiatement fit qu'il entra en dissolution 1,4 p. 100 d'acide phosphorique de moins que par une lixiviation effectuée graduellement.

D'après la manière dont se comporte le phosphate, Otto calcule les combinaisons suivantes :

CaH ⁴ (PO ⁴) ²	60,0	p. 100	CaH(PO ⁴) + 2 aq...	5,087	p. 100
CaSO ⁴ + 2 aq.....	2,88	—	Ca ² (PO ⁴) ²	0,681	—
MgHPO ⁴ + 7 aq...	6,82	—	Fe ² O ³	1,55	—
FeH ⁶ (PO ⁴) ³	5,725	—	FePO ⁴	0,614	—
Al ² H ³ (PO ⁴) ³	4,427	—	Al ² O ³	0,05	—
P ² O ⁵ libre.....	2,21	—	SiO ²	0,50	—
Na ² H(PO ⁴).....	0,89	—			

[La production des superphosphates en Europe s'est élevée, d'après L. GUILLET, en 1899, à 2 975 000 tonnes ainsi réparties :

France.....	831,000	tonnes	Autriche.....	120,000	tonnes
Angleterre.....	800,000	—	Espagne.....	80,000	—
Allemagne.....	750,000	—	Russie.....	50,000	—
Italie.....	300,000	—			

La France est, comme on le voit, le pays qui fabrique le plus de superphosphates, et elle fournit à elle seule un peu plus du quart de la production totale.]

Scories de déphosphoration. — Les scories de déphosphoration (voy. p. 283) sont une source très importante d'acide phosphorique.

D'après les analyses de BÜCKING et LINCK (1887), la scorie de déphosphoration contient : 1° un minéral cristallisant dans le système hexagonal, qui serait analogue à l'apatite ; à l'état pur, il contient 36,8 p. 100 P²O⁵ ; 2° un minéral monocline de couleur bleue et avec un éclat diamantin intense, qui, d'après l'analyse, semble offrir la composition suivante :



à l'état pur, il contient 31,2 p. 100 P²O⁵ ; 3° un minéral rhombique de couleur jaunâtre, dont la composition coïncide à peu près avec la formule Ca⁴P²O⁸ ; à l'état pur, il renferme 38,8 p. 100 P²O⁵. Des trois éléments cristallins qui composent la scorie Thomas, l'hexagonal (qui est analogue à l'apatite) présente la plus faible solubilité dans le citrate. La substance bleue, de la composition 4Ca³P²O⁸ + 3Ca³SiO⁶, et la substance jaune brun, dont la composition correspond presque exactement à la formule Ca⁴P²O⁸, sont à peu près semblables au point de vue de leur solubilité dans le citrate.

L'observation que les scories obtenues dans ces derniers temps contiennent beaucoup moins que les anciennes de la substance hexagonale est en parfait accord avec ces résultats. La masse principale de l'acide phosphorique se trouve sous la forme du minéral monocline bleu. Si l'on songe, que dans l'opération Thomas, on ajoute généralement des quantités plus ou moins grandes de sable, ce phénomène explique pourquoi une substance qui n'a rien à faire avec l'acide phosphorique favorise cependant sa solubilité et en même temps son efficacité.

Le broyage des scories a offert, notamment dans les premiers temps, de grandes difficultés. On commençait le broyage sur le moulin à phosphates ordinaires avec cylindres et meules traînantes, mais comme les scories étaient remplies de fragments de fer, toutes les pièces en fer des moulins étaient fortement endommagées et les meules usées très rapidement. L'emploi de gros aimants a bien un peu atténué ces inconvénients, mais on préféra avoir recours aux meules verticales et surtout aux

moulins à boulets, qui actuellement sont presque généralement employés. L'usure avec ces moulins est encore considérable, mais cependant beaucoup moindre qu'avec tout autre appareil, et la dépense de force s'élève à peine à la moitié de celle qu'exigent les moulins à meules ordinaires : avec 8 à 10 chevaux, on broie en 24 heures 7 500 à 10 000 kg. de scories, suivant leur nature.

Parmi les *engrais azotés*, nous citerons, indépendamment du guano du Pérou et de la poudre d'os, notamment le *sulfate d'ammonium* (p. 599) et le *salpêtre du Chili* (p. 769); le sang desséché, les débris de chair, les copeaux de corne, la poussière de laine, etc., sont moins importants. Parmi les *combinaisons potassiques*, on emploie le *chlorure de potassium* et la *kainite* (p. 620 et 622).

Relativement à l'*analyse des engrais*, nous renverrons notamment aux ouvrages de FRESSENIUS¹, de PELIGOT² et de MOHR-CLASSEN³.

ACIDE BORIQUE ET BORAX

ACIDE BORIQUE

État naturel de l'acide borique. — L'*acide borique* se rencontre à l'état naturel dans l'île de Vulcano sous forme de *sassoline*, H^3BO^3 , ainsi que dans les minéraux suivants :

Boracite (borate de magnésium avec chlorure de magnésium).....	avec	62,5 p. 100 d'acide borique.	
Rhodicite (borate de calcium), pandermite.....	—	30 à 45	—
Tiza ou boronatrocalcite (ainsi que dans la franklandite et l'ulexite)...	—	30 à 44	—
Hydroboracite.....	—	47	—
Tinkal ou borax (borate de sodium).....	—	36,5	—

On rencontre du borax brut à Vallée Saline, dans le district d'Inyo, en Californie, où, avec une teneur de 10 à 90 p. 100, il forme des couches d'une puissance de 16 à 46 cm. dans un conglomérat de sable et de petits cristaux de carbonate, de sulfate et de chlorure de sodium. Au-dessous du dépôt de borax se trouve, à 1,2 m. de profondeur un liquide contenant du borax en dissolution, qui jusqu'à présent n'a pas été utilisé. Le borax brut extrait à 0,46 m. de profondeur est dissous dans l'eau bouillante dans de grands bacs en fer de 18 à 23 m³ de capacité; la solution clarifiée est décantée dans des cristallisoirs en tôle zinguée de 9 m³ de capacité et les cristaux de borax qui se sont séparés sont soumis à une nouvelle cristallisation.

L'acide borique se trouve en outre dans les sources thermales de Sasso, près Sienne, et surtout dans le pays compris entre Volterra et Massa Maritima, dans les provinces italiennes de Pise et de Grossetto, où, dans un grand nombre de points, des jets de vapeurs aqueuses contenant de l'acide borique, auxquels on donne le nom de

1. *Traité d'analyse chimique quantitative*, 7^e édit. française par L. GAUTIER, 2^e partie, p. 1159.

2. *Traité de chimie analytique appliquée à l'agriculture*, p. 263.

3. *Traité d'analyse chimique par la méthode des liqueurs titrées*, 3^e édit. française par L. GAUTIER, p. 507.

soffioni, de *fumacchi*, de *fumarole*, de *mofetti*, s'échappent des cavités et des fentes du sol. HÖFFER et MASCAGNI ont découvert les premiers, en 1776, la présence de l'acide borique dans ces vapeurs. Il s'est formé de petits lacs ou *lagoni* qui sont disséminés sur un espace d'environ six milles d'étendue. Depuis 1818, on a établi des lagoni artificiels pour extraire en grand l'acide borique des *soffioni*. Les premiers lagoni furent créés au Monte-Cerboli, dans la vallée de Cecina. Depuis 1854, l'extraction de l'acide borique dans l'Italie centrale a été beaucoup perfectionnée par DURVAL, qui établit des *soffioni* artificiels en faisant des trous de sonde dans le sol contenant de l'acide borique.

Extraction de l'acide borique. — Au-dessus des fissures naturelles desquelles se dégagent les fumarolles ou des *soffioni* artificiels, on construit des bassins A ou lagoni artificiels (fig. 564), que l'on remplit avec de l'eau et dans lesquels on fait ouvrir autant de *soffioni* que possible. Les *soffioni* se condensent dans cette eau et lorsque celle-ci a absorbé une quantité suffisante d'acide borique, on la fait couler dans les bassins B et C, d'où elle passe ensuite dans les chaudières évaporatoires D, D, D; ces chaudières sont chauffées par la vapeur des *soffioni*, qui, à cause de leur position défavorable, ne conviennent pas pour établir des lagoni. On entoure les sources de vapeurs avec une cheminée de bois et on dirige celles-ci par des canaux souterrains en maçonnerie sous les vases évaporatoires. Dans les chaudières, il se dépose différentes impuretés, du sulfate de calcium notamment. Lorsque la solution a un poids spécifique de 1,070 à 1,080 à 80°, on l'amène dans des cristallisoirs en bois revêtus de plomb, où l'acide borique se dépose en cristaux.

On purifie l'acide borique en le faisant recristalliser, après avoir traité la solution par le noir animal. Outre la Toscane, l'île Vulcano fournit aussi de l'acide borique au commerce; on évalue à 2513 tonnes la quantité d'acide borique exportée par l'Italie en 1890.

Préparation de l'acide borique avec la boronatrocalcite. — La boronatrocalcite est pulvérisée et décomposée par l'acide chlorhydrique. La dissolution est favorisée par agitation. On détermine à chaque opération par une expérience préliminaire la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour la décomposition de la quantité traitée. On chauffe au moyen d'une injection de vapeur directe. L'eau-mère peut être employée pendant longtemps pour de nouvelles dissolutions en n'en séparant que ce qui est nécessaire pour maintenir la solution bouillante à un poids spécifique déterminé par expérience. La cristallisation de l'acide borique a lieu dans des cuves en bois; l'acide est purifié par essorage et lavage. A la place de l'acide chlorhydrique, on peut employer l'acide sulfurique, surtout pour la stassfurtite. — La fabrique de produits chimiques de BETTENHAUSEN (1893) veut désagréger les minéraux contenant de l'acide borique au moyen de l'acide carbonique.

Acide borique pur. — L'acide borique pur est préparé par recristallisation dans l'eau de l'acide raffiné. On emploie comme cristallisoirs des vases en grès. Pour transformer le borax pur en grandes lamelles, on verse une solution bouillante pas tout à fait saturée dans des vases en argile chauffés, de 450 litres environ de capacité. Ces vases sont préalablement entourés d'une couche suffisamment épaisse d'un corps mauvais conducteur de la chaleur; ils sont en outre munis d'un couvercle s'y adaptant bien et disposé de façon à les préserver également de ce côté d'un refroidissement rapide. Il est également indispensable que les vases soient placés dans un

local à l'abri des secousses. Au bout de 8 à 12 jours, on trouve alors l'acide borique cristallisé dans la forme désirée.



Fig. 564. — Extraction de l'acide borique en Toscane.

Propriétés et usages de l'acide borique. — L'acide borique, purifié (H^3BO^3), chauffé au-dessus de 100° , perd une partie de son eau de cristallisation sans fondre,

en se transformant en *acide métaborique*, HBO^3 , tandis que le reste de l'eau ne peut être expulsé qu'à la chaleur rouge et par fusion. Après le refroidissement, l'acide borique fondu (B^2O^3) se présente sous forme d'un verre dur et cassant. 1 partie d'acide borique se dissout dans 23,6 parties d'eau à 15° et dans 2,9 parties à 100°. L'acide borique est un acide fixe, et chauffé avec des sulfates il chasse l'acide sulfurique de ces derniers. Il se volatilise avec les vapeurs aqueuses et alcooliques.

L'acide borique est surtout employé pour la fabrication du borax, pour le vernissage de certaines porcelaines et, en dissolution aqueuse mélangée avec de l'acide sulfurique, on s'en sert pour humecter les mèches dans la fabrication des bougies stéariques et de paraffine. Il sert en outre pour préparer le flintglass et les pierres précieuses artificielles. Depuis 1859, on emploie aussi l'acide borique dans la fabrication du *vert émeraude*, désigné aussi sous les noms de *vert de Pannetier* ou de *vert de Guignet*. En combinaison avec l'ammoniaque (*borate d'ammonium*), l'acide borique a été employé avec succès pour rendre les tissus ininflammables. L'acide borique empêche la putréfaction des matières animales; cette propriété a été utilisée pour la conservation de la viande dans les préparations suédoises désignées sous les noms d'*aseptine* et d'*amykos*.

BORAX OU BORATE DE SODIUM

Borax naturel. — Le *borax* ou *borate de sodium*, $\text{Na}^2\text{B}^4\text{O}^7$, se rencontre tout formé dans la nature dans quelques lacs de l'Inde, de la Chine, de la Perse, à Ceylan et notamment dans le lac Teschu-Lumbu, dans le Grand Tibet. On le trouve en outre (à côté du tiza) sur la limite des champs des régions du salpêtre au Pérou et en Bolivie, dans le *Borax-Lake*¹ et le *Pyramid-Lake*, en Californie. Le borax cristallisé, séparé de l'eau des lacs à borax par évaporation spontanée sous l'influence de la chaleur solaire, était autrefois importé en Europe en grande quantité sous les noms de *tinkal*, de *tinkana*, de *swaga* ou de *pounxa*. Au *Borax-lake* ou *Clear-lake*, dans l'État de Néveda, le limon boracifère est extrait du lac au moyen de dragues, puis séché au soleil et ensuite lessivé. Il est expédié en Europe sous le nom de *borax de Néveda*.

Pour *purifier le tinkal* ou le *borax de Nevada*, on le lave avec une solution de carbonate de sodium à 5 p. 100, on le dissout dans l'eau bouillante, on ajoute ensuite, pour 100 parties du sel à raffiner, 12 parties de carbonate de sodium cristallisé et l'on filtre la dissolution. La solution est évaporée jusqu'à 18 ou 20° B., puis abandonnée à cristallisation. D'après un autre procédé, on arrose le tinkal avec une petite quantité d'eau froide et on ajoute peu à peu, en agitant continuellement, 1 p. 100 d'hydrate de chaux. Au bout de quelque temps, on ajoute de l'eau bouillante et l'on filtre le liquide, que l'on additionne ensuite de 2 p. 100 de chlorure de calcium; on filtre de nouveau et on laisse cristalliser.

Fabrication du borax avec l'acide borique. — C'est en 1818 qu'a commencé en France la *fabrication du borax avec l'acide borique*, ce qui diminua des 3/4

1. L'eau du *Borax lake*, d'après une analyse de MOORE, contient par litre 35,23 gr. d'éléments solides, parmi lesquels il y a 3,96 gr. de borax.

le prix du borax. D'après la richesse en eau du borax cristallisé et sa forme cristalline, on distingue : 1° le *borax ordinaire* ou *prismatique*, $\text{Na}^2\text{B}^2\text{O}^7 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$; 2° le *borax octaédrique*, $\text{Na}^2\text{B}^2\text{O}^7 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$.

La fabrication du *borax prismatique* s'effectue de la manière suivante : dans une cuve en bois revêtue de plomb et qui peut être chauffée par la vapeur d'eau, on dissout 1300 kg. de carbonate de sodium cristallisé dans environ 1500 litres d'eau et l'on chauffe. Lorsque la dissolution est achevée et que le liquide bout, on ajoute l'acide borique par quantités de 4 à 5 kg. Avec l'acide carbonique, il se dégage aussi de petites quantités de carbonate d'ammonium. Pour la saturation des 1300 kg. de carbonate de sodium, il faut environ 1200 kg. d'acide borique brut. La solution saturée bouillante marque 21 à 22° B. et a une température de 102°. Après clarification par le repos, la solution est envoyée dans les cristallisoirs. Au bout de deux ou trois jours, la cristallisation est achevée. Le borax ainsi obtenu se présente à l'état de petits cristaux désagrégés, que, pour les purifier, on doit faire cristalliser de nouveau.

Purification ou raffinage du borax. — Pour purifier ou raffiner le borax brut, on le dissout dans une cuve en bois, revêtue intérieurement de plomb et qui est chauffée au moyen de vapeur d'eau. On remplit la cuve avec de l'eau et l'on suspend le borax à purifier dans un panier de fil de fer, que l'on maintient au-dessous de la surface liquide. Pour 100 parties de borax, on ajoute 5 parties de carbonate de sodium cristallisé et l'on continue à dissoudre de nouvelles quantités de sel, jusqu'à ce que la lessive marque 22° B. Après que la dissolution s'est clarifiée par le repos, on la fait écouler dans les cristallisoirs. On y verse la lessive en quantité telle qu'elle s'élève à 3 cm. au-dessous du bord et on les ferme hermétiquement avec un couvercle. Par le refroidissement, il se produit à la surface de la lessive une légère couche d'eau provenant de la condensation des vapeurs aqueuses, ce qui empêche la formation de petits cristaux à la surface. Si cela n'avait pas lieu, ces cristaux tomberaient au fond et s'y réuniraient en une croûte cristalline. D'après SCHEUER (1892), il faut observer les précautions suivantes : 1° Le borax cristallise le plus facilement et avec les plus belles formes en présence d'un certain excès de carbonate sodique, environ 5 p. 100 de cristaux de soude pour 100 de borax cristallisé; s'il manque de la soude, il se forme des dissolutions difficilement cristallisables. 2° Si l'excès de soude dépasse une certaine limite, le borax neutre se sépare par cristallisation ($\text{NaBO}^2 + 4\text{H}^2\text{O}$), ce qui est important lors du traitement des eaux-mères. 3° Si l'on dépasse une certaine concentration pour les lessives bouillantes (24 à 28° B., avec des lessives pures), il cristallise du borax octaédrique ($\text{Na}^2\text{B}^2\text{O}^7 + 5\text{H}^2\text{O}$), qui contient moitié moins d'eau de cristallisation que le borax prismatique, ce à quoi il faut faire attention lors du traitement des eaux-mères. 4° Les cristaux usuels du commerce ne peuvent être obtenus, avec la composition requise, que par refroidissement très lent des lessives bouillantes dans de grands cristallisoirs de 5 m³ au moins de capacité.

Suivant la température de l'air extérieur, la cristallisation exige seize à dix-huit jours. Au bout de ce temps, la lessive a encore une température de 27 à 28°. Si on laissait la température descendre plus bas, des matières étrangères se sépareraient en même temps que le borax. L'eau-mère est alors isolée des cristaux aussi rapidement que possible au moyen d'un siphon et versée dans des cristallisoirs plats, où il se forme encore de petits cristaux. Les gros cristaux de borax sont débarrassés de l'eau-

mère qui y adhère à l'aide d'une éponge; le cristalliseur est ensuite rapidement recouvert avec le couvercle. Sans cette précaution, les cristaux se refroidissent trop rapidement et se fendillent. Au bout de quelques heures, on retire les cristaux du vase, puis on les dessèche et on les emballe après les avoir triés.

Fabrication du borax avec la boronatrocalcite. — Depuis quelque temps, on prépare du borax avec le *borate de sodium et de calcium naturel (boronatrocalcite, tiza, ulexite, franklandite)*, $\text{Na}^2\text{B}^4\text{O}^7 + 2\text{CaB}^4\text{O}^7 + 18\text{H}^2\text{O}$, ou d'après des recherches récentes : $\text{NaCaB}^5\text{O}^9 \cdot 8\text{H}^2\text{O}$, qui est importé en grandes quantités en Europe, surtout du nord du Chili (Maricunga et Ascotan).

Les analyses suivantes de la boronatrocalcite du Chili montrent combien varie la composition de ce minéral.

	Ascotan.		Maricunga.
Eau.....	19,86	16,14	21,02 p. 100
Sable.....	4,95	5,35	14,44 —
Acide sulfurique.....	0,82	0,28	14,76 —
Chlore.....	9,64	12,93	3,23 —
Peroxyde de fer et alumine.....	0,24	0,55	2,35 —
Chaux.....	12,34	16,38	13,41 —
Magnésie.....	0,37	10,19	0,94 —
Soude.....	15,91	0,85	9,11 —
Acide borique.....	38,04	39,63	21,47 —

Des dépôts importants de pandermite ou borate de calcium, $\text{Ca}^2\text{B}^4\text{O}^{11} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$, se rencontrent en Asie Mineure, où le minéral forme des masses blanches micro-cristallines associées au gypse.

Le borax employé en Allemagne est maintenant préparé dans des fabriques de Hambourg presque exclusivement avec la boronatrocalcite¹. Suivant WITTING (1888), la fabrication comprend le traitement de la chaux boratée à l'ébullition par le carbonate de sodium et la cristallisation du borax brut, le traitement du résidu, la cristallisation et le traitement des lessives.

Le traitement de la chaux boratée grossièrement moulue par la soude calcinée a lieu dans de grandes chaudières munies d'un appareil agitateur énergique et chauffées au moyen de vapeur directe. 2 500 kg. du minéral sont délayés avec 4 ou 5 fois leur poids d'eau; lorsque la masse est en ébullition, on y ajoute peu à peu la soude. La quantité de soude ajoutée dépend de la teneur de la chaux boratée en acide borique et en sulfate de calcium; il faut toujours prendre assez de soude pour qu'il y en ait un excès, mais pas trop grand. Ce qu'il y a de mieux encore c'est d'employer parties égales de soude calcinée et de bicarbonate de sodium; l'opération est alors plus rapide, elle est terminée au bout de trois ou quatre heures. D'après NAGEL (1899), la boronatrocalcite doit être réduite en une poudre fine dans des moulins à boulets, et 1 500 kg. de la poudre sont chauffés dans une chaudière au moyen de vapeur directe avec quatre fois leur poids d'eau. Maintenant, on ajoute 800 kg. de bicarbonate et 200 kg. de carbonate de sodium et l'on prolonge l'ébullition pendant cinq heures. La masse est ensuite passée dans de grands filtres-presses, munis de dispositifs de lavage.

Les lessives clarifiées par le repos sont abandonnées à la cristallisation dans des caisses quadrangulaires en tôle de 10 à 15 hectolitres de capacité et placées dans un

lieu frais; elles doivent avoir une concentration moyenne de 30 à 33° B., ou au-dessus. Au bout de trois ou quatre jours, le borax brut a cristallisé en croûtes épaisses sur les parois des caisses, et il s'est aussi déposé sur le fond de petits cristaux. La teneur moyenne du borax brut en biborate de sodium pur ($\text{Na}^2\text{B}^4\text{O}^7 + 10\text{H}^2\text{O}$) est de 40 à 50 p. 100 environ; le reste se compose de 40 p. 100 de sulfate de sodium et 10 p. 100 de chlorure de sodium. Les lessives peuvent être employées plusieurs fois pour le traitement de nouvelles quantités de boronatrocalcite; mais lorsqu'elles sont trop concentrées il vaut mieux les évaporer. La première cristallisation obtenue par évaporation contient encore suffisamment de borax pour être ajoutée au borax brut déjà obtenu, afin de lui faire subir avec ce dernier le traitement ultérieur. Les autres cristallisations qui maintenant contiennent 10 p. 100 de borax sont traitées comme il sera dit plus loin, pour en extraire tout le borax possible.

Pour transformer en un produit commercial pur le *borax brut* contenant en moyenne 40 à 50 p. 100 de borax, on procède à une *deuxième cristallisation*. On emploie comme cristallisoirs des caisses en tôle quadrangulaires aussi grandes que possible, ayant ordinairement 8 à 10 m³ de capacité. Ces caisses sont entourées d'une paroi en bois et l'intervalle entre la caisse elle-même et celle-ci est rempli de corps mauvais conducteurs de la chaleur, comme la cendre, le foin ou la sciure de bois. Cette disposition est indispensable pour que la cristallisation puisse se faire aussi lentement que possible et aussi autant que possible à l'abri des influences de la température, parce que en évitant avec le plus grand soin un refroidissement irrégulier, on obtient les cristaux avec la dureté et la grosseur convenables. On dissout le borax brut dans une quantité d'eau telle qu'on obtienne, en se servant d'eau pure, une lessive marquant à l'ébullition 30° B. On peut employer plusieurs fois l'eau-mère de la deuxième cristallisation pour dissoudre de nouvelles quantités de borax brut et alors on doit naturellement, à cause de l'enrichissement produit par le sulfate et le chlorure de sodium, préparer la lessive avec une concentration plus forte. Dans les lessives chaudes trop concentrées, il cristallise à une température encore très élevée du borax octaédrique qui ne contient que 5 molécules d'eau de cristallisation, ce qui équivaut à une perte importante dans le rendement en borax, puisque le borax prismatique — le produit commercial — cristallise avec $10\text{H}^2\text{O}$. SCHEER (1892) recommande de transformer le borax brut en une poudre fine en troublant la cristallisation et refroidissant rapidement les solutions.

Pour éliminer le fer et les traces de matières organiques qui coloreraient le borax, on se sert de l'hypochlorite de sodium. Du chlorure de chaux est traité par une solution de carbonate de sodium et on ajoute de la solution jusqu'à ce que la lessive de borax soit limpide comme de l'eau et ne donne plus de réaction avec le ferrocyanure de potassium. La lessive bouillante est ensuite envoyée dans les cristallisoirs; il faut faire en sorte que ces derniers soient tout à fait pleins et bien couverts, parce que, sans cela, le refroidissement serait trop rapide. Au bout de 10 à 14 jours, suivant la saison et le temps, la température est descendue à 33° et alors la cristallisation du borax est terminée. A 33°, le sulfate de sodium commence aussi à cristalliser et c'est pour cela qu'il faut écouler l'eau-mère à cette température.

Le borax qui s'est déposé forme sur les parois, si la cristallisation s'est bien faite, une couche dont l'épaisseur peut aller jusqu'à 20 cm. et au delà; on l'arrose avec

de l'eau pure ou bien on le lave à l'aide d'une éponge, afin d'éliminer complètement les gouttes d'eau-mère adhérentes. On peut, en frappant les croûtes avec un marteau, les casser et les détacher avec facilité. Le borax placé dans des paniers est transporté dans une étuve chauffée à 30°; en 24 heures, la dessiccation est complète; on fait alors tomber les particules étrangères qui adhèrent à la face inférieure des cristaux et par triage on sépare les petits cristaux mal formés et les débris. Le borax est ensuite livré au commerce dans des barils de 3 à 4 kg. de capacité, garnis de papier bleu.

Un point important de la fabrication est le *traitement des eaux-mères* des deux cristallisations. Comme, pour les raisons déjà indiquées, elles ne doivent pas être employées trop souvent pour les dissolutions, parce qu'elles s'enrichissent trop en sulfate et en chlorure de sodium, il faut avoir de grandes chaudières évaporatoires, afin de pouvoir suffire à leur traitement. En hiver, on conduit les eaux-mères fortement réduites par évaporation dans des cuves à cristallisation établies en plein air; le sel de Glauber cristallise alors en grande quantité. Mais en été ces eaux-mères sont très gênantes. Même après une très forte concentration, elles peuvent rester pendant des jours sans cristalliser, et cela malgré tous les petits tours de main que l'on emploie pour produire la cristallisation. Il faut alors extraire le sulfate et le chlorure de sodium par ébullition, ce qui occasionne toujours des pertes, parce que le sel qui se dépose en croûtes dures sur les parois des chaudières et les tubes de chauffage contient 3 p. 100 environ de borax, qui est perdu pour la fabrication.

Pour extraire le borax du sulfate de sodium qui a cristallisé, auquel s'ajoute aussi la cristallisation finale du sulfate ne contenant que 10 p. 100 de borax provenant de l'extraction du borax brut, on chauffe le sel tout doucement en le brassant, jusqu'à ce qu'il soit fondu dans son eau de cristallisation. On écoule maintenant le sulfate fondu et le borax non dissous reste en morceaux durs, qui peuvent être immédiatement envoyés à la deuxième cristallisation.

SCHUSTER et WILHELMY (1897) ont indiqué le procédé suivant pour la *préparation du borax ou de l'acide borique* : la chaux boratée, la boronatrocalcite, la colemanite, la pandermite, etc., sont pulvérisées aussi finement que possible et délayées avec de l'eau en une bouillie claire. On ajoute ensuite, le mieux à 100°, des quantités calculées d'acide fluorhydrique seul, ou de fluorure de sodium, ou de carbonate de sodium et d'acide fluorhydrique, suivant que l'on veut préparer de l'acide borique seul, ou du borax seul, ou un mélange des deux. La transformation est rapide et complète. Le fluorure de calcium formé se dépose rapidement et le liquide surnageant, qui contient tout l'acide borique du minéral, donne après concentration de beaux cristaux de borax ou d'acide borique très purs. RICKMANN (1898) veut décomposer les minéraux boratés par le fluorure de silicium.

Le *borax prismatique* forme des cristaux presque incolores et transparents, d'un poids spécifique de 1,75, qui se dissolvent dans douze parties d'eau froide et deux parties d'eau bouillante, en donnant un liquide à réaction faiblement alcaline. A l'air, les cristaux ne s'effleurissent que superficiellement.

Préparation du borax octaédrique. — Le *borax octaédrique*, $\text{Na}^2\text{B}^4\text{O}^7 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, s'obtient de la manière suivante : on dissout du borax prismatique dans l'eau bouillante, jusqu'à ce que la solution bouillante marque 30° B. (= un poids spécifique

de 1,260). On abandonne ensuite le liquide à un refroidissement lent et uniforme. Lorsque la température s'est abaissée à 70°, les cristaux octaédriques commencent à se former, et cela dure jusqu'à ce que la température ait atteint 56°. A partir de ce moment, l'eau-mère ne donne plus que des cristaux prismatiques.

Le *borax octaédrique* se rencontre dans le commerce français sous les noms de borax calciné, de borax des bijoutiers, borax d'écorce, etc. Le borax prismatique se fendille dès qu'il éprouve une variation de température s'élevant à 15°, tandis que le borax octaédrique placé dans les mêmes circonstances conserve sa cohésion. Tandis que le borax ordinaire demeure transparent au contact de l'eau ou de l'air humide, et que dans l'air sec il s'effleurit à la surface, les cristaux du borax octaédrique, exposés à l'eau et à l'air humide, deviennent peu à peu opaques, après avoir absorbé 5 molécules d'eau et s'être transformés en borax prismatique.

Usages du borax. — Le borax est employé pour le vernissage de la faïence fine et d'autres poteries et quelquefois aussi on l'ajoute à la pâte de certaines poteries. Il forme avec la gomme laque (dans la proportion de une partie de borax pour cinq de résine) un *verniss* soluble dans l'eau, qui, dans la chapellerie, sert pour apprêter les chapeaux de feutre. On l'emploie également dans la préparation de l'empois d'amidon pour empeser le linge. Le borate de zinc et le borate de manganèse sont employés comme siccatifs dans la *préparation des vernis*.

COMBINAISONS D'ALUMINIUM

Alun. — L'alun, surtout l'*alun de potassium*, $\text{Al}^2\text{K}^2(\text{SO}^4)^4 \cdot 24\text{H}^2\text{O}$, se rencontre souvent sous forme d'efflorescences sur le schiste alumineux (ampélite alumineuse), plus rarement en cristaux bien formés qu'à l'état d'*alun de plume*. Il se trouve principalement dans les régions volcaniques, surtout dans les solfatares, les dépôts d'argile pyriteuse, etc.

Les matières premières employées pour la préparation en grand de l'alun, ainsi que du sulfate d'aluminium et de l'aluminate de sodium, sont l'*alunite*, les *schistes alumineux* et la *bauxite*.

Préparation de l'alun avec l'alunite. — La *Pierre d'alun* ou *alunite* est le produit de l'action de vapeurs sulfureuses sur les roches qui sont riches en feldspath (lave de feldspath). Les gisements d'alunite les plus connus sont à la Tolfa, près de Civita-Vecchia, à Montioni, près de Massa Maritima, à Monkaes, en Hongrie. [On en rencontre également à Madriat dans le Puy-de-Dôme.] L'alunite cristallisée se compose de sulfate de potassium et d'aluminium et d'hydrate d'aluminium : $\text{K}^2\text{SO}^4 + \text{Al}^2(\text{SO}^4)^3 + 2\text{Al}^2(\text{OH})^6$.

L'alunite perd son eau au rouge commençant et se transforme en une combinaison à laquelle l'eau enlève de l'alun, tandis qu'elle n'a aucune action sur l'alunite non calcinée. A la *Tolfa*, le minerai est cassé en morceaux et grillé; la pierre grillée est ensuite disposée en tas modérément élevés sur des aires en maçonnerie, qui sont entourées de fossés maçonnés, et arrosée de temps en temps avec de l'eau. Au bout de trois ou quatre mois, l'alunite grillée s'est transformée en une pâte rougeâtre pâle, qu'on traite par l'eau bouillante, après quoi la solution claire ainsi obtenue est évaporée à cristallisation.

Une alunite romaine de la composition suivante :

Acide silicique.....	13,4
Aluminium.....	35,5
Potasse.....	12,5
Acide sulfurique.....	30,0
Peroxyde de fer.....	0,05
Eau.....	8,5

a été calcinée par C. SCHWARZ à différentes températures et traitée par de l'acide sulfurique à différents degrés de concentration :

TEMPÉRATURE	DENSITÉ DE L'ACIDE	1,842	1,711	1,530	1,297
	Dissous.				
200°	Al ² O ³	23,41	30,43	17,85	1,70
	K ² O.....	8,99	12,28	7,75	5,89
300°	Al ² O ³	26,31	27,74	11,56	15,41
	K ² O.....	10,85	11,17	7,07	7,85
400°	Al ² O ³	25,49	26,40	30,00	21,38
	K ² O.....	7,24	9,93	8,57	4,84
500°	Al ² O ³	31,44	28,83	35,45	35,15
	K ² O.....	12,34	10,61	12,46	12,39

Le plus avantageux est donc de griller à 500° et d'épuiser avec de l'acide sulfurique à 1,530-1,297 de densité.

L'alun de Rome offre cette particularité que, lorsque sa dissolution se refroidit, il cristallise d'abord en octaédres et ensuite en cubes; pour cette raison, on le nomme aussi *alun cubique*. Lorsqu'on dissout ce dernier dans l'eau et qu'on chauffe la dissolution à 100°, il se dépose de l'alun basique et le liquide qui surnage donne par l'évaporation de l'alun octaédrique. Mais si on laisse le liquide sur le précipité, ce dernier se redissout par le refroidissement et la dissolution donne encore par évaporation de l'alun cubique. On peut transformer l'alun ordinaire en alun cubique, si l'on fait digérer la solution de celui-là avec de l'hydrate d'alumine et si l'on ne chauffe la dissolution qu'à 40°. La couleur rouge-chair que possèdent l'alun de Rome et l'alun de Naples tient à ce qu'ils renferment entre leurs molécules quelques particules de peroxyde de fer, qui lors de la dissolution des cristaux dans l'eau ne s'est pas dissous.

[L'alunite de *Madriat* est traitée de la manière suivante : le minerai réduit en poudre très fine est calciné et, après une exposition de deux heures au rouge sombre, il est versé dans une marmite hémisphérique en fonte enterrée dans le sol, dont elle n'émerge que de 30 cm.; on l'arrose ensuite avec de l'acide sulfurique à 63° B., préalablement chauffé (325 kg. pour 400 kg. de minerai non calciné); l'acide donne lieu à une vive réaction, d'une durée de quelques minutes, pendant lesquelles on brasse avec des ringards en fer. La première réaction terminée, la masse durcit rapidement; on la divise alors en morceaux pas trop gros, que l'on charge sur des wagonnets, lesquels sont ensuite passés dans une sorte de four ou chambre

en briques, que l'on peut fermer par une porte en fonte et que chauffe un foyer placé à l'extrémité opposée à l'entrée. Dans cette chambre, l'attaque, qui lors de la première réaction n'avait été qu'incomplète, continue; et, au sortir du four, les pierres du produit brut sont mises en tas sur des aires planes recouvertes par des hangars et y sont abandonnées pendant plusieurs semaines; pendant ce temps, la réaction se continue encore et s'achève, de sorte que les pierres finissent par tomber en poussière. Celle-ci est alors lessivée dans des chaudières en plomb chauffées au moyen de vapeur directe; après un repos de quarante-huit heures, la matière insoluble s'étant déposée, on décante le liquide clair, qui n'est autre qu'une solution d'alun et de sulfate d'alumine marquant 20 à 25° B., et on l'évapore jusqu'à 30° B., après quoi on l'envoie dans un cristalliseur en plomb d'une capacité de 2000 hectolitres; en se refroidissant, le liquide dépose des cristaux d'alun sur les parois et le fond du cristalliseur. Au bout de huit à dix jours, on fait écouler l'eau-mère, qui consiste en une solution de *sulfate d'aluminium*, laquelle, concentrée à 50° B., environ, donne une cristallisation de ce dernier sel.

L'alun qui s'est déposé sur les parois du cristalliseur se compose de petits octaédres bien propres se séparant facilement les uns des autres et il peut être livré tel quel, après égouttage; il est désigné dans le commerce sous le nom d'*alun grenaille*. Les autres cristaux forment avec l'eau-mère qui les mouille une pâte humide et sale, qui doit être purifiée. A cet effet, on dissout cette masse dans l'eau chaude et on verse la solution dans des cristalliseurs ayant la forme de troncs de cône, et qui sont faits avec trois larges douves mobiles doublées de plomb intérieurement et dont les joints sont rendus étanches par l'interposition de lamelles de caoutchouc. La cristallisation étant terminée, on enlève les douves du cristalliseur, et il reste un tronc de cône en alun, duquel on fait écouler l'eau-mère en pratiquant quelques trous dans la partie inférieure du bloc, qui, après un égouttage de quelques jours, peut être concassé et emballé. Le produit ainsi obtenu constitue l'alun ordinaire du commerce. Pour avoir de l'alun épuré, exempt de fer, on soumet le produit ordinaire à une troisième cristallisation, et l'alun obtenu, dont l'emploi est du reste très restreint, est désigné sous le nom d'*alun de triple raffinage*. — 100 kg. d'alunite de Madriat offrant la composition suivante :

Alumine et oxyde de fer.....	36,3	p. 100
Potasse.....	10,6	—
Chaux.....	1,9	—
Silice.....	2,3	—
Acide sulfurique.....	34,7	—
Eau.....	14,5	—

donnent environ 100 kg. d'alun et 200 kg. de sulfate d'alumine ordinaire.]

Préparation de l'alun avec le schiste alumineux et la terre alumineuse. — Le *schiste alumineux* est un schiste argileux ou une argile schisteuse imprégnée de pyrite de fer et fortement colorée par du charbon. On le trouve dans la Haute-Bavière, dans les districts de Dusseldorf et de Trèves, en Saxe, en Bohême, dans le Hartz, en Belgique, près de Liège, en Hollande, en Picardie, dans l'Oise et les Ardennes, en Angleterre, en Écosse, etc. La *terre alumineuse* est une argile mélangée avec du bitume et de la pyrite de fer, qui se rencontre près de Freien-

walde, de Gleissen, de Schermeisel et dans la Lusace supérieure, près de Muskau, près de Neuwied, et en France sur les bords du Rhône.

On doit se baser sur la qualité des minerais et sur l'expérience, pour décider si, pour obtenir le maximum en sulfate d'aluminium, les minerais doivent être soumis à un *grillage*, ou bien s'il suffit de les laisser *se décomposer à l'air*. Dans la *décomposition à l'air*, la pyrite de fer se transforme par absorption d'oxygène en sulfate de fer et en acide sulfurique qui, en agissant sur l'argile, donne naissance à du sulfate d'aluminium. Sous l'influence du *grillage*, le bisulfure de fer se change en monosulfure et en acide sulfureux, qui exerce son action décomposante sur l'argile et forme du sulfite et du sulfate d'aluminium. Le monosulfure de fer est transformé en sulfate ferreux, et ce dernier en sulfate ferrique, ce qui met en liberté de l'acide sulfurique, qui décompose une nouvelle quantité d'argile. Si les minerais sont traités immédiatement après le grillage, ils donnent à peu près 1/6 de moins de sulfate d'aluminium que ceux qui, après cette opération, sont abandonnés à l'air pendant une année.

La *lessive* obtenue par lixiviation des minerais grillés est concentrée dans des chaudières en plomb. Comme ordinairement la lessive brute contient une grande quantité de sulfate de fer, la plupart des aluneries sont en même temps des fabriques de vitriol. Si la quantité du sulfate de fer de la lessive brute est trop faible, pour traiter avec avantage celle-ci pour vitriol, on évapore la lessive brute jusqu'à ce qu'elle ait un poids spécifique de 1,40; pendant l'ébullition, du sulfate ferrique basique se dépose et la lessive prend une couleur jaune-rouge. Elle est écoulée dans de grandes caisses, afin qu'elle se clarifie, et ensuite dans des cuves, où a lieu la précipitation. La *précipitation* ou *brevetage* de la lessive ainsi obtenue, ou la confection de l'*alun en farine*, s'effectue en ajoutant un sel potassique ou un sel ammoniacal, suivant que l'on veut obtenir de l'alun de potassium ou d'ammonium. L'alun se dépose à l'état d'une poudre cristalline fine (*alun en farine*) qui, par des lavages, peut être dépouillée de l'eau-mère adhérente. 100 parties de sulfate d'aluminium exigent pour la précipitation : 43,5 parties de chlorure de potassium, 50,9 parties de sulfate de potassium ou 47,8 parties de sulfate d'ammonium. L'alun brut est purifié (raffiné) par recristallisation.

[L'alun raffiné peut servir à presque toutes les opérations de la teinture; cependant, comme il renferme encore une petite quantité de sulfate de fer et que par suite il serait nuisible si l'on voulait s'en servir pour obtenir sur soie des nuances claires, il faut le soumettre à un nouveau raffinage par cristallisation. Après ce nouveau raffinage, l'alun ne bleuit pas, comme le fait le produit une seule fois raffiné, au contact d'une solution de prussiate jaune de potasse; on dit alors qu'il est à l'*épreuve du prussiate*.

Le traitement des schistes alumineux et de la terre d'alun est effectué en France et en Angleterre d'après des procédés qui se rapprochent beaucoup de celui qui vient d'être décrit. Les quantités considérables d'alun que fournit la Grande-Bretagne à la consommation sont fabriquées en majeure partie avec les schistes alumineux et la terre alumineuse à Whitby, Hurlet et Campsie. La Picardie produit annuellement, avec le minerai désigné dans cette contrée sous le nom de *terre* ou de *cendre noire*, 4 000 à 5 000 tonnes d'alun; 100 kg. de *terre noire* de Picardie fournissent en moyenne 125 kg. d'alun.]

Préparation de l'alun avec l'argile. — On calcine l'argile au contact de l'air et on l'arrose avec de l'acide sulfurique à 50° B. (= un poids spécifique de 1,52), qui a été chauffé dans une chaudière en tôle plombée tout près de son point d'ébullition. On lessive la masse obtenue avec de l'eau, on laisse reposer le liquide et, lorsqu'il est clair, on le fait bouillir avec la quantité nécessaire de bisulfate de potassium; on abandonne ensuite le mélange à cristallisation dans des chaudières en plomb.

Préparation de l'alun avec la cryolithe. — On chauffe un mélange de cryolithe et de carbonate calcaire. Il se forme, avec dégagement d'acide carbonique, de l'aluminate de sodium soluble dans l'eau et du fluorure de calcium insoluble :



On traite ensuite la masse par l'eau, qui dissout l'aluminate de sodium, et l'on fait passer dans la dissolution l'acide carbonique dégagé pendant l'opération précédente : il se sépare de l'hydrate d'aluminium et en même temps il se forme du carbonate de sodium. Si l'on veut obtenir l'hydrate d'aluminium, non pas sous forme de gelée, mais à l'état terreux et compact, on ne précipite pas avec de l'acide carbonique, mais avec du bicarbonate de sodium. On décante la lessive sodique clarifiée et on la traite pour carbonate de sodium, tandis que l'alumine lavée est dissoute dans l'acide sulfurique étendu. Cette dissolution est mélangée avec un sel de potasse pour produire de l'alun, ou bien on l'évapore telle quelle et le sel ainsi obtenu est employé dans la teinture sous le nom d'*alun concentré* ou de *sulfate*.

Préparation de l'alun avec la bauxite. — Dans la France méridionale, aux Baux, près Tarascon (Bouches-du-Rhône), dans les départements du Var, de l'Hérault et de l'Ariège, en Calabre, en Irlande près de Belfast, en Styrie, dans la Carniole sur la Save, près de Wochein (d'où le nom de wocheinite qui est aussi donné à la bauxite) et au Sénégal, on trouve de grandes quantités de bauxite, minéral essentiellement formé d'hydrate d'alumine ferrifère. Pour préparer de l'alun et du sulfate d'aluminium, on désagrège la bauxite en la chauffant avec du carbonate de sodium ou avec un mélange de sulfate de sodium et de charbon. On obtient par la lixiviation de la masse désagrégée une dissolution d'aluminate de sodium, avec laquelle on peut préparer de l'alumine, de l'alun (ou du sulfate d'aluminium) et de la soude caustique ou carbonatée.

Propriétés de l'alun. — L'*alun de potassium* cristallise facilement en octaèdres réguliers bien formés, à 60° il perd 9 molécules d'eau, il fond à 92° dans son eau de cristallisation. Lorsqu'on le chauffe presque au rouge, il perd son eau en se boursoufflant considérablement et se transforme en *alun calciné* (*alumen ustum*), qui se présente sous forme d'une masse blanche, poreuse et friable. Chauffé au rouge avec du charbon, l'alun de potassium forme une masse pyrophorique.

		Alun de potassium.		Alun d'ammonium.	
100 parties d'eau à	0° dissolvent	3,9 parties		5,22 parties	
—	20°	15,8	—	13,66	—
—	100°	360,0	—	421,90	—

Ces solutions ont une saveur sucrée astringente et une réaction acide; par suite de cette dernière propriété, l'alun chauffé avec du sel marin dégage de l'acide chlor-

hydrique et la dissolution concentrée d'alun détruit la couleur bleue d'un grand nombre d'espèces d'outremer (mais pas de toutes).

L'alun d'ammonium est fabriqué maintenant plus fréquemment que l'alun de potassium. Chauffé fortement, l'alun d'ammonium dégage du sulfure d'ammonium, de l'eau et de l'acide sulfurique, tandis qu'il reste de l'alumine presque pure.

L'alun neutre ou *alun cubique*, $K^2SO^4, Al^2S^2O^9$, s'obtient en enlevant de l'acide sulfurique à l'alun, au moyen du carbonate de potassium ou de sodium, jusqu'à ce que de l'alumine commence à se séparer, ou bien en faisant digérer une solution d'alun avec de l'hydrate d'alumine. On le prépare aussi en faisant bouillir avec de l'eau 12 parties d'alun et une partie de chaux éteinte. Le liquide donne par le refroidissement des cubes, qui pour certains usages sont préférés à l'alun ordinaire dans la teinture et l'impression des tissus, parce que ne possédant pas de réaction acide ils ne peuvent pas altérer les couleurs. L'alun d'ammonium, traité de la même manière, donne également un alun d'ammonium neutre.

Préparation de l'alun de sodium. — Pour préparer l'alun de sodium, $Al^2Na^2(SO^4)^6 \cdot 24H^2O$, on chauffe à 50-60° dans une caisse en plomb, munie d'un tube de vapeur en plomb, une solution de sulfate d'aluminium contenant par litre 675 gr. environ de ce sel. On ajoute ensuite du sulfate de sodium anhydre en petits morceaux, dans la proportion de 146 gr. environ par litre de solution. Lorsque le sulfate de sodium est dissous, la solution a, à la température de 50-60°, une densité de 1,35 environ. On verse le liquide dans les cristallisoirs et, au bout de quelques jours, par suite du refroidissement de la liqueur, il se sépare des cristaux d'alun. Ceux-ci sont lavés et immédiatement emballés.

Usages de l'alun. — L'alun, par suite de la grande affinité que possède l'alumine qu'il renferme pour les fibres textiles et pour les matières colorantes, est employé dans la *teinture* et dans l'*impression des tissus* (voy. t. II). Sur la propriété que possède l'hydrate d'alumine de former des combinaisons avec les matières colorantes repose l'emploi de l'alun pour la préparation des laques. L'alun sert en outre comme purificateur dans la fusion du suif, pour durcir le plâtre, pour rendre insoluble la colle dans la fabrication du papier à bras et du papier à la mécanique. Dans la mégisserie, on traite les peaux gonflées avec une solution d'alun et de sel marin. Depuis quelque temps, on emploie très fréquemment le sulfate d'aluminium à la place de l'alun.

Sulfate d'aluminium. — Le sulfate d'aluminium se présente généralement sous forme de tables rectangulaires de couleur blanche. Il se dissout facilement dans l'eau. À l'état pur, il a pour formule $Al^2(SO^4)^3 + 18H^2O$.

On le prépare surtout avec la bauxite, comme il a été indiqué pour la fabrication de l'alun. Dans une fabrique préparant par jour 5 tonnes de sulfate d'aluminium, la bauxite finement moulue est, d'après JURISCH (1894), mélangée avec une quantité de carbonate sodique suffisante pour que le mélange contienne, pour 1 mol. d'alumine, 1,2 mol. environ de soude (Na^2O), et elle est ensuite chauffée au rouge blanc dans un four à réverbère. Comme la lixiviation doit avoir lieu très rapidement, la masse fondue est moulue et versée dans de l'eau ou une solution de soude faible bouillantes. On se sert pour cela d'une cuve en bois munie d'un agitateur à mouvement très rapide, dans laquelle sont chauffés presque à l'ébullition, au moyen de vapeur directe, 7 hectolitres d'eau. On ajoute ensuite dans cette eau 270 kg. environ de la

masse grillée et moulue, et après une rapide agitation de 5 ou 10 minutes au plus, on écoule la solution qui doit marquer 35° B., mesurés dans la liqueur chaude. Il faut éviter des solutions plus faibles, parce que l'alumine s'en sépare plus facilement à l'état visqueux; mais la solution peut être plus concentrée que 35° B. On va rarement au-dessus de 36° B. La solution d'aluminate doit contenir par litre au moins : 170 gr. Al^2O^3 et 182 gr. Na^2O ou la proportion moléculaire 1 : 1,78. On fait en vingt-quatre heures 6 à 8 opérations semblables.

De la cuve à dissolution, placée à une certaine hauteur, la solution d'aluminate chaude coule immédiatement sous la pression naturelle dans un filtre-pressé, afin de la séparer du résidu insoluble. Cette filtration doit aussi être faite rapidement. Les tourteaux des résidus doivent remplir entièrement les espaces vides des filtres-pressés et lorsqu'on ouvre ceux-ci ils doivent tomber spontanément. Le résidu offre une coloration orange foncé ou rouge clair, suivant qu'il contient plus ou moins de sesquioxyde de fer. Desséché à 100°, il renferme 4,3 à 7,4 p. 100 Na^2O . La solution claire de l'aluminate, avec 174 gr. Al^2O^3 et 188 gr. Na^2O , coule suivant les besoins dans le carbonateur, cylindre de 3 m. environ de hauteur avec 1 m. de diamètre, dans lequel elle est chauffée au moyen de vapeur directe à une température de 50 à 90°. Dès que l'on a atteint la température de 50°, on y refoule, à l'aide d'une pompe, de l'acide carbonique, afin de précipiter l'alumine. L'hydrate d'alumine ne se précipite alors sous la forme grenue, qui est la seule convenable, que si la solution bouillante marque au moins 35° B. En outre, la plupart des éléments étrangers, comme SiO^2 et Fe^2O^3 , restent en majeure partie dissous dans l'eau-mère, de sorte qu'on obtient une alumine aussi pure que possible. Pour 1000 kg. de sulfate, on consomme en moyenne 155,75 kg. d'acide carbonique. Comme 1000 kg. de sulfate contiennent 143 kg. Al^2O^3 , et que cette quantité était combinée dans la solution, d'après la proportion moléculaire 1 : 1,8, avec 155 kg. Na^2O , qui exigent 110 kg. CO^2 , on emploie 41,6 p. 100 CO^2 de plus qu'il est théoriquement nécessaire, pour transformer toute la soude en Na^2CO^3 .

L'alumine précipitée à chaud doit être grenue et d'un blanc pur; elle est séparée dans le filtre-pressé de la solution de carbonate sodique, et seulement très peu lavée. La lessive de soude sortant du filtre-pressé, mélangée avec l'eau de lavage, marque 28 à 29° B. Afin d'en extraire des cristaux de soude, elle est évaporée dans une grande chaudière placée au-dessus ou à côté du four à bauxite et chauffée par le gaz perdu de ce dernier. On retire de cette manière comme produit secondaire 2500 à 2600 kg. de cristaux de soude.

L'hydrate d'alumine renferme à l'état frais :

Alumine.....	40	p. 100
Carbonate de sodium.....	2	—
Eau.....	58	—
Sesquioxyde de fer.....	0,035	—

La dissolution de l'hydrate d'alumine dans l'acide sulfurique est effectuée dans une chaudière en cuivre de 1,5 à 2 m. environ de diamètre et chauffée extérieurement par une enveloppe de vapeur. On emploie, pour la dissolution, de l'acide sulfurique autant que possible exempt de fer, par conséquent un acide des chambres postérieures, qui a été concentré à 66° B. Pendant que cet acide est chauffé dans la

chaudière en cuivre aux environs de 100°, on y introduit par pelletées l'hydrate d'alumine, jusqu'à ce que ce dernier refuse de se dissoudre. On reconnaît très nettement le point de saturation à l'aspect de la surface du liquide, qui n'écume plus dès que l'acide est saturé. On fait ensuite couler la dissolution de sulfate d'alumine dans des chaudières à réfrigération à bords très peu élevés et garnies de plomb intérieurement. La masse commence très promptement à se solidifier. On empêche la production de trop grosses masses cohérentes en brassant et remuant continuellement au moyen de spatules en bois, et l'on obtient alors le sulfate en morceaux irréguliers ayant la grosseur de la moitié du poing et d'une blancheur de neige. Le produit est emballé immédiatement dans des tonneaux. On compte que le sulfate d'alumine achevé contient 1/7 de son poids d'alumine (l'alun n'en renferme que 1/9) et que pour la fabrication de 100 kg. de sulfate d'alumine on consomme 40 kg. d'acide sulfurique à 66° B. Le sulfate d'alumine fabriqué d'après ce procédé contient toujours entre 14,3 et 14,5 p. 100 d'alumine. — Le *sulfate d'aluminium* normal, $Al^2O^3, 3SO^3$, se solidifie avec $20H^2O$ environ en une masse d'un blanc pur, légèrement transparente, qui peut être coupée avec un couteau.

Le sulfate d'alumine ainsi fabriqué offre la composition suivante :

Alumine.....	14,50	p. 100	} = 48,2 p. 100 $Al^2O^3, 3SO^3$
Acide sulfurique.....	33,70	—	
Sulfate de sodium.....	0,60	—	
Sesquioxyde de fer.	0,02	—	
Eau.....	50,68	—	
Insoluble.....	0,50	—	

Dans la fabrique en question, on consomme pendant une semaine 12 180 kg. de bauxite et 9766 kg. de carbonate de soude. On obtint, avec une dépense de 13 192 kg. d'acide sulfurique à 66° B. et de 15920 kg. de charbon, 29551 kg. de sulfate d'alumine blanc de première qualité et 575 kg. de deuxième qualité, soit en tout 30126 kg. de sulfate d'alumine et 16829 kg. de cristaux de soude comme produit secondaire. Pour la production de 100 kg. de sulfate d'alumine, on consomma dans trois mois différents :

	I	II	III
Bauxite.....	30,8 ^{kg}	29,2 ^{kg}	31,0 ^{kg}
Acide sulfurique à 66°.....	40,7	39,1	41,0
Houille.....	81,7	72,9	81,0
Soude (à 90 p. 100 Na^2CO^3).....	3,33	4,32	3,5
Vapeur.....	—	—	0 ^{tr} ,86
Réparations.....	—	—	0,25
Main-d'œuvre.....	2 ^{tr} ,00	1 ^{tr} ,52	1,87
100 kg. de bauxite ont donné : sul- fate d'alumine.....	234 ^{kg}	342 ^{kg}	322 ^{kg}

On admet que l'on avait consommé en totalité pour 100 kg. de sulfate d'alumine 90 kg. de charbon (tant pour le chauffage que pour la force motrice). Dans ce calcul, sous la rubrique de soude, on ne comprend que la perte ou la différence entre la quantité de la soude employée et celle de la soude récupérée sous forme de cristaux de soude. On compte ordinairement pour 100 kg. d'alumine sèche une perte de 21,9 kg. Na^2CO^3 , ou pour 100 kg. de sulfate d'alumine achevé une perte de 3 kg.

Na^2CO^3 . — De la bauxite, on retira pendant ces trois mois en alumine : 46,6, 49,2 et 40,4 p. 100 de son poids. On traita surtout de la bauxite rouge, de laquelle on retira 50 p. 100 de son poids en Al^2O^3 ; on chercha cependant à employer aussi la bauxite jaune, moins chère.

Pour *préparer du sulfate d'aluminium exempt de fer*, d'après Aucé, on verse, dans un bac revêtu de plomb, de 8 m³ environ de capacité, 1600 kg. d'acide sulfurique des chambres à 50° B. environ et l'on ajoute à peu près 1 hectolitre d'eau. L'acide est chauffé à 90° à l'aide d'un courant de vapeur libre, puis on ajoute 700 kg. de bauxite finement moulue et l'on brasse pendant quelques minutes. Au bout de quelque temps, le mélange monte jusqu'au bord du bac, puis il reprend peu à peu son volume primitif et à partir de ce moment il faut le laisser séjourner pendant cinq heures dans le bac. La masse est ensuite mélangée avec de l'eau et le sulfate dissous est transporté dans un bac de dépôt. Si tout le fer contenu dans la bauxite ne s'y trouvait pas sous forme de sesquioxyde, il faudrait pendant le traitement ajouter un agent oxydant, comme, par exemple, de l'acide azotique, afin de transformer tout le fer à l'état d'oxydure en sesquioxyde. On ajoute ensuite 85 kg. de bauxite et un sel potassique. La quantité à ajouter de ces derniers dépend de la quantité du fer à précipiter; si la bauxite contient, par exemple, 4 à 5 p. 100 de sesquioxyde de fer, on prend 50 à 60 kg. d'alun. La solution est brassée vivement et le tout est ensuite abandonné au repos. Le fer se sépare lentement; au bout de vingt-cinq jours, on ne peut plus en trouver de traces.

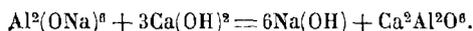
Aluminate de sodium. — L'*aluminate de sodium*, préparé avec la cryolithe (p. 857) ou la bauxite, offre une forme très convenable sous laquelle l'alumine peut être précipitée sur la fibre dans la teinture et l'impression des tissus. La *bauxite* réduite en poudre est traitée à l'ébullition par une lessive de soude caustique et l'on obtient ainsi une solution d'aluminate de sodium; ou bien on chauffe un mélange du minéral avec du carbonate de soude dans un four à réverbère. D'après LAUR, on fond de la bauxite et du charbon avec une quantité de sulfate de sodium telle que tout le fer puisse être transformé en sulfure, puis on ajoute à la masse fondue autant de carbonate ou d'hydrate de sodium qu'il en faut pour qu'au moins une partie de l'aluminate normal se transforme, lors de la lixiviation subséquente, en l'aluminate $\text{Na}^6\text{Al}^4\text{O}^9$. La lixiviation est effectuée sous pression à 140-150°, de façon qu'on obtienne immédiatement une solution concentrée. Le liquide obtenu par lixiviation de la masse fondue est, après clarification, évaporé à siccité. Ce produit est une poudre blanche tirant sur le jaune verdâtre.

Acétate d'aluminium. — L'*acétate d'aluminium*, $\text{Al}^3(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^3$, s'obtient en décomposant le sulfate d'aluminium par l'acétate de plomb, l'acétate de baryum ou l'acétate de calcium; le liquide séparé par filtration du sulfate de plomb, de baryum ou de calcium, peut être évaporé à sec à une douce chaleur. On se sert de l'acétate d'aluminium comme mordant dans la teinture sur coton et dans l'impression des tissus, ainsi que pour rendre les tissus de laine *imperméables*; sa solution pure constitue un médicament très apprécié.

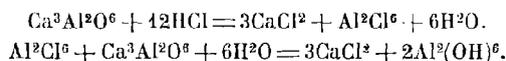
Parmi les autres sels d'aluminium, on emploie dans l'industrie l'*hyposulfite d'aluminium* (d'après E. KOPP, pour le mordantage des tissus de coton), l'*hypochlorite d'aluminium*, usité dans le blanchiment sous le nom de *liqueur décolorante de Wilson*, le *sulfite d'aluminium*, pour la défécation du jus de betteraves

dans la fabrication du sucre. Le *chlorure d'aluminium* a été introduit dans le commerce il y a quelques années comme antiputride et désinfectant, sous le nom de *chloralum*; il est maintenant employé pour l'*épaillage chimique* de la laine ¹.

Hydrate d'alumine. — On obtient l'hydrate d'alumine ou hydrate d'aluminium, $Al^3(OH)^6$, en ajoutant un lait de chaux à l'aluminate de sodium; il se sépare en même temps de l'aluminate de calcium insoluble :



Après lavage, le précipité est dissous dans l'acide chlorhydrique et la solution est décomposée par une nouvelle quantité d'aluminate de calcium; l'hydrate d'alumine se sépare, et on le lave et le dessèche.



On obtient aussi l'hydrate d'alumine en précipitant une solution d'aluminate de sodium par l'acide carbonique ou par le bicarbonate de sodium ou le chlorure d'ammonium. D'après KÜNHHEIM (1892), on obtient de l'alumine sans fer au moyen d'une addition d'acide phosphorique.

OUTREMER

Historique. — L'*outremer* est la belle couleur bleue que l'on retirait autrefois de la *Pierre d'azur* ou *lazulite* (lapis-lazuli), mais qu'aujourd'hui on prépare artificiellement. [L'*outremer artificiel* ou *bleu Guimet* a été observé pour la première fois en 1814 par TASSAERT dans un des fours à soude de Saint-Gobain, puis par KÜHLMANN dans un four à sulfate, et VACQUELIN ayant analysé les substances recueillies par ces deux chimistes montra qu'elles étaient identiques à l'*outremer naturel* extrait de la lazulite. On entrevit ainsi la possibilité d'arriver à préparer l'*outremer artificiellement*. Le problème fut résolu presque en même temps en 1827 par CHR. GMELIN, en Allemagne, et J.-B. GUIMET, en France, mais c'est à ce dernier, qui eut pendant longtemps le monopole de la fabrication, qu'est due la découverte du procédé permettant la préparation industrielle du nouveau produit. A partir de 1834, plusieurs usines s'installèrent tant en France qu'en Allemagne.]

Préparation de l'outremer. — Les matières nécessaires pour la formation de l'*outremer* sont : une argile autant que possible exempte de fer (kaolin), du sulfate ou du carbonate de sodium, du sulfure de sodium, du soufre et de la poudre de charbon de bois ou autre matière contenant du carbone. Suivant le mode de

[1. Ce procédé d'épaillage, imaginé par R. JOLY, est employé dans les grandes fabriques de draps en France (Elbeuf, Sedan, Châteauroux, Mazamet, Roubaix, etc.) et à l'étranger. On plonge le tissu à épailer dans un bain de chlorure d'aluminium à 5° B., on l'expose ensuite pendant une demi-heure environ dans une étuve chauffée à 120°; sous l'influence de cette température, le chlorure agit sur les matières végétales qui souillent la laine et les carbonise, sans altérer ni la fibre animale ni la nuance; il suffit ensuite de secouer le tissu, pour le débarrasser de toutes les matières étrangères.]

formation du sulfure de sodium, on peut distinguer aujourd'hui trois méthodes différentes de préparation de l'outremer :

- 1° Le procédé au sulfate de sodium,
- 2° Le procédé au carbonate de sodium et
- 3° Une combinaison des procédés au sulfate et au carbonate de sodium.

Le charbon, qui joue le rôle de réducteur, est employé sous forme de poudre de charbon de bois, de brai de lignite ou bien sous celle des résines que l'on obtient comme résidus de la préparation de l'essence de térébenthine. Les deux premières matières sont surtout employées pour le procédé au sulfate, la dernière pour le procédé à la soude.

Dans la préparation préliminaire des matières premières, de l'argile notamment, la pulvérisation aussi fine que possible offre une grande importance et il en est de même du mélange aussi intime que possible des différentes substances dans les proportions nécessaires pour l'obtention des produits désirés.

Les proportions dans lesquelles les matières sont mélangées varient beaucoup, sans que cela nuise d'une manière tant soit peu notable à la formation de l'outremer.

La résistance à l'alun croit avec la teneur en acide silicique, et avec la teneur en soufre augmente la masse colorante de l'outremer. La nuance est d'autant plus rouge que la teneur en acide silicique est plus grande. Mais elle peut être influencée par la teneur en eau de l'argile employée. Ainsi, JORDAN (1894) a préparé un outremer bleu clair pur offrant une grande résistance à l'alun, pour lequel on avait employé un mélange avec une proportion équivalente de $4 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 4,08 \text{ SiO}_2$. La masse colorante dépend aussi de la teneur en eau de l'argile employée. Tandis qu'une faible teneur en eau semble avoir une influence très favorable sur la masse colorante; des argiles très riches en eau fournissent des outremer plus clairs avec moins de masse colorante et la nuance devient d'un bleu pur, c'est-à-dire que le ton rouge de la nuance s'efface plus. Pour les outremer au sulfate verts, une teneur élevée en acide silicique (on emploie toujours des argiles pauvres en acide silicique) produit un vert bleuâtre, une grande teneur en alumine et en eau donne toujours un vert jaunâtre. Tandis qu'une faible teneur en sulfate, de quelques unités pour 100 seulement, exerce une action favorable sur la masse colorante de l'outremer, en s'opposant probablement à une concrétion, une plus grande teneur produit une diminution de la masse colorante et un ton plus bleu pur, jusqu'à ce que ce dernier passe finalement au vert. Plus on emploie de carbonate ou de sulfate de sodium, plus il en est absorbé par la masse de l'outremer. On ne peut donc pas indiquer tout simplement pour les mélanges des proportions applicables à tous les cas. Cependant pour des outremer résistant bien à l'alun et riches en couleur, ainsi qu'en général pour tous les bleus à la soude les meilleurs, on doit prendre pour 100 parties d'argile et d'acide silicique ajouté au moins 70 parties d'une soude à 93 p. 100, 80 parties de soufre et 14 parties de résine. Pour les outremer au sulfate purs, on compte pour 100 parties d'argile, 105 à 130 parties de sel de Glauber et 25 à 30 parties de charbon ou de brai. Dans le procédé combiné au sulfate et à la soude, on prend d'une part la composition au sulfate qui vient d'être indiquée et d'autre part une composition à la soude formée de :

Argile.....	100 parties
Soude.....	100 —
Soufre.....	60 —
Charbon ou brai.....	10 à 12 —

On prend d'autant plus de la dernière composition que la couleur doit être plus foncée.

La composition est cuite dans de petits vases, *creusets* ou caisses, réunis en grand nombre sous la voûte d'un four, dit four à creusets. La flamme entoure les vases de tous les côtés. La cuisson est aussi effectuée dans des *fours à mouffles*; le mélange est chargé sur la sole du four en une couche de 40 cm. environ de hauteur et ensuite couvert avec des plaques réfractaires. Le foyer est placé devant ou au-dessous de la sole du four et les gaz qui en proviennent sont dirigés sur le mélange couvert. On emploie rarement des cornues en terre réfractaire, analogues aux cornues à gaz et entourées par le feu de tous les côtés.

La *cuisson en creusets*, convient aussi bien pour les outremers au sel de Glauber que pour les outremers à la soude et les outremers mixtes. La cuisson des *mélanges avec sel de Glauber* a lieu exclusivement en creusets; la grandeur de ces derniers est extrêmement variable, leur hauteur oscillant entre 20 et 50 cm. et leur circonférence entre 10 et 30 cm.; ils sont en terre réfractaire de Grossalmerode ou en un mélange d'argile ordinaire et de terre réfractaire. Les pâtes des creusets présentent aussi de très grandes différences dans leur composition et leur porosité est par suite aussi très variable. Chaque creuset est muni d'un couvercle et bien enduit d'argile. Les avantages de la cuisson en creusets consistent en ce que la surface de chauffe est plus grande que dans les autres systèmes, que, par suite de cela, les températures rouges que l'on désire peuvent être atteintes plus rapidement et qu'enfin il est possible d'obtenir plus facilement dans tous les creusets une température rouge tout à fait uniforme. En outre, en donnant aux creusets différents degrés de porosité, on est à même de régler facilement l'afflux de l'oxygène dans la masse colorée pendant le refroidissement. La durée d'une cuite dans un four à creusets s'élève rarement à plus de 30 heures et elle dépend naturellement de la grandeur des creusets.

Les *fours à mouffles* conviennent surtout pour la cuisson des compositions d'outremer avec une teneur en acide silicique pas trop élevée, parce qu'elles fournissent facilement un produit solide, presque concrété, mais avec un peu de précaution il est aussi possible d'y cuire des mélanges très riches en silice. La durée de la cuisson dans ces fours est naturellement beaucoup plus longue et, avec la grandeur actuelle, elle exige environ trois jours. Dans les fours à cornues chauffés au coke, l'opération exige encore plus de temps.

La cuisson terminée, les fours sont hermétiquement clos, afin de les abandonner à un refroidissement lent, et dans ce but toutes les ouvertures sont bouchées avec une maçonnerie et le registre de la cheminée est fermé. La durée du refroidissement dépend de la grandeur du four. Lorsqu'on prépare du vert au sulfate, ainsi que quelques bleus également au sulfate, le four n'est généralement clos que par la fermeture du registre de la cheminée et on ne maçonne pas les ouvertures, parce que dans ce cas un refroidissement relativement rapide est nécessaire.

Outremer au sulfate. — Pour l'outremer au sulfate, on mélange, par exemple :

	I	II
Argile à porcelaine (anhydre).....	100	100
Sulfate de sodium calciné.....	83 à 100	41
Soude calcinée.....	—	41
Charbon.....	17	17
Soufre.....	—	13

100 parties de soude calcinée sont remplacées par 80 parties de sulfate calciné, 100 parties de ce dernier par 60 parties de sulfure de sodium sec.

La composition, comme on l'a dit, est calcinée dans des creusets en terre réfractaire⁴. La durée d'une cuite est de 7 à 10 heures; pendant le refroidissement, on laisse le four fermé. Le contenu des creusets est une masse de couleur grise ou verdâtre; on la lave avec de l'eau, puis on la réduit en une poudre d'une extrême finesse, qu'on lave et dessèche. L'*outramer vert* ainsi obtenu n'a comme couleur verte que très peu de valeur, parce qu'il est inférieur en beauté à la plupart des couleurs de cuivre.

Pour transformer l'*outramer vert* en *outramer bleu*, on le grille avec du soufre à basse température et au contact de l'air, de façon que le soufre en brûlant puisse se convertir en acide sulfureux, en même temps qu'une partie du sodium se transforme en sulfate.

La couleur finement broyée est soumise à la lévigation et ensuite desséchée sur des claies dans des chambres chauffées.

Outremer à la soude. — L'*outramer à la soude*, tel qu'il est préparé à Hanovre, est soit de l'*outramer à la soude pure*, soit un mélange de celui-ci avec de l'*outramer au sulfate*. La composition renferme, par exemple, les substances suivantes :

	I	II	III
Kaolin.....	100	100	100
Sulfate.....	—	41	—
Carbonate de sodium.....	100	41	90
Charbon.....	12	17	6
Soufre.....	60	13	100
Colophane.....	—	—	6

Le chauffage du mélange s'effectue dans des creusets ou dans des fours à mouffles. Il se forme d'abord un produit coloré en vert, qui est si poreux, qu'il peut absorber

4. Lorsqu'on calcine cette composition à l'abri de l'air, on obtient une masse blanche qui, après avoir été traitée par l'eau, constitue une substance blanche poreuse, à laquelle RITTER a donné le nom d'*outramer blanc*. Elle verdit au contact de l'air et devient bleue lorsqu'on la chauffe en présence de cet agent. Pour des *outramers blanc* et *bleu* préparés tous les deux avec de l'argile, du sulfate et du charbon, HOFFMANN a trouvé la composition suivante :

	Outremer blanc.	Outremer bleu.
Résidu d'alumine.....	0,71	1,21
Silice.....	35,00	37,49
Alumine.....	30,10	31,75
Soude et potasse.....	28,00	23,77
Soufre total.....	6,25	6,69
Soufre et acide sulfurique.....	—	9,59

Dans la transformation de l'*outramer blanc* en *outramer bleu*, du sodium est donc éliminé.

l'oxygène avec une grande facilité et qui, pendant le refroidissement du four, se transforme sans autre traitement en bleu d'outremer.

Les *analyses des gaz* démontrent que, dans les fours à creusets, l'opération marche plus rapidement que dans les fours à moufles. Deux ou trois heures après l'allumage du four commence un vif dégagement d'acide sulfureux; au bout de 10 heures environ, la teneur des gaz en acide sulfureux tombe de 2-3 à 0,5 p. 100. Les gaz des fours à moufles en renferment en général à peine 0,5 p. 100. Comme le montre la teneur en acide carbonique des gaz de la combustion, le combustible est très bien utilisé dans les fours à creusets et beaucoup mieux que dans les fours à moufles, qui sont traversés par un grand excès d'air atmosphérique. Ainsi s'explique la consommation de combustible disproportionnellement plus grande de ces derniers. D'après РЕЙНЕККЕ, 100 kg. d'outremer bleu brut exigent dans le four à creusets 50 kg. d'un bon charbon de Westphalie, tandis qu'il en faut 146 kg. dans le four à moufles. Ordinairement, il n'y a pas d'oxyde de carbone dans les gaz; on en a trouvé quelquefois de petites quantités seulement immédiatement après l'addition de combustible. Dans les fours à outremer il n'est pas par conséquent question d'une flamme réductrice. Au contraire, la perte d'oxygène dans les gaz de la combustion, qui s'élève dans les fours à creusets eux-mêmes à 3 p. 100, montre, abstraction faite de l'oxygène nécessaire pour la formation de trioxyde de soufre, que la masse d'outremer absorbe de l'oxygène pendant la cuisson.

Outremer à la silice. — L'outremer à la silice est de l'outremer à la soude, auquel on a ajouté pendant la préparation de la silice finement divisée et cela dans la proportion de 5 à 10 p. 100 du poids du kaolin. L'outremer préparé à la silice est immédiatement bleu. Il résiste à une solution d'alun et d'autant mieux qu'il renferme plus de silice; il est caractérisé par une coloration rougeâtre qui lui est propre.

L'outremer riche en acide silicique est préparé dans des creusets ou dans des caisses en briques. Cette dernière méthode donne un produit plus riche en couleur et surtout résistant à l'alun. On a des fours qui contiennent en une seule caisse le mélange pour 2,5 à 5 tonnes d'outremer et qui pour une cuite sont chauffés pendant un temps pouvant aller jusqu'à trois semaines. Ces caisses ont 5 à 6 m. de longueur, 3 à 4 m. de largeur et le mélange y occupe une hauteur de 30 à 40 cm.; elles sont couvertes avec des briques réfractaires, et le feu les entoure de tous côtés.

Le bleu cuit contient dans sa masse du soufre libre, qui surtout lors de la lévigation de la couleur s'accumule dans le dépôt; de pareils outremers ne peuvent pas être employés aux usages dans lesquels le soufre libre est nuisible, par conséquent, par exemple, dans l'impression des indiennes et les apprêts, dans lesquels les cylindres chauds sont graissés par le soufre. Ce soufre ne peut pas être éliminé par le chauffage de l'outremer, puisque la chaleur agit défavorablement sur la vivacité du bleu. De même, l'élimination du soufre par ébullition du bleu avec des solutions d'alcalis caustiques ou du carbonate sodique n'est pas applicable, l'outremer riche en silice étant attaqué par ces agents. Pour débarrasser l'outremer brut du soufre libre, on le fait bouillir avec une solution aqueuse de sulfure de sodium (Na_2S), chauffée à la vapeur. Le produit le plus foncé prend souvent par ce traitement une très belle nuance bleu pur.

L'outremer riche en silice, résistant à l'alun, offre en général une couleur bleu rougeâtre foncé. Pour obtenir des tons bleu pur, même avec des mélanges riches en

silice, on cuit ces derniers dans des creusets denses. On obtient alors un outremer vert, que l'on pulvérise et qu'on chauffe à 160-180°, en restreignant l'accès de l'air et en faisant arriver un peu de vapeur d'eau; on obtient ainsi un produit dont on peut à volonté faire varier la nuance du bleu pur au bleu verdâtre. On a obtenu de cette façon, avec un mélange riche en silice, un beau bleu qui, pour 69,32 de silice, ne contenait que 30,67 d'alumine, ou pour 1 équiv. Al²O³, 3,84 équiv. SiO², tandis que autrement les outremer riches en silice avaient tout au plus 66,7 de silice pour 33,3 d'alumine.

Des outremer bleus riches en silice, provenant des fabriques de Hirschberg (I à IV) et de Marienberg (V et VI), ont donné, d'après GUCKELBERGER, les chiffres suivants :

	I	II	III	IV	V	VI
Silicium.....	19,2	19,0	19,0	19,3	19,3	19,0
Aluminium.....	12,6	12,7	13,0	12,5	12,8	13,0
Sodium.....	16,5	16,8	16,5	16,8	16,1	15,9
Soufre.....	14,2	14,0	13,8	13,9	14,0	14,0
Oxygène.....	37,5	37,5	37,7	37,5	37,8	38,1

Outremer violet et rouge. — On obtient l'*outremer violet* en traitant l'*outremer bleu* par le chlore et la vapeur d'eau, ou par l'acide chlorhydrique et l'air, ou par le sel ammoniac. En prolongeant l'action de l'acide chlorhydrique, on produit l'*outremer rouge*.

Voici d'autres analyses d'outremer :

	OUTREMER VERT	OUTREMER BLEU PAUVRE EN SILICE	OUTREMER BLEUS RICHES EN SILICE	
			I	II
Sodium.....	17,02	15,66	14,66	14,9
Aluminium.....	15,81	15,39	12,55	13,1
Silicium.....	17,51	16,87	17,29	18,4
Soufre.....	7,91	5,69	11,38	15,1

OUTREMER VIOLET			OUTREMER ROUGE			BLEU CLAIR		
Pour :	Calculé	Trouvé	Pour :	Calculé	Trouvé	Pour :	Calculé	Trouvé
Na ⁵	12,4	11,7	Na ⁵	7,9	8,1	Na ⁵	12,4	11,9
Al ⁴	11,7	13,1	Al ⁴	12,3	13,3	Al ⁴	11,7	13,1
Si ⁶	18,2	19,4	Si ⁶	19,1	19,3	Si ⁶	18,2	19,7
S ⁴	13,9	13,3	S ⁴	14,6	15,2	S ⁴	13,9	12,7
O ²³	43,4	42,1	O ²³	45,6	43,4	O ²³	43,3	42,0
H ³	0,32	0,38	H ³	0,57	0,72	H ³	0,54	0,62

Les gaz sortant des fours à creusets contiennent, comme on l'a dit, jusqu'à 3,3 p. 100 d'acide sulfureux et d'acide sulfurique, qui (surtout lorsque l'air est humide) exercent une action fâcheuse sur le voisinage. Pour les utiliser, on pourrait peut-

être se servir avec avantage du procédé HÄNISCH et SCHRÖDER. Pour les rendre inoffensifs, on s'est servi avec avantage du procédé employé à l'usine SCHINDLER, procédé d'après lequel les gaz acides sont, au moyen d'une soufflerie, aspirés dans des fours remplis de pierres calcaires, sur lesquelles de l'eau tombe sous forme de pluie. L'eau est envoyée à la rivière. Le procédé des usines EGESTORFF, qui est basé sur l'absorption de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique par un lait de chaux, mérite d'être recommandé.

Pour *obtenir de l'acide sulfureux* dans la préparation de l'outremer, CURTIUS (1891) propose l'emploi de cornues en fer revêtues de ciment réfractaire.

Constitution de l'outremer. — MARGGRAF, dès 1758, réfuta l'opinion autrefois répandue, qui consistait à admettre que l'azulite contenait du cuivre et que celui-ci était la cause de la coloration; comme l'analyse lui donna de l'oxyde de fer, il considéra le fer de l'outremer comme le principe colorant. GUYTON DE MORVEAU attribuait la couleur au sulfure de fer, KNAPP au soufre dit noir.

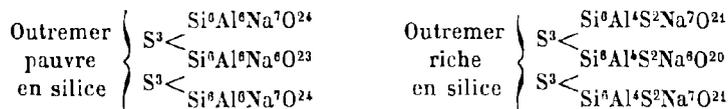
Comme, d'après GUCKELBERGER, il y a assez exactement dans la matière colorante Na^2 pour Si^2 , le mélange destiné à la préparation de l'outremer doit contenir à peu près Na^4 pour Si^2 . L'action de SO^2 peut, à une température convenable, sans départ d'oxygène, donner naissance à la réaction $\text{Na}^2 + 2\text{SO}^2 = \text{S} + \text{Na}^2\text{SO}^4$, c'est-à-dire que le soufre à l'état naissant remplit le vide résultant du départ de Na^2 ; il est donc possible que l'on puisse obtenir avec $\text{Si}^2\text{Al}^2\text{Na}^4\text{O}^6$ la combinaison $\text{Si}^2\text{Al}^2\text{Na}^2\text{SO}^2$, c'est-à-dire l'outremer bleu. Par conséquent, la combinaison ne contient pas de Na^2S , mais il n'en est pas de même si, sous l'influence décomposante d'acides hydratés, il se dégage de l'hydrogène sulfuré ou, avec celui-ci, de l'acide sulfureux et si, en même temps, du soufre se sépare, parce que les éléments de l'eau se combinent avec le soufre naissant. — La composition de l'*outremer vert* correspond à la formule $\text{Si}^6\text{Al}^6\text{Na}^8\text{S}^2\text{O}^{24}$. Sous l'influence de la température, les 5 molécules de Na^2SO^4 du mélange sont transformées par le charbon en $5\text{Na}^2\text{SO}^3$. La température s'élevant, 4 molécules de Na^2SO^3 se dédoublent en $3\text{Na}^2\text{SO}^4 + \text{Na}^2\text{S}$. On peut supposer que la cinquième molécule reste inaltérée. Le sulfate régénéré (3 molécules) est de nouveau réduit par le charbon en $3\text{Na}^2\text{SO}^3$, qui, avec la molécule Na^2SO^3 encore présente, éprouverait sous l'influence de la chaleur la transformation connue, de sorte qu'à un certain moment $3\text{Na}^2\text{SO}^4$ et $2\text{Na}^2\text{S}$ sont présents. La température s'élevant, SiO^2 entre enfin en réaction et, avec le concours du charbon, il enlève Na^2O au sulfate de sodium; il se produit $\text{Si}^6\text{Al}^6\text{Na}^6\text{O}^{24}$, noyau non saturé avec deux affinités libres. SO^2 qui se dégage agit sur les $2\text{Na}^2\text{S}$ présents; du sulfate et 2NaS , qui satisfont les affinités libres du noyau, prennent naissance. Il se produit



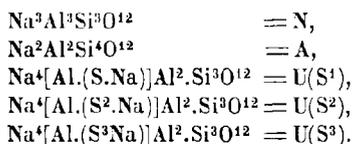
alors $\text{NaS} - \text{Si} - \text{O} \dots \text{Si} - \text{O} - \text{SNa}$, c'est-à-dire l'*outremer vert*.

La même chose a lieu au début dans les couches bleues, mais SO^2 qui se dégage des couches vertes enlève le sodium; il se produit ici une nouvelle quantité de Na^2SO^4 , de sorte que l'on doit trouver dans le vert brut $\frac{3}{5}$ et dans le bleu brut $\frac{4}{5}$ du soufre, comme l'ont du reste montré les expériences; $\frac{1}{5}$ du soufre se dégage partie à l'état de SO^2 , partie tel quel. La combinaison analysée par SILBER doit être considérée, d'après GUCKELBERGER, comme $\text{Si}^6\text{Al}^6\text{Na}^4(\text{OH})^2\text{O}^{23}$. Si maintenant on admet que dans cette combinaison HO soit remplacé par son équivalent NaS, on a trouvé l'expression

la plus simple pour l'*outremer bleu* : $\text{Si}^6\text{Al}^3\text{Na}^4(\text{NaS})^2\text{O}^{23}$. Le bleu riche en silice $\text{Si}^6\text{Al}^3\text{Na}^4(\text{NaS})^2\text{O}^{20} + \text{S}^2$ contient le soufre à l'état de $\text{NaS} - \text{S}$, ou bien $- \text{S} - \text{S}$ agissant à la place de Al^2O^3 . GUCKELBERGER établit finalement les formules suivantes :



D'après BRÜGER et BÄCKSTRÖM, il faut admettre dans les outremer artificiels les combinaisons suivantes se remplaçant les unes les autres homéomorphiquement :



Il y a, en outre, de petites quantités de combinaisons dans lesquelles les radicaux $[\text{Al}(\text{SO}^4\text{Na})]$, $[\text{Al}(\text{SO}^2\text{Na})]$ ou $\text{Al}(\text{S}^2\text{O}^3\text{Na})$ sont unis avec le noyau commun de sodalite. La combinaison $\text{U}(\text{S}^1)$ semble surtout dominer dans l'*outremer blanc*, les combinaisons $\text{U}(\text{S}^2)$ et N dans l'*outremer vert*, les combinaisons $\text{U}(\text{S}^2)$ et N ou A dans les différents outremer bleus. On pourrait donc regarder comme très probable que dans l'*azurite* bleue et dans l'*outremer* bleu artificiel la combinaison colorante est la même, c'est-à-dire une combinaison régulière appartenant au groupe de la sodalite : $\text{Na}^4[\text{Al}(\text{S}^2\text{Na})]\text{Al}^2[\text{SiO}^4]^3$; les conditions de la formation de l'*outremer* démontrent qu'une combinaison inconnue dans l'*azurite* naturelle, comme dans la nature en général, $\text{Na}^2\text{Al}^3[\text{SiO}^4]^3$, entre en mélange isomorphe avec cette combinaison colorante dans la composition de l'*outremer* artificiel.

Propriétés et usages de l'*outremer*. — L'*outremer* n'est pas attaqué par les lessives alcalines, mais il est décoloré avec dégagement d'hydrogène sulfuré par les acides et même par les sels à réaction acide, comme par exemple la solution concentrée d'alun. La dénomination d'*outremer fixe aux acides*, que l'on a donnée à une espèce de bleu d'*outremer*, ne se rapporte qu'à la faculté qu'elle possède de résister à l'action de l'alun; cet *outremer* se prépare avec addition de silice.

Comme couleur bleue, l'*outremer* a remplacé presque complètement le *smalt* et les couleurs de cobalt analogues et en partie le tournesol et le bleu de Prusse. Il sert principalement pour peindre et badigeonner sur fond de chaux, ainsi que dans la stéréochromie, pour l'impression des tapisseries, dans la fabrication du papier marbré, pour l'impression des tissus, dans l'imprimerie et dans la lithographie, etc. Une grande partie de l'*outremer* est en outre employée pour faire paraître d'un blanc pur les substances blanc jaunâtre ou blanc rougeâtre. La couleur bleue de l'*outremer* corrige les teintes blanc sale par complémentation. Ainsi, on bleuit la toile, la pâte du papier, le linge, le lait de chaux qui sert pour badigeonner, l'amidon, le blanc de baryte, la stéarine et la paraffine destinées à la préparation des bougies et enfin le sucre. L'*outremer vert* est ordinairement employé comme couleur de badigeon et plus rarement comme couleur pour les tapisseries.

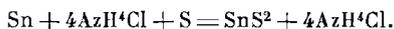
La craie, que l'on ajoutait autrefois fréquemment à l'*outremer*, n'est maintenant

que très rarement employée comme moyen de falsification, parce qu'on a dans l'argile et dans l'*annaline* (gypse moulu) des substances beaucoup plus convenables pour être mélangées avec l'outremer. La poudre de spath pesant et le blanc permanent sont quelquefois mélangés avec l'outremer. Une addition de glycérine ou de sirop maintient le mélange humide et le fait paraître plus foncé.

COMBINAISONS D'ÉTAIN, D'ANTIMOINE ET D'ARSENIC

Or mussif. — L'*or mussif* (*bisulfure d'étain*, SnS^2) se prépare de la manière suivante : on mélange intimement un amalgame de 4 parties d'étain et 2 p. de mercure avec 2 parties et un tiers de soufre, et 2 parties de chlorure d'ammonium, on introduit le mélange dans un ballon, que l'on chauffe au bain de sable pendant environ deux heures, d'abord pas complètement au rouge et ensuite peu à peu plus fortement. Le chlorure d'ammonium se dégage d'abord, le mercure se sublime ensuite sous forme de cinabre, combiné avec de petites quantités de bichlorure d'étain, et l'or mussif reste.

Suivant LAGUTT (1897), l'or mussif se forme d'après l'équation :



Il recommande pour :

I. L'or mussif jaune clair :		II. L'or mussif rougeâtre :	
Sel d'étain.....	50 gr.	Amalgame d'étain (1 : 1)...	50 gr.
Fleurs de soufre.....	25 —	Sel d'étain.....	25 —
		Fleurs de soufre.....	35 —
		Sel ammoniac.....	35 —

Le mélange réduit en poudre fine est introduit dans une cornue en verre d'une capacité de 300 à 400 cm³ et qui est entourée dans la partie qui doit être chauffée avec une bande de papier d'amiante faisant trois fois le tour de la cornue, ou bien on place sur le fond de celle-ci un capuchon de papier d'amiante s'y appliquant partout exactement. On peut de temps en temps enlever l'amiante, afin d'observer la couleur du produit; si ce dernier n'est que brun foncé, on peut continuer à chauffer la cornue de la même manière; si la couleur est noire, cela indique que le chauffage est trop énergique et que, par conséquent, il faut diminuer la flamme.

L'or mussif se présente sous forme d'écaillés ténues à éclat métallique, de couleur jaune d'or ou jaune brunâtre. Il est surtout employé pour le bronzage des pieds de lampe, parce que la poudre de bronze ordinaire serait promptement altérée par le vernis, qui souvent a une réaction acide.

Sel d'étain. — Le *sel d'étain* (protochlorure d'étain, $\text{SnCl}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$) s'obtient en dissolvant des copeaux d'étain dans l'acide chlorhydrique et évaporant la dissolution. D'après NÖLLNER, il faut faire agir sur de l'étain granulé contenu dans des récipients en grès l'acide chlorhydrique tel qu'il se dégage des cornues, et ensuite évaporer dans des chaudières d'étain, dans lesquelles on ajoute des granules de ce métal, la solution concentrée de sel d'étain qui s'écoule des récipients.

Le sel d'étain entre en ébullition à 606°. Il se présente sous forme de prismes

monoclines, qui se dissolvent facilement dans l'eau. La solution aqueuse laisse déposer très promptement un sel basique. Une addition d'acide tartrique empêche cette séparation. — On emploie le sel d'étain pour réduire l'indigo, le peroxyde de fer et le bioxyde de cuivre et comme mordant dans la teinture.

Bichlorure d'étain. — On obtient le bichlorure d'étain ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en dissolvant du bioxyde d'étain dans l'acide chlorhydrique. La solution impure de bichlorure d'étain est mélangée avec une quantité de chlorure de magnésium égale à 10 p. 100 environ du bichlorure d'étain dissous, puis avec à peu près 5 p. 100 de magnésie calcinée et 20 à 40 p. 100 de sable ou de terre à infusoires. Afin d'extraire le bichlorure d'étain, on distille la masse poreuse, desséchée au milieu d'un courant de vapeur d'eau surchauffée ou d'un gaz indifférent.

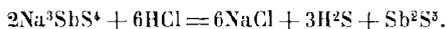
L'*azotate d'étain* des teinturiers se prépare en dissolvant de l'étain granulé dans l'eau régale; dans la teinturerie, cette dissolution porte aussi les noms de *physique*, de *composition*, de *sel de rosage*. Une combinaison de bichlorure d'étain et de sel ammoniac ($\text{SnCl}_4 + 2\text{AzH}_4\text{Cl}$) est employée comme mordant dans l'impression des indiennes sous le nom de *pinksalt* ou de *sel d'étain pour rose*. Une solution aqueuse concentrée de ce sel n'est pas modifiée par l'ébullition; mais si l'on fait bouillir la solution étendue, tout l'oxyde d'étain contenu dans le sel double se précipite.

Stannate de sodium. — Le *stannate de sodium* (Na_2SnO_3) peut être préparé de différentes manières. On fond de l'étain oxydé avec de la soude caustique, et on laisse cristalliser la solution claire de la masse fondue. Ou bien on fait digérer dans un vase métallique de la litharge avec une lessive de soude contenant environ 22 p. 100 d'alcali et l'on étend la dissolution obtenue, lorsqu'on doit conserver en dissolution le stannate de sodium que l'on veut préparer, et on laisse le précipité au fond de la liqueur. Dans la solution chaude du plomate de sodium, on introduit de l'étain granulé, le plomb se précipite sous forme d'une éponge et il se forme du stannate de sodium. Cependant on peut mélanger immédiatement ensemble la lessive de soude, la litharge et l'étain granulé et faire bouillir le mélange jusqu'à ce que tout l'étain soit dissous.

Le stannate de sodium — *sel d'apprêt* — est également employé dans la teinture et l'impression des tissus.

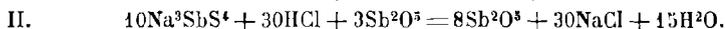
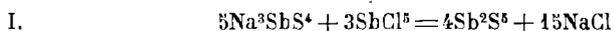
Sulfures d'antimoine. — Le *sulfure d'antimoine* (antimoine cru, Sb_2S_3) obtenu par liquation se trouve le plus souvent dans le commerce avec la forme conique qu'il a prise dans les vases où il s'est solidifié (voy. p. 432). Il est surtout employé pour la préparation de combinaisons d'antimoine.

Le *pentasulfure d'antimoine*, Sb_2S_5 , est obtenu par décomposition du sulfo-antimoniate de sodium, au moyen de l'acide chlorhydrique. Pour préparer le sulfo-antimoniate, on fait bouillir avec une lessive de soude du sulfure d'antimoine pulvérisé et du soufre; de la solution il se sépare par cristallisation le sel dit de SCHLIPPE : $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La solution est décomposée par l'acide chlorhydrique :



On peut, d'après BERTSCH et HARMSSEN (1897), éviter le dégagement d'hydrogène sulfuré, qui se produit dans la préparation du pentasulfure d'antimoine, en décomposant le sel de SCHLIPPE par un liquide contenant une quantité d'acide antimonique

correspondant à l'acide sulfhydrique résultant de la réaction ; celui-ci se combine avec l'acide antimonique en donnant naissance à du pentasulfure d'antimoine :



Le pentasulfure d'antimoine est surtout employé pour la vulcanisation du caoutchouc. Comme pour cet usage un excès de soufre est généralement nécessaire, il est avantageux d'ajouter un hyposulfite (lessive suroxydée des résidus de soude, ou autre liquide analogue), et de cette façon on évite en même temps l'odeur extrêmement désagréable due au dégagement d'hydrogène sulfuré.

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

[**Jaune d'antimoine.** — En fondant ensemble 16 parties de litharge, 1 p. de sel ammoniac et 1/8 de p. d'antimoniate de bismuth, on obtient une couleur désignée sous le nom de *jaune d'antimoine* ou de *jaune minéral surfin*. Cette couleur, découverte par MÉRIMÉE, est un mélange d'antimoniate de plomb, d'oxychlorure de plomb et d'oxychlorure de bismuth. Pour préparer l'*antimoniate de bismuth*, on fond ensemble 3 parties de bismuth, 24 p. de sulfure d'antimoine et 64 p. de nitrate de potassium, on projette la masse fondue dans de l'eau froide et on lave par décantation.]

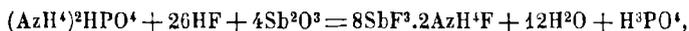
Cinabre d'antimoine. — Le *cinabre d'antimoine* (oxysulfure d'antimoine de la formule $\text{Sb}^6\text{S}^6\text{O}^3$) s'obtient en chauffant à l'ébullition une solution d'hyposulfite de sodium ou de calcium et du protochlorure d'antimoine ; le précipité formé constitue après dessiccation une poudre ténue de couleur rouge carmin, que l'air et la lumière n'altèrent pas. Pour le préparer en grand, on remplit aux 7/8 avec la dissolution d'hyposulfite de calcium une grande cuve en bois chauffée à la vapeur, puis on ajoute peu à peu la solution de chlorure d'antimoine et, en agitant continuellement, on chauffe jusqu'à 60° environ. Il se forme un précipité rouge orangé, qu'on laisse déposer, qu'on lave et dessèche à 50° environ.

L'*oxyde d'antimoine*, Sb^2O^3 , obtenu en grillant le sulfure d'antimoine ou bien en précipitant une solution de chlorure d'antimoine par le carbonate de sodium, a été proposé comme *succédané du blanc de plomb*.

Fluorure d'antimoine. — Le *fluorure d'antimoine*, SbF^3 , est employé depuis quelques années comme mordant dans la teinture, à la place de l'émétique, qui est d'un prix plus élevé. On le prépare en dissolvant de l'oxyde d'antimoine dans l'acide fluorhydrique. Afin d'éviter les inconvénients que présente le transport du fluorure d'antimoine, on mélange le fluorure liquide avec des chlorures ou des sulfates alcalins et l'on évapore à cristallisation. La combinaison de fluorure d'antimoine et de

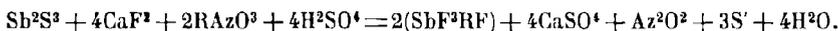
sulfate d'ammonium, $\text{SbF}_3 \cdot (\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$, avec 46,94 p. 100 d'oxyde d'antimoine est surtout importante; elle cristallise facilement dans les formes du système hexagonal et elle permet, même par cristallisation d'eaux-mères pas tout à fait pures, de séparer une combinaison absolument pure. C'est, de tous les sels du groupe le plus facilement soluble dans l'eau : à 24°, 1 partie d'eau dissout 1,4 p. du sel, à la température d'ébullition 1 p. d'eau dissout jusqu'à 15 p. de sel.

Pour obtenir le sel double, $8\text{SbF}_3 \cdot 2\text{AzH}^4\text{F}$, on dissout, d'après v. RAD (1890), conformément à l'équation

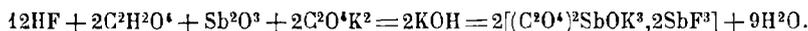


132 parties de phosphate d'ammonium (bibasique) dans 1040 p. d'acide fluorhydrique (à 50 p. 100) et ensuite on ajoute 1168 parties d'oxyde d'antimoine. La cristallisation commence en même temps que le refroidissement de la solution.

RAD (1896) recommande également la combinaison double : $\text{SbF}_3 \cdot \text{AzH}^4\text{O} \cdot \text{SO}^3$, NaOSO^3 . — D'après FRÖLICH, on introduit, en agitant aussi rapidement que possible, dans de l'acide sulfurique chaud et étendu à 50° B. avec de l'eau, un mélange intime de minerai d'antimoine, de spath fluor et d'azotate de potassium, de sodium ou d'ammonium réduits en poudre fine, puis on fait bouillir la masse avec de l'eau :



FRÖLICH recommande aussi la combinaison double avec l'acide oxalique :



Acide arsénique. — D'après Schoop, on prépare en grand l'acide arsénique de la manière suivante : le dispositif, représenté en plan par la figure 565, au 1/200 de

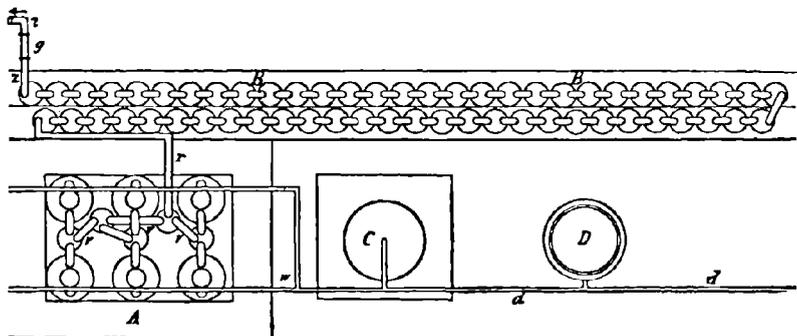


Fig. 565. — Appareil pour la préparation en grand de l'acide arsénique.

sa grandeur naturelle, se compose des appareils à dégagement A, des vases à absorption B, d'une chaudière à neutralisation C et d'une chaudière à évaporation D. Six appareils à dégagement A communiquent à l'aide de tubes convenablement disposés avec 5 récipients ν . Du dernier récipient, le tube r conduit dans le condensateur B. Lorsque les gaz ont traversé ces vases, ils passent par le tuyau τ dans la cheminée; en g se trouve un tube de verre permettant de reconnaître la couleur du gaz. — L'appareil à dégagement, qui se compose de vases en terre A (représentés par la

figure 566 au 1/30 de leur grandeur naturelle) d'environ 300 litres de capacité, est muni de trois ouvertures avec fermeture hydraulique. L'ouverture centrale, la plus grande, reçoit un cylindre en argile R, qui dans sa moitié inférieure est perforé comme un tamis; par le petit orifice *o* pratiqué dans le couvercle, on introduit la

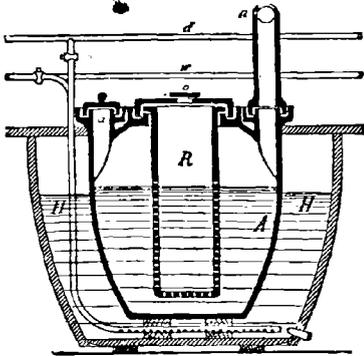


Fig. 566. — Coupe verticale de l'un des vases à dégagement A de l'appareil précédent.

poudre d'arsenic. Par *a* on verse l'acide azotique, tandis que la troisième ouverture, plus petite, reçoit le tube abducteur *n*. L'appareil est placé dans une cuve en bois H, et il peut être entouré avec de l'eau, dont la température peut être réglée à volonté à l'aide d'un tube à eau *v* ou à vapeur *d*. Le tube abducteur *n* pénètre dans un vase en terre, qui offre à peu près la forme des vases à condensation B, représentés par les figures 567 et 568 au 1/30 de leur grandeur naturelle, mais il est muni de 3 ouvertures (au lieu de 2). Les 5 récipients *v* sont réunis entre eux et avec les appareils à dégagement A, de façon que les vapeurs de chacun de ces derniers traversent 2 ou 3 récipients avant d'arriver dans les

condensateurs proprement dits B. Cette disposition a surtout pour but d'éviter des pertes, lorsque le contenu de l'un des vases A vient à déborder; l'écume peut alors facilement trouver place dans le récipient *v* et ne peut pas atteindre les condensateurs B. Ces derniers sont pourvus de deux grosses tubulures, dans lesquelles s'adaptent les tubes adducteur et abducteur du gaz; ils ont en outre une troisième tubulure plus petite *i*, pour verser de l'eau ou de l'acide azotique étendu. Enfin, tout près du fond se trouve une petite ouverture *x* fermée avec un robinet en terre, qui sert pour évacuer l'acide azotique. Les condensateurs doivent être au nombre

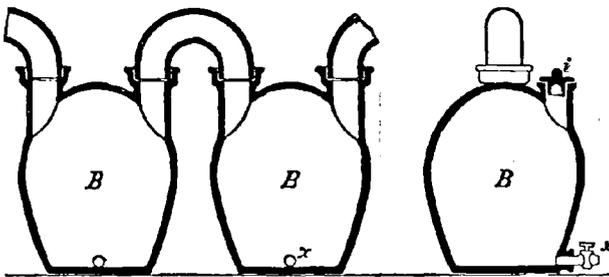


Fig. 567.

Fig. 568.

Condensateurs de l'appareil représenté par la figure 565.

de 60 au moins, afin d'éviter une condensation incomplète. A mesure que le contenu des condensateurs les plus rapprochés des appareils à dégagement atteint la concentration convenable (le poids spécifique doit être égal à 1,32-1,35), on le sou-

lève et on le remplace par une égale quantité de liquide pris dans le condensateur le plus éloigné de l'appareil à dégagement. Pendant que l'on remplit avec de l'eau le condensateur le plus près de la cheminée, on retire du premier de l'acide azotique à 1,34.

Dans chaque appareil à dégagement, on verse 180 kg. d'acide azotique à 1,35-1,40 et on ajoute ensuite 150 kg. d'arsenic en poudre. Tandis que de l'acide

azotique tout à fait pur n'exerce son action oxydante qu'à une température élevée, mais alors presque immédiatement, l'acide brut commence à agir dès la température ordinaire, ce qui probablement doit être attribué à la présence d'une petite quantité d'acide chlorhydrique. Mais la réaction principale ne commence qu'à 65° environ. Tandis qu'au-dessous de cette température la réaction marche très lentement, elle atteint sa plus grande activité vers 70°; au-dessus de cette température l'intensité de la réaction diminue. Par conséquent, il ne faut introduire au commencement que peu d'arsenic, puis en injectant de la vapeur dans le bain-marie on chauffe jusque vers 70°, et maintenant on ajoute de l'arsenic avec beaucoup de précautions par petites portions. La durée de la réaction est de 60 heures en moyenne. A la fin, on chauffe plus fortement et on s'assure par des essais si l'action est terminée. Dans une petite capsule en porcelaine on chauffe, sur la lampe à alcool, un petit échantillon de la masse avec de l'arsenic et l'on n'arrête l'opération que lorsqu'il ne se produit plus qu'une trace de dégagement de vapeurs nitreuses. On laisse un peu refroidir la masse, puis à l'aide d'un siphon on l'extrait des appareils A, pour la faire passer dans la chaudière à neutralisation C. Si le mélange du contenu des six vases A renferme encore un peu d'acide azotique libre, on y ajoute de l'arsenic; si, au contraire, il s'y trouve de l'acide arsénique en excès, on ajoute de l'acide azotique; dans les deux cas, on chauffe le contenu de la chaudière jusqu'à ce que tout dégagement gazeux ait cessé. La concentration de l'acide arsénique est portée à 75°, et la masse sirupeuse refroidie est soutirée dans des tonneaux. Il est de la plus grande importance de surveiller continuellement et avec le plus grand soin les appareils à dégagement, afin d'éviter un débordement de la masse. Si le gaz se dégage très vivement, on fait couler de l'eau froide de la conduite *w* dans la cuve en bois II, et on ne recommence à chauffer que lorsque le contenu de l'appareil est tout à fait tranquille. En général, la température du mélange se maintient assez égale, le dégagement du gaz absorbant d'autant plus de chaleur qu'il est plus intense. Naturellement, l'arsenic ne doit jamais être en grande quantité, parce qu'alors le développement de chaleur qui se produit pendant la réaction donne facilement lieu à un débordement. Par le couvercle fermant imparfaitement, il pénètre une quantité d'air suffisante pour l'oxydation du bioxyde d'azote. Si le tube de verre *g* (fig. 263) offre une coloration jaune, cela indique qu'il y a trop peu d'air dans le vase à absorption B, ou que l'action dans tous les appareils à dégagement A est trop tumultueuse. En surveillant avec soin la marche de l'opération, on récupère environ 75 p. 100 de l'acide azotique, et on pourrait certainement faire mieux.

L'acide arsénique (ou son sel de soude) était autrefois employé pour la préparation de la fuchisie; on s'en sert comme *mordant* dans l'impression des tissus et dans la *teinture en rouge turc*. Pour ce dernier usage, il a cependant été remplacé par le phosphate de sodium.

COMBINAISONS D'OR, D'ARGENT ET DE MERCURE

Pourpre de Cassius. — C'est une préparation d'or, découverte à Leyde par Cassius en 1663, qui possède la propriété de communiquer aux fluors une couleur rouge et est pour cette raison employée dans la fabrication des verres colorés, ainsi que dans la peinture sur verre et sur porcelaine. Pour préparer le pourpre de Cassius,

d'après BOLLEV, on fait digérer 10,7 parties de perchlorure d'étain ammoniacal avec de l'étain, jusqu'à ce que celui-ci soit dissous, on ajoute 18 parties d'eau, on étend une solution de chlorure d'or avec 36 parties d'eau, et l'on mélange les deux liquides. Pour préparer 10 gr. d'un pourpre à 10 p. 100, MÜLLER prend une quantité de perchlorure d'étain équivalente à 9 gr. d'acide stannique (SnO_2), il la dissout dans à peu près 200 cm^3 d'eau, il ajoute une solution de carbonate de potasse jusqu'à réaction alcaline, puis 1 gr. d'or sous forme de chlorure et du sucre de raisin, il étend à 300 cm^3 et il chauffe jusqu'à l'apparition de la nuance la plus belle.

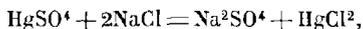
D'après SCHNEIDER (1893), on obtient de la manière suivante la forme de *pourpre de Cassius soluble dans l'eau* : on traite à une douce chaleur par l'acide azotique concentré l'alliage d'or, d'étain et d'argent, on lave avec de l'eau la poudre noire obtenue, on dissout dans l'ammoniaque et l'on soumet la solution à la dialyse jusqu'à disparition d'odeur ammoniacale. La solution de pourpre de Cassius ainsi obtenue est très stable et offre une coloration d'un rouge rubis. Le pourpre de Cassius soluble est un mélange des hydrosols de l'or et de l'acide stannique. Suivant ZSIGMONDY (1898), le pourpre de Cassius est un mélange d'acide stannique colloïdal et d'or colloïdal.

Le *sel d'or*, qui est employé en photographie pour le virage ou la coloration des épreuves sur papier, est du *chlorure d'or et de sodium* : $\text{AuCl}_3 \cdot \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Azotate d'argent. — L'*azotate d'argent* ou *Pierre infernale*, AgAzO_3 , se prépare généralement avec de l'argent cuprifère. Dans ce but, on dissout ce métal dans l'acide azotique, on évapore la solution à sec et l'on chauffe le résidu au rouge jusqu'à ce que l'azotate de cuivre soit complètement décomposé. On épuise avec de l'eau la masse ainsi obtenue, on filtre et l'on évapore à cristallisation. On fond les cristaux obtenus et on les moule sous forme de petites baguettes. — On se sert de l'azotate d'argent pour produire des dépôts d'argent, pour décorer les porcelaines et d'autres produits céramiques ; mais c'est la photographie qui en consomme le plus (chaque année à peu près pour 37 500 000 francs) ; on l'emploie aussi en dissolution, sous les noms d'*eau d'Égypte*, d'*eau de Perse*, d'*eau de Chine*, d'*eau africaine*, pour teindre en noir les cheveux rouges ou blancs.

Bioxyde de mercure. — On prépare le *bioxyde de mercure* (oxyde rouge : HgO) en chauffant avec précaution un mélange d'azotate de bioxyde de mercure et de mercure métallique. Il est employé pour la préparation d'autres composés de mercure et pour enduire le fer des bateaux à vapeur marius, afin d'empêcher les mollusques de s'y attacher.

Bichlorure de mercure. — Pour préparer le *bichlorure de mercure* (sublimé, HgCl_2), on sublime un mélange de sulfate de mercure et de sel marin :



ou, par voie humide, on dissout du bioxyde de mercure dans l'acide chlorhydrique. A l'état sublimé, il constitue une masse cristalline blanche, qui fond à 260°, entre en ébullition à 290° et se dissout dans 13,5 parties d'eau à 20° et 1,85 à 100°, dans 2,4 parties d'alcool froid et 1,18 d'alcool bouillant. — Le bichlorure de mercure est employé pour la conservation du bois, dans l'impression des tissus comme réserve, pour graver l'acier et pour préparer d'autres combinaisons de mercure.

Cinabre. — Le *cinabre* (sulfure de mercure, vermillon : HgS) se rencontre, comme on l'a déjà dit (p. 441), dans la nature sous forme de masses rouges, compactes ou en cristaux rouges et transparents; du temps de **PLINE**, il était connu sous le nom de *minium*. Cependant, on prépare souvent le cinabre artificiellement pour l'employer comme matière colorante. — Par *voie sèche*, on l'obtient en mélangeant intimement 540 parties de mercure avec 75 p. de soufre; on chauffe ensuite à un feu modéré, dans des vases en fer, la poudre noire obtenue, jusqu'à ce qu'elle entre en fusion, puis on l'introduit dans des vases en terre incomplètement bouchés, que l'on chauffe au bain de sable. La masse sublimée a l'éclat du rouge de cochenille, et sa cassure est fibreuse; elle donne, lorsqu'on la broie, une poudre rouge écarlate. On augmenterait beaucoup la couleur écarlate du cinabre en ajoutant au mélange, avant la sublimation, 1 p. 100 de sulfure d'antimoine, et en faisant digérer dans un lieu sombre, pendant plusieurs mois, avec de l'acide azotique étendu, le cinabre préalablement broyé. — Par *voie humide*, on obtient le cinabre (*vermillon*) en faisant digérer de l'*amidochlorure de mercure* (AzH^2HgCl , que l'on obtient en précipitant une dissolution de sublimé avec de l'ammoniaque) avec une dissolution de soufre dans le sulfure d'ammonium (**LIEBIG**), ou, d'après **HAUSAMANN**, en le chauffant à 80° avec une solution d'hyposulfite de sodium. D'après **BRUNNER**, on mélange 114 parties de soufre avec 300 p. de mercure, et l'on ajoute un peu de solution de potasse pour faciliter la réaction. La manière la plus simple d'opérer le mélange consiste à introduire les deux substances dans de fortes bouteilles bien fermées et à fixer celles-ci à une tige animée d'un mouvement de va-et-vient par l'intermédiaire d'une machine à vapeur. La combinaison noire est mélangée avec une solution de 75 parties de potasse dans 400 parties d'eau et chauffée au bain-marie à 45° . Au bout de quelques heures, la masse prend une couleur rouge; pour la refroidir, on la verse dans de l'eau froide, on la rassemble sur un filtre, on la lave et on la sèche.

[On distingue dans le commerce trois sortes de vermillon : le *vermillon de Chine*, le *vermillon d'Allemagne* et le *vermillon de France*. Le vermillon de Chine est très pur, c'est le plus beau et le plus estimé; il surpasse les autres par l'intensité de sa nuance et sa teinte carminée sans mélange de jaune; les Chinois le préparent par sublimation d'un mélange de soufre et de mercure.]

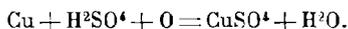
Le cinabre du commerce est quelquefois falsifié avec du minium, du peroxyde de fer, du vermillon de chrome (chromate basique de plomb), du spath pesant ou du plâtre. Le cinabre pur se dissout facilement et complètement dans le sulfure de sodium (NaSH).

COMBINAISONS DE CUIVRE

Sulfate de cuivre. — Le *sulfate de cuivre* (vitriol bleu, vitriol de Chypre, couperose bleue), $\text{CuSO}^4 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$, se rencontre dans la nature à l'état de croûtes, ou bien en dissolution dans les *eaux de cémentation* des mines de cuivre. Il cristallise en beaux prismes bleu d'azur triclinoédriques, qui se dissolvent dans 2 parties d'eau bouillante et 4 parties d'eau froide, mais qui sont insolubles dans l'alcool.

Pour préparer le sulfate de cuivre, on introduit du cuivre granulé dans de grands tonneaux munis d'un faux fond perforé et on l'arrose de temps en temps avec de

l'acide sulfurique étendu ; le sulfate se forme, en absorbant de l'oxygène atmosphérique, d'après l'équation :



On obtient quelquefois le sulfate de cuivre ordinaire en évaporant à cristallisation les eaux de cémentation. On prépare aussi du sulfate de cuivre en traitant, après grillage, par l'*acide sulfurique* la matte de concentration qui contient environ 60 0/0 de cuivre. La dissolution est évaporée et abandonnée à cristallisation. De l'eau-mère, séparée des cristaux par décantation, on précipite le reste du cuivre par le fer métallique. Le sulfate de cuivre ainsi obtenu contient environ 3 p. 100 de sulfate de fer et quelquefois, si les mattes de cuivre renfermaient du nickel, du sulfate de nickel. — Souvent aussi on prépare le sulfate de cuivre avec des déchets de cuivre, des cendres de cuivre, des battitures de cuivre, que l'on chauffe dans un four à réverbère jusqu'à oxydation complète, et l'on dissout ensuite l'oxyde formé dans de l'acide sulfurique étendu. On obtient en outre le sulfate de cuivre en grande quantité comme produit accessoire de l'*affinage des métaux précieux* (voy. p. 384).

Sous le nom de *vitriol double*, de *vitriol mixte* ou de *vitriol de Salzbourg*, on désigne un composé cristallisé, de couleur bleu-verdâtre, formé d'un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de fer, qui ont cristallisé ensemble. On distingue trois variétés de ce sel : la première, le *vitriol à trois aigles*, contient 76 p. 100 de sulfate de protoxyde de fer ; la deuxième, le *vitriol à deux aigles*, 80 p. 100 et la troisième, le *vitriol à l'aigle*, 83 p. 100. On rencontre aussi quelquefois dans le vitriol double du sulfate de zinc.

Usages du sulfate de cuivre. — Le sulfate de cuivre est souvent employé pour la préparation des *couleurs de cuivre*, pour le cuivrage, pour le bronzage du fer, pour la mise en couleur de l'or, pour teindre en noir le drap et le fil de laine, comme réserve dans la teinture en cuve d'indigo à froid, pour le chaulage des céréales avant l'ensemencement, pour produire des empreintes galvanoplastiques et pour l'extraction de l'argent (d'après l'amalgamation américaine, p. 385).

Vert de Brunswick. — Ce que l'on rencontre maintenant sous ce nom dans le commerce est du carbonate basique de cuivre, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, une imitation du *vert de montagne*, lequel n'est autre chose que de la malachite finement porphyrisée. Pour obtenir le vert de Brunswick, on décompose le sulfate de cuivre avec du carbonate de sodium ou de calcium, on lave à l'eau bouillante le précipité formé et on le nuance avec du spath pesant, du blanc permanent, du blanc de zinc ou du plâtre et quelquefois aussi avec du vert de Schweinfurt.

Bleu de Brême ou vert de Brême. — Le *bleu* ou le *vert de Brême* se compose essentiellement d'hydrate de cuivre, dont la couleur tire un peu sur le verdâtre. Comme couleur à l'aquarelle et comme couleur à la colle, il donne un bleu clair ; lorsque, au contraire, il est employé avec de l'huile, la couleur bleue primitive passe au vert au bout de vingt-quatre heures, transformation due à ce que l'oxyde de cuivre du vert de Brême se combine chimiquement avec les acides gras de l'huile, en donnant naissance à un savon de cuivre vert.

Vert de Casselmann. — On prépare cette belle couleur verte en mélangeant une dissolution bouillante de sulfate de cuivre avec une solution également bouillante d'un acétate alcalin. Le précipité qui prend naissance est un sel de bioxyde de

cuivre basique ayant pour formule : $\text{CuSO}^4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})^3 \cdot 4\text{H}^2\text{O}$. Desséchée et réduite en poudre, cette couleur constitue, après le vert de Schweinfurt, la plus belle de toutes les couleurs de cuivre.

Vert minéral. — Le *vert minéral* ou *vert de Scheele* correspond à la formule $\text{Cu}^2\text{As}^2\text{O}^8 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. On l'obtient en mélangeant une dissolution de 6 parties de sulfate de cuivre pur exempt de fer avec une solution de 2 p. d'acide arsénieux et de 8 p. de carbonate de potassium, et l'on favorise la réaction en agitant continuellement. Le précipité vert d'herbe qui s'est formé est lavé avec de l'eau chaude, puis desséché. On désigne quelquefois sous le nom de *vert minéral* (*vert malachite*), de la malachite ou même de l'hydrate de cuivre basique finement broyés.

Bleu minéral. — Bien que l'on comprenne généralement sous le nom de *bleu minéral* les variétés claires de bleu de Berlin mélangées avec de l'argile ou du kaolin, etc., d'autres auteurs désignent par ce nom ou par celui de *bleu de montagne* (*cedres bleues*) une couleur bleue, que l'on préparait autrefois dans le Tyrol et à Chessy près Lyon en réduisant en poudre et en soumettant à la lévigation les morceaux les plus purs de l'*azurite* (cuiivre carbonaté bleu, $2\text{CuCO}^3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})^3$). Il paraît que maintenant on le prépare en précipitant une solution d'azotate de cuivre avec de la chaux caustique, ou avec de la potasse, et en nuancant le précipité encore humide, mais lavé, avec de la craie, du plâtre ou du spath pesant.

Les couleurs bleues que l'on rencontre dans le commerce sous le nom de *cedres bleues artificielles* (*bleu de Neuwied*, *bleu à la chaux*) se préparent en précipitant à froid une solution de 100 parties de sulfate de cuivre et de 12 p. 1/2 de chlorure d'ammonium au moyen d'un lait de chaux obtenu avec 30 p. de chaux. Ces couleurs sont formées d'hydrate de cuivre et de sulfate de calcium et leur composition est représentée par la formule $2\text{CaSO}^4 \cdot 2\text{H}^2\text{O} \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})^3$. Elles ont une nuance bleue plus pure que le bleu de Brème, et elles couvrent assez bien avec l'eau, mais peu avec l'huile.

Bleu à l'huile. — Le *bleu à l'huile* (*bleu Horace Vernet*), qui, broyé avec des huiles et des vernis, donne une magnifique couleur bleu-violet, est formé par du *sulfure de cuivre*, CuS . On emploie soit le sulfure de cuivre qui se rencontre dans la nature sous forme de *covelline*, soit le sulfure de cuivre préparé artificiellement par fusion. Dans ce dernier cas, on fond du cuivre métallique finement divisé avec du sulfure de potassium et on traite la masse fondue avec de l'eau : le sulfure de cuivre reste sous forme de petits cristaux bleuâtres brillants, qui, après dessiccation, sont finement pulvérisés.

Vert de Schweinfurt. — Le *vert de Schweinfurt* est la plus belle, mais aussi la plus dangereuse de toutes les couleurs de cuivre; il porte aussi les noms de *vert de Vienne*, *vert de Kirchberger*, *vert de Neuwied*, *vert de Mitis*, *vert impérial*, *vert de perroquet*, etc., suivant que le vert de Schweinfurt proprement dit est pur ou qu'il est nuancé avec du spath pesant, du sulfate de plomb, du jaune de chrome, etc. D'après EHRMANN, le vert de Schweinfurt est, à l'état pur, une combinaison d'acétate neutre de cuivre et d'arsénite de cuivre, suivant la formule : $\text{Cu}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^3 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}^2)^2$.

Pour le préparer, EHRMANN dissout dans l'eau, dans des vases séparés, des poids égaux d'acide arsénieux et de vert-de-gris neutre, et il mélange l'une avec l'autre les solutions concentrées bouillantes. Il se forme immédiatement un précipité flo-

conneux vert olive d'arsénite de cuivre, tandis que le liquide contient de l'acide acétique libre. Si l'on abandonne au repos le précipité contenu dans le liquide, il diminue de volume et devient dense et cristallin; en même temps, il se produit dans ce précipité des portions vertes, qui augmentent de plus en plus, jusqu'à ce que, dans l'espace de quelques heures, il se soit transformé en une masse granuleuse cristalline d'un vert intense. Le vert de Schweinfurt est filtré et lavé. SATTLER a suivi au microscope la formation du vert de Schweinfurt.

Le vert de Schweinfurt, dont l'usage est maintenant beaucoup moins fréquent qu'autrefois, peut être employé comme couleur à l'huile et comme couleur à l'aquarelle. Il se trouve dans le commerce sous forme d'une poudre *cristalline* et à l'état porphyrisé sous forme de vert de Schweinfurt *amorphe*. Dans les appartements, dont les murs humides sont recouverts de tapisseries contenant du vert de Schweinfurt, il se dégage une odeur désagréable et donnant lieu à des céphalalgies; cette odeur est causée par le dégagement d'une combinaison volatile d'arsenic, probablement d'hydrogène arsénié.

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

Bleu égyptien. — Cette couleur, préparée par les anciens Romains, était surtout employée pour les peintures murales et on l'a rencontrée fréquemment, par exemple, dans les ruines de Pompéi. C'est, d'après F. Fouqué, une combinaison double de silicate de chaux et de silicate de cuivre, contenant :

Acide silicique.....	63,7 p. 100
Chaux.....	14,3 —
Bioxyde de cuivre.....	21,3 —

La combinaison forme de petits cristaux appartenant au système quadratique; elle n'est pas du tout attaquée par l'acide sulfurique et la chaux ne l'attaque qu'à une température élevée. Le sulfure d'ammonium ne la noircirait pas. On l'obtient par frittage d'un mélange de 70 p. de sable, 15 p. de bioxyde de cuivre, 25 p. de craie et 6 p. de carbonate sodique. Fouqué recommande d'employer, à la place de la soude, le sulfate de potassium.

Acétate de cuivre. — L'acétate de cuivre se rencontre dans le commerce à l'état d'*acétate neutre* ou *verdet cristallisé*, $\text{Cu}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2, \text{H}^2\text{O}$, et d'*acétate basique* ou *vert-de-gris*, $\text{Cu}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2, 2\text{CuH}^2\text{O}^2$.

Le *vert-de-gris basique* (*verdet gris*, *verdet de Montpellier*) est préparé en grand principalement dans les environs de Montpellier; on abandonne à lui-même le marc de raisins dans des tonneaux ou dans de grands pots de terre; le sucre contenu dans le marc se transforme en alcool et celui-ci se change à son tour en acide acétique. Si, au bout de trois ou quatre jours, il se dégage une odeur de vinaigre bien évidente, on dispose par couches dans des pots de terre (nommés *oulas*) le marc et des lames de cuivre que l'on a auparavant enduites avec une solution de vert-de-gris et que l'on a ensuite fait sécher. Ces pots, recouverts avec des paillassons, sont placés dans une cave dont la température s'élève à 10 ou 12°. Lorsqu'il s'est formé à la surface des lames de cuivre une couche suffisamment épaisse de vert-de-gris, on la racle, on délaye le vert-de-gris avec de l'eau dans un tonneau

et l'on introduit la bouillie dans une poche de cuir, à laquelle on donne par compression la forme quadrangulaire. Les lames dépouillées de vert-de-gris sont de nouveau employées, jusqu'à ce qu'elles soient complètement dissoutes. Ce vert-de-gris est bleu et il est nommé *vert-de-gris bleu* ou *français*; il a pour formule $\text{Cu}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})^2 \cdot 5\text{H}^2\text{O}$. — On obtient encore le vert-de-gris d'une autre manière : ainsi, par exemple, à Grenoble on humecte des plaques de cuivre avec du vinaigre et on les expose dans un lieu chaud, ou bien, comme en Suède, on dispose par couches des plaques de cuivre et des morceaux de flanelle trempée dans le vinaigre; ce vert-de-gris a une couleur *verte* et il a pour formule $\text{Cu}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})^2$.

[On prépare ordinairement l'*acétate neutre de cuivre* ou *verdet cristallisé* en décomposant l'acétate de chaux ou de soude par le sulfate de cuivre. Dans le premier cas, on précipite une dissolution bouillante d'*acétate de chaux* (100 p. d'acétate et 100 p. d'eau) par une solution de sulfate de cuivre (140 p. de sulfate dans 140 p. d'eau). Il se forme un précipité de sulfate de chaux et l'acétate de cuivre reste en dissolution. A l'aide d'un filtre-pressé, on sépare le précipité de la solution et on lave celui-ci à l'eau chaude; l'eau de lavage est employée dans une opération suivante pour la dissolution du sulfate de cuivre. La solution contenant l'acétate de cuivre est évaporée à cristallisation et envoyée dans des caisses en bois, dans lesquelles on a préalablement tendu verticalement des ficelles fixées sur des baguettes posées sur les bords. Au bout de vingt-quatre heures, le verdet s'est déposé sur les parois des caisses et sur les fils. Les cristaux qui adhèrent à ces derniers forment des sortes de grappes, qui sont livrées au commerce sous le nom de *verdet en grappes*.

Pour préparer le verdet avec l'*acétate de soude*, on décompose dans une grande cuve en bois munie d'un agitateur en cuivre une solution de 180 kg. d'acétate de cuivre dans 400 litres d'eau par une solution de 200 kg. d'acétate de soude dans 500 litres d'eau; il se forme du sulfate de soude et de l'acétate de cuivre, qui se dépose, le verdet étant insoluble dans l'eau chargée de sulfate de soude. Au bout de 10 minutes, la double décomposition étant achevée, on refoule la masse à l'aide d'une pompe dans uneessoreuse centrifuge, afin de séparer la liqueur-mère contenant le sulfate de soude; après un lavage à l'eau froide dans l'essoreuse même, le verdet est retiré de celle-ci et étendu sur des toiles, sur lesquelles on le fait sécher, en l'exposant pendant vingt-quatre à vingt-six heures dans une chambre chauffée à 50-60°.

Le vert-de-gris et le verdet sont employés comme couleurs à l'huile et à l'aquarelle, ainsi que dans la teinture et dans l'impression des tissus. Le verdet préparé avec l'acétate de soude est employé en grandes quantités en agriculture, notamment pour combattre le mildew.]

COMBINAISONS DE ZINC ET DE CADMIUM

Blanc de zinc. — Le *blanc de zinc* (oxyde de zinc, ZnO) se prépare en chauffant au contact de l'air du zinc métallique ou directement avec les minerais.

[Voici comment on procède *avec le zinc* : le métal en saumons est introduit dans des cornues en terre réfractaire (fig. 569), ayant la forme de demi-cylindres très

aplatis et terminées du côté de leur embouchure par un rebord saillant destiné à empêcher l'écoulement du zinc fondu. Ces cornues sont chauffées dans un four analogue à un four silésien, qui peut contenir vingt cornues placées à droite et à gauche sur deux rangées superposées. Un même foyer G chauffe les deux séries de dix cornues. Lorsque celles-ci sont portées au rouge blanc, le zinc distille et ses vapeurs se dégagent dans les petites chambres A ou guérites. Dans la paroi antérieure de la guérite sont pratiquées deux portes que l'on ouvre pour le chargement des cornues. Un courant d'air pénètre dans la guérite par un conduit incliné a. Les vapeurs de zinc brûlent au contact de l'air et l'oxyde est entraîné par le courant d'air dans

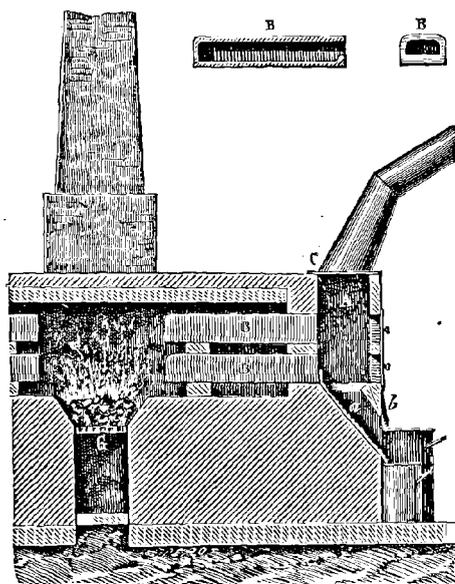


Fig. 569. — Fabrication du blanc de zinc.

les appareils à condensation. Le métal qui a échappé à l'oxydation retombe en gouttelettes dans le conduit a, à l'extrémité duquel on le recueille mélangé d'oxyde de zinc. La guérite est recouverte d'un gros tuyau de tôle C, dont les parois sont inclinées du côté d'un conduit b et dans lequel vient tomber une partie de l'oxyde de zinc formé, tandis que le reste passe par le tuyau C dans les appareils à condensation. Ceux-ci se composent d'abord de tuyaux cylindriques en tôle disposés verticalement en zig-zag; ces tubes se rejoignent par en haut et communiquent en bas avec des entonnoirs, dans lesquels vient s'accumuler l'oxyde à mesure qu'il se dépose; chaque entonnoir se termine par un orifice garni d'un sac de toile, comme les trémies des moulins à farine; en ouvrant ce sac, on fait tomber le

blanc de zinc dans des tonneaux placés au-dessous. Au sortir du dernier tuyau de tôle l'air encore chargé de blanc passe dans un autre système semblable, et arrive dans une série de chambres cloisonnées laissant ouverture tantôt en haut, tantôt en bas, et tapissées avec de la toile pelucheuse de coton; en quittant ces chambres, l'air s'échappe par une cheminée. Le plancher des chambres de condensation est muni d'un entonnoir terminé par un orifice fermé avec un manchon de toile et une ligature; il suffit d'ouvrir ce manchon pour récolter l'oxyde de zinc qui s'est déposé dans les chambres. 100 kg. de zinc donnent environ 120 kg. d'oxyde.

Les produits récoltés dans les différents points de l'appareil n'offrent pas les mêmes propriétés. Le blanc tombé par le conduit D contient du zinc, de l'oxyde pur et aggloméré et de l'oxyde pulvérulent; le résidu est broyé et soumis à un nouveau lavage et l'on obtient ainsi un blanc à reflet grisâtre, qui est vendu sous le nom de *gris de perte*, *gris de zinc*, *gris de pierre*; le résidu de ce second lavage est vendu sous le nom de *cendres de zinc* pour la préparation des sels de zinc. L'oxyde qu'on recueille à l'extrémité du conduit b et ceux qui se rassemblent dans les

appareils à condensation peuvent être immédiatement employés pour la peinture. Le blanc récolté dans les premières portions du condensateur est pulvérulent et d'une densité plus forte que l'oxyde déposé plus loin, lequel est léger, floconneux et impalpable. Le premier porte simplement le nom de *blanc de zinc* numéro 1 et numéro 2, et le second celui de *blanc de neige*.]

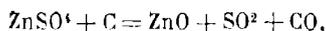
FREYTAG (1888) recommande des cornues A (fig. 570) à section ovale, fermées antérieurement avec un couvercle mobile, mais ouvertes à l'extrémité opposée, afin de donner issue aux vapeurs de zinc. La cornue est chargée de zinc brut et chauffée extérieurement jusqu'au rouge blanc. Dans le couvercle se trouve une ouverture, dans laquelle est fixé un tube C, par lequel pénètre dans la cornue du gaz de coke provenant d'un générateur B. Un autre tube E, en communication avec l'air extérieur par l'intermédiaire du canal D, amène de l'air dans la cornue; ce tube est fixé dans le couvercle comme le tube C ou bien il passe dans l'axe de ce dernier. Grâce à cette disposition, il est introduit dans l'appareil une abondante quantité d'air qui produit une oxydation rapide du zinc et la combustion complète des gaz impurs amenés par le tube C. Le produit obtenu serait d'une pureté irréprochable.

Dans la *préparation directe du blanc de zinc avec les minerais*, ceux-ci sont, après grillage, portés au rouge sur la grille d'un four, qui est d'abord chargée avec

du combustible (coke ou anthracite) et on fait ensuite arriver un courant d'air au-dessous de la grille. Dès que le zinc commence à se volatiliser, on dirige les vapeurs qui se dégagent dans des chambres de condensation, en les faisant passer à travers un système de canaux, où elles sont fortement chauffées au contact de l'air et où elles brûlent en se transformant complètement en blanc de zinc ¹.

D'après le procédé de SCHNABEL (1880), la poussière de zinc, contenant du plomb, de l'argent, du cuivre, etc., est mise en digestion dans des vases en plomb avec une solution concentrée de carbonate d'ammonium dans de l'eau ammoniacale. Après avoir précipité par le zinc le cuivre qui s'est aussi dissous, on distille la solution ammoniacale de zinc et on transforme par calcination en *oxyde de zinc* le résidu de carbonate de zinc. Les oxydes contenant de l'argent et du plomb qui restent dans les vases en plomb sont soumis à la coupellation en vue de l'extraction de l'argent.

Pour préparer de l'oxyde de zinc d'après l'équation :



il est nécessaire, suivant HAMPE et SCHNABEL (1897), pour que la transformation se

1. Voy. C. SCHNABEL, *Traité de métallurgie*, édit. française par le D^r L. GAUTIER, t. II, p. 217.

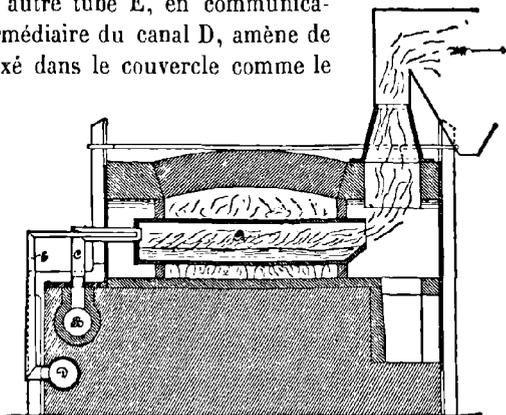
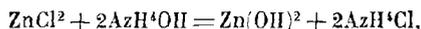


Fig. 570. — Appareil de Freytag pour la fabrication du blanc de zinc.

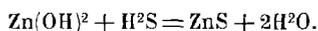
fasse exactement, que le sulfate de zinc soit déshydraté, que le mélange avec le charbon de bois soit tout à fait intime et que l'on opère à une température se rapprochant autant que possible de 650°. — HAMPE (1898) a en outre recommandé de préparer de la même manière des *couleurs minérales contenant de l'oxyde de zinc*.

HINSBERG (1887) recommande le *carbonate de zinc* comme matière colorante; il précipite une solution de sulfate de zinc par le carbonate d'ammonium.

Sulfure de zinc phosphorescent. — Pour préparer du sulfure de zinc phosphorescent, HENRY (1893) précipite un sel de zinc pur par l'ammoniaque :



il redissout le précipité d'hydrate de zinc ainsi formé dans un excès d'ammoniaque, sans le séparer du liquide qui contient du chlorure d'ammonium, et il précipite par l'hydrogène sulfuré la solution obtenue :



Le sulfure de zinc ainsi produit est calciné pendant une demi-heure environ dans un creuset de porcelaine.

Sulfate de zinc. — Le *sulfate de zinc*, nommé aussi vitriol blanc ou couperose blanche, $\text{ZnSO}^4 \cdot 7\text{H}^2\text{O}$, constitue un produit naturel provenant de la décomposition de la blende; il se forme aussi lors du grillage des minerais contenant de la blende; les minerais grillés étant ensuite soumis à une lixiviation par l'eau bouillante, on obtient une solution qui en se refroidissant laisse déposer des cristaux de sulfate de zinc. Il se trouve aussi en grande quantité dans les résidus du grillage des pyrites, desquels on l'extrait également par lixiviation; on le prépare aussi en dissolvant des déchets de zinc dans l'acide sulfurique.

Précipité par une solution du sulfure de baryum, le sulfate de zinc forme un mélange de sulfure de zinc et de sulfate de baryum, qui, après calcination et pulvérisation, est très employé comme succédané du blanc de plomb sous le nom de *lithopone* ou *zinkolithe*. Pour obtenir une belle couleur solide à la lumière, CAWLEY (1891) mélangea une solution de sel de zinc bouillante, aussi concentrée que possible, avec une solution concentrée de sulfure de baryum. Au précipité il ajouta 0,5 p. 100 d'hydrate de magnésie fraîchement précipité et de sel marin en poudre fine. Le précipité fut desséché; il fut ensuite divisé en fragments gros comme des pois, puis mélangé avec 3 p. 100 de chlorure d'ammonium et calciné. Maintenant, la solution n'est que chauffée et le précipité $\text{ZnS} \cdot \text{BaSO}^4$ est calciné à une température modérée, sans addition de magnésie et de chlorure d'ammonium.

Pour préparer des *sulfopones*, STEINAU (1894) précipite le sulfate de zinc par le sulfure de calcium :



Le sulfure de calcium est obtenu sous forme soluble par ébullition de 50 p. de fleurs de soufre avec 50 p. de chaux caustique dans 1000 p. d'eau.

ALBERTI (1895) désigne sous le nom d'*anhydride de zinc* ou de *baryte de zinc*, des couleurs qui se forment lorsqu'on mélange très intimement du sulfate de zinc pulvérisé avec des quantités équivalentes de craie ou de withérite et qu'ensuite on expose le mélange pendant plusieurs heures au rouge modéré dans un four approprié.

Chlorure de zinc. — On prépare le chlorure de zinc, $ZnCl^2$, en dissolvant des rognures de zinc dans l'acide chlorhydrique; ou bien en épuisant par l'eau les résidus de grillage des pyrites zincifères et décomposant la solution de sulfate de zinc par le chlorure de sodium; il se forme, en même temps que le chlorure de zinc, du sulfate de sodium, qui se sépare par cristallisation. On obtient le chlorure de zinc anhydre en chauffant un mélange de sulfate de zinc et de sel marin : $ZnSO^4 + 2NaCl = Na^2SO^4 + ZnCl^2$; le chlorure de zinc sublime.

Usages. — Le chlorure de zinc est surtout employé pour la conservation du bois, notamment des traverses de chemins de fer; en outre, à la place de l'acide sulfurique, pour l'épuration de l'huile à brûler, pour la préparation du papier par-chemin, etc. Le *sel à souder* est une combinaison de chlorure de zinc et de sel ammoniac ($2AzH^4Cl + ZnCl^2$).

L'*oxychlorure de zinc*, obtenu en incorporant du blanc de zinc dans du chlorure de zinc liquide (ou dans du protochlorure de fer ou de manganèse), a été proposé par SOREL comme masse plastique pouvant servir comme ciment (ciment métallique, ciment pour les dents).

Couleurs de cadmium. — Les *couleurs de cadmium*, que l'on prépare en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur la solution d'un sel de cadmium, consistent toutes en monosulfure de cadmium, CdS , sous différents états physiques. Ces couleurs sont tout à fait inaltérables à l'air, et elles méritent d'être recommandées pour la peinture à l'huile.

RICHARDS (1898) recommande pour la préparation du *jaune de cadmium* l'emploi du cadmium comme anode dans une solution d'hyposulfite de sodium à 10 p. 100, chauffée à 75°. RÖPPER (1899) se sert d'électrodes en cadmium et comme électrolyte d'une solution d'hyposulfite de sodium à 10 p. 100 environ. On fait passer à travers la solution un courant alternatif sur chaque électrode : tant qu'elle est anode, il se forme du sulfure de cadmium insoluble, tandis que sur la même électrode de l'hydrogène devient libre, tant qu'elle est cathode.

BUCHNER (1891) distingue quatre modifications du sulfure de cadmium, dont deux, α et β , forment la matière colorante du commerce. La *modification α* constitue un précipité dense et elle se forme par précipitation de solutions neutres ou légèrement acides de sels de cadmium par l'hydrogène sulfuré. Sa couleur est jaune citron pur, broyée à l'huile, elle couvre beaucoup; mélangée avec du blanc, elle donne du jaune pur, non rougeâtre. L'hydrogène naissant la transforme en la modification β . Mélangée avec du sulfure de cuivre et calcinée, elle se convertit partiellement en la modification δ . Aussi bien à l'état sec qu'à l'état humide ou sous l'eau, cette modification est transformée par oxydation, bien que très lentement, en sulfate de cadmium sous l'influence de l'air et de la lumière. Broyée avec de l'huile, elle ne s'oxyde pas sous l'influence de la lumière. Dans l'obscurité, elle demeure inaltérée. Soumise à l'action de la chaleur, la modification jaune devient d'abord jaune foncé, puis orange, elle prend ensuite une magnifique couleur rouge cramoisi et passe enfin au violet rouge foncé. L'action de la chaleur cessant, le produit redevient rapidement jaune clair en repassant par tous les tons. Si on le chauffe pendant longtemps au contact de l'air, il peut prendre un ton brunâtre, dû à la formation d'un peu d'oxyde de cadmium. Suivant le mode et la durée de l'action de la chaleur, le produit peut parfois, après le chauffage, rester rouge et ne plus devenir

jaune. — La *modification* β se forme lorsqu'on précipite par l'hydrogène sulfuré des sels de cadmium en solutions fortement acides. La couleur est rouge minium et, broyée à l'huile, elle couvre beaucoup; mélangée avec du blanc, elle donne des tons rouges, non jaunâtres. Elle forme des cristaux microscopiques, probablement hexagonaux. Cette modification se rencontre aussi dans la nature sous forme de greenokite. Lorsqu'on la dissout dans les acides, elle se transforme d'abord en la modification jaune; de même, après un chauffage intense et prolongé. On la trouve souvent après refroidissement convertie en la modification α . Lorsqu'elle ne contient pas de la modification α , elle n'est probablement pas oxydée, ni sèche ni humide, par l'oxygène de l'air sous l'influence de la lumière et elle reste inaltérée. Dans l'obscurité, de même qu'exposée à la lumière après avoir été broyée à l'huile, la modification β ne subit aucune altération. Chauffée pendant quelques instants, elle devient rouge foncé, rouge cramoisi, violet rouge foncé, pour reprendre sa couleur rouge après l'éloignement de la source de chaleur.

COMBINAISONS DE PLOMB

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

Le *massicot* (oxyde jaune de plomb) est une poudre jaune ayant souvent un reflet rougeâtre et que l'on obtient soit en calcinant du carbonate de plomb, soit en chauffant du plomb sur la sole d'un four à réverbère. A la chaleur rouge, cet oxyde fond facilement en une masse vitreuse (*verre de plomb* ou *cristal*), qui dans la plupart des cas est un mélange de plomb fondu et de silicate de plomb. — La *litharge* est de l'oxyde de plomb fondu cristallisé, et on l'obtient comme produit métallurgique lors de l'extraction par coupellation de l'argent du plomb riche (p. 368). Par digestion avec une solution de carbonate d'ammonium, on peut la débarrasser de l'oxyde de cuivre qui s'y trouve mélangé. [La litharge est en lamelles cristallines brillantes, de couleur jaune rougeâtre (*litharge jaune*, *litharge d'argent*) ou rouge vif (*litharge rouge*, *litharge d'or*), suivant qu'elle s'est refroidie rapidement ou lentement. On distingue dans le commerce trois sortes de litharges : la *litharge anglaise*, la *litharge de France* et la *litharge d'Allemagne ou de Hambourg*; la première est la plus estimée, parce qu'elle ne renferme que des traces de fer et de cuivre.]

L'oxyde de plomb absorbe l'acide carbonique de l'air; à l'état fondu il se combine facilement avec la silice et les silicates et il se forme avec ces derniers des verres facilement fusibles. Il se dissout dans l'acide acétique, dans l'acide azotique, dans l'acide chlorhydrique très étendu, ainsi que dans les lessives de potasse et de soude. Il est insoluble dans les carbonates d'ammonium, de potassium et de sodium. On l'emploie pour la fabrication du cristal, du verre d'optique et du strass, pour le vernissage des poteries, et comme fondant dans la peinture sur porcelaine et sur verre; il sert aussi pour la préparation des vernis, de l'emplâtre de plomb (oléate de plomb), des mastics, du minium et de l'acétate de plomb.

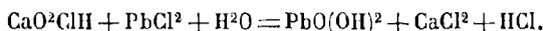
Minium. — On prépare le minium, Pb^3O^4 ou Pb^4O^5 , en chauffant avec précaution, en présence de l'air, du protoxyde de plomb dans un four à réverbère; pendant le chauffage, on brasse continuellement. On fabrique quelquefois le minium avec

de l'oxyde de plomb que l'on a préparé avec du plomb dans le même four à réverbère. Le meilleur minium s'obtient en grillant du carbonate de plomb pur à une flamme oxydante et à une température un peu inférieure au rouge; il porte le nom de *mine orange* (*rouge de Paris, orangé minéral, cinabre de Saturne*). Il est plus poreux que le minium préparé avec le plomb ou l'oxyde de plomb, et il possède une couleur beaucoup plus vive.

D'après LÖWE, le minium contient souvent du protoxyde et du carbonate de plomb, qui peuvent être éliminés par un chauffage prolongé, suivi d'un traitement à l'ébullition par une solution d'azotate de plomb à 10-12 p. 100. Ce minium ainsi purifié donne, lorsqu'on le traite par l'acide azotique étendu pur, 28,4 à 28,7 p. 100 de peroxyde de plomb, ce qui correspond à la formule $Pb^4 O^5$. En continuant de chauffer avec précaution, il se forme $Pb^3 O^4$. — Il résulte de là que, dans la *formation du minium*, il y a lieu de considérer non seulement la température, mais encore la durée du chauffage. Tant qu'un essai prélevé sur la masse chauffée contient encore du protoxyde de plomb libre et que la couleur à l'état purifié correspond à la composition $Pb^4 O^5$, une altération de la cuite est beaucoup moins à craindre qu'avec la composition $Pb^3 O^4$. Le minium est quelquefois rendu plus beau avec des couleurs de goudron.

On se sert du minium pour la fabrication du cristal, pour la préparation de mastics pour les tubes de verre, les tuyaux de conduite de vapeur et pour boucher les joints des couvercles des chaudières; il sert aussi comme matière colorante, comme couleur à l'aquarelle et comme couleur à l'huile. — [Dans le commerce, on distingue le minium par les dénominations de *minium à un, à deux, à trois... feux*, suivant le nombre de fois qu'il a été chauffé, en vue de lui communiquer des tons de plus en plus riches.]

Peroxyde de plomb. — En traitant le minium par l'acide azotique, on obtient le *peroxyde de plomb*, PbO^2 , sous forme d'une poudre brune. D'après LYTE, lorsqu'on fait agir à la température ordinaire du chlorure de chaux sur du chlorure de plomb en solution aqueuse, le peroxyde de plomb ne se forme que lentement d'après la formule :



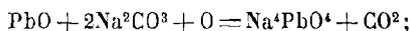
En chauffant le mélange, il se dégage du chlore. Afin d'éviter cela, on dissout le chlorure de plomb dans une solution bouillante de chlorure de calcium et on verse la liqueur dans un mélange de chlorure de chaux et de lait de chaux :



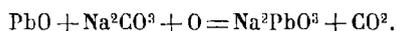
On obtient aussi du peroxyde de plomb en faisant passer un courant de chlore dans un mélange de 2 molécules de chlorure de plomb et de 3 molécules d'hydrate de chaux.

On peut également préparer le peroxyde de plomb *par électrolyse* d'après le procédé de LUCKOW (voy. p. 893), ainsi qu'avec les plombates. NÆF (1893) fond du protoxyde de plomb avec de l'azotate de sodium, puis il chauffe avec de l'eau le plombate de sodium ainsi obtenu et du peroxyde de plomb se sépare. Les plombates sont généralement préparés par chauffage des alcalis avec du protoxyde de plomb au milieu d'un courant d'air. Ainsi, la FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES DE BETTEN-

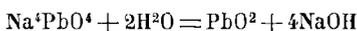
HAUSMANN (1894) emploie pour la préparation des *orthoplombates* 2 mol. de carbonate alcalin pour 1 mol. de protoxyde de plomb :



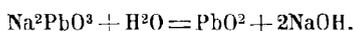
tandis qu'elle prend pour celle des *métaplombates* molécules égales de protoxyde de plomb et de carbonate alcalin :



La température convenable pour la formation des plombates alcalins est inférieure au point de fusion des carbonates alcalins, mais s'en rapproche beaucoup, de sorte qu'il est nécessaire de régler avec soin la température. — Les plombates alcalins se décomposent au contact de l'eau :



ou



Acétate de plomb. — L'*acétate neutre de plomb*, *sucré de plomb*, *sucré de Saturne*, *sel de Saturne*, $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, cristallise en prismes à 4 pans qui se dissolvent dans 1,66 parties d'eau et 8 parties d'alcool. Pour le préparer, on dissout du protoxyde de plomb dans du vinaigre, on évapore le liquide clarifié et on le laisse cristalliser.

On emploie ce sel dans la teinture pour la préparation de l'acétate d'aluminium (*mordant rouge*), des vernis, des matières colorantes, notamment du blanc de plomb et du jaune de chrome.

Céruse. — La *céruse* ou *blanc de plomb* (*carbonate de plomb basique*), $2\text{PbCO}^3 + \text{Pb}(\text{OH})^2$, se prépare suivant différentes méthodes.

La *méthode hollandaise* est basée sur la propriété qu'offre le plomb métallique de se transformer en carbonate de plomb lorsque, à une température convenable, il se trouve en contact avec des vapeurs de vinaigre, de l'acide carbonique et de l'oxygène. Le plomb est coulé en lames minces que l'on enroule en spirale P (fig. 571) et que l'on place dans des pots A vernissés et munis intérieurement d'un rebord laissant une ouverture centrale B; au fond des pots, en C, se trouve du vinaigre ordinaire mélangé avec de la levure de bière; les pots sont couverts avec des plaques de plomb et rangés par couches dans du fumier de cheval, ou dans de la tannée. Sous l'influence de la fermentation qui prend

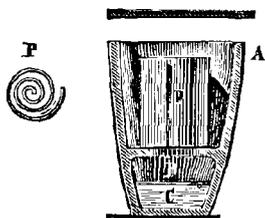


Fig. 571. — Pot à céruse avec spirale de plomb.

naissance dans le fumier, la température s'élève, le vinaigre se volatilise, et avec l'aide de l'oxygène de l'air donne lieu à la formation d'acétate basique de plomb, $\text{Pb}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})^2$, qui est transformé en céruse et en acétate neutre de plomb par l'acide carbonique produit dans le fumier en fermentation.

La coloration rouge qu'offre quelquefois la céruse obtenue par la méthode hollandaise est, d'après KRÄMER (1872), le résultat d'une préparation défectueuse et du manque d'acide carbonique; le principe colorant rouge est une combinaison très voisine du sous-oxyde de plomb.

- Dans la *méthode allemande ou des chambres*, on se sert, à la place des pots, de *chambres chauffées*, dont le fond est une cuve couverte avec des planches percées de trous, dans laquelle se trouve du vinaigre chauffé, dont la vapeur pénètre dans la chambre par les trous des planches. Les lames de plomb suspendues dans la chambre sont peu à peu transformées en céruse, et le produit brut est ensuite débarrassé de l'acétate de plomb par lavage et du plomb non attaqué par lévigation. On a imaginé dans ces derniers temps un appareil à l'aide duquel on peut régler l'introduction dans les chambres de l'air, de la vapeur d'eau et du vinaigre, ainsi que de l'acide carbonique. On peut aussi dans les compartiments d'une caisse en bois chauffée par le fond avec de la vapeur à environ 35° placer le plomb finement granulé et humecté avec 1 ou 1-5 p. 100 de vinaigre; dans la boîte, on fait arriver un courant d'acide carbonique et une quantité de vapeur suffisante pour maintenir bien humides le plomb et l'atmosphère intérieure. Au bout de 10 à 14 jours, la transformation est complète. La céruse brute est lavée, léviguée comme à l'ordinaire, séparée du liquide à l'aide d'un filtre-pressé et enfin desséchée.

Dans la *méthode anglaise* le plomb est fondu dans une chaudière, de laquelle il s'écoule sur la sole d'un grand four à réverbère, qui reçoit continuellement de l'air d'une soufflerie. Le plomb est ainsi transformé en litharge extrêmement divisée, celle-ci est humectée avec 1 p. 100 de son poids d'acétate neutre de plomb en solution dans l'eau et ensuite introduite dans des auges horizontales qui sont fermées supérieurement et communiquent entre elles. Maintenant, on fait passer à travers la litharge un courant d'acide carbonique, que l'on produit en brûlant du coke dans un four à réverbère. Des rables, qui sont mus par une machine à vapeur, agitent continuellement l'oxyde, ce qui favorise sa combinaison avec l'acide carbonique.

[Le procédé imaginé par MATTHEWS est analogue et, depuis quelque temps, il est de plus en plus employé en Angleterre à la place du procédé hollandais, autrefois exclusivement suivi. La litharge produite par oxydation du plomb dans des fours de coupellation est introduite dans un digesteur cylindrique à mouvement rotatif, où elle est mise en contact avec une solution d'oxyde de plomb dans la glycérine et l'acide acétique. La liqueur obtenue est alors dirigée dans un réservoir, d'où une pompe la refoule dans un filtre-pressé, qui la déverse dans une série de petites cuves. Elle passe ensuite dans de grands bacs en bois où elle est traitée par un courant d'acide carbonique pur, qui détermine la précipitation de carbonate basique de plomb à l'état de poudre fine. Lorsque la réaction atteint un certain degré, on interrompt le courant gazeux, puis on soumet le précipité à l'action d'un filtre-pressé qui retient la céruse et celle-ci est lavée dans le filtre même. Le liquide filtré retourne dans les digesteurs pour servir à peu près indéfiniment à la dissolution de la litharge. De temps en temps on l'enrichit par de nouvelles additions d'acide acétique et de glycérine. La céruse lavée est retirée du filtre-pressé et desséchée avec soin pendant trois jours dans une grande étuve en cuivre. L'emploi de la glycérine, ajoutée à la liqueur acétique dans la proportion de 7 à 7,5 p. 100, a pour effet de retarder la précipitation par l'acide carbonique et de donner naissance à une céruse bien blanche et de composition constante. Le produit obtenu par ce procédé est d'un blanc pur : au microscope, il paraît formé de flocons plats opaques et son pouvoir couvrant est supérieur à celui de la céruse hollandaise.]

La *méthode française* ou *méthode de Clichy* a été imaginée par THÉNARD et ROARD.

Elle consiste à dissoudre de la litharge dans l'acide acétique, afin de produire une solution d'acétate basique de plomb (extrait de Saturne, $\text{Pb}[\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2]^2 \cdot 2\text{Pb}[\text{OH}]^2$). En dirigeant à travers cette solution un courant de gaz acide carbonique, deux molécules d'oxyde de plomb sont précipitées sous forme de céruse, tandis que de l'acétate neutre de plomb reste en dissolution. En faisant digérer de nouveau la solution qui reste avec de la litharge, il se forme de nouveau de l'acétate basique de plomb, duquel on précipite encore par l'acide carbonique deux molécules d'oxyde de plomb sous forme de céruse.

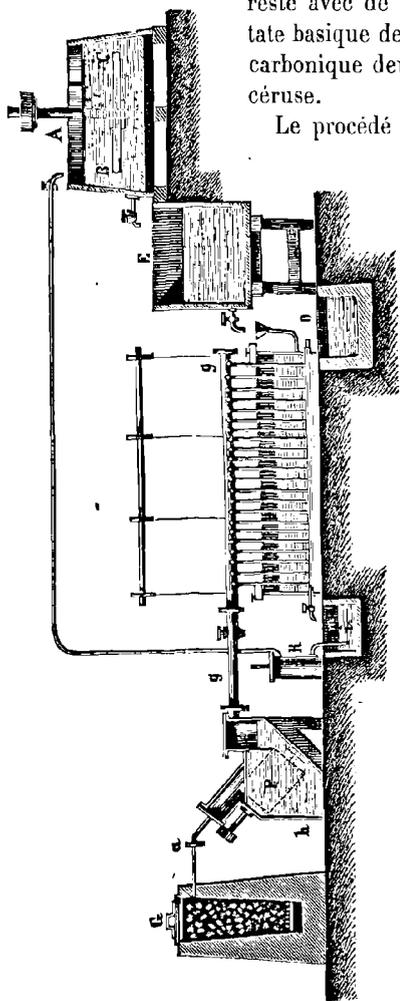


Fig. 572. — Appareil pour la fabrication de la céruse, d'après la méthode française.

Le procédé est appliqué de la manière suivante : dans la cuve A, munie d'un agitateur BC (fig. 572), on opère la dissolution de la litharge dans l'acide acétique; de cette cuve, la solution de l'acétate basique de plomb s'écoule dans un réservoir E en cuivre étamé, dans lequel le plomb métallique, le cuivre et les autres substances insolubles se déposent. Du réservoir E, le liquide clair coule dans le récipient où doit s'effectuer la décomposition, et qui est muni d'un couvercle à travers lequel passent 800 tubes plongeant de 32 cm. environ dans le liquide. Ces tubes communiquent tous entre eux par un gros tube commun gg, qui est adapté au laveur P. Dans ce dernier, se rassemble et se purifie l'acide carbonique amené par le tube a, et produit dans un petit four à chaux G. Au bout de douze à quatorze heures, la décomposition est terminée. On fait écouler dans le réservoir i la solution claire d'acétate neutre de plomb qui surnage le blanc de plomb et le dépôt dans l'autre réservoir O. Au moyen d'une pompe R, on remonte la solution d'acétate neutre de plomb dans la cuve A, et l'on recommence une nouvelle opération. La céruse qui se trouve dans le

réservoir O est lavée plusieurs fois avec de l'eau, et la première eau de lavage est réunie au liquide de la cuve A. La céruse lavée est ensuite empotée, séchée, etc. On emploie aussi dans la fabrication de la céruse l'acide carbonique résultant de la fermentation des moûts de bière et d'alcool (voy. *Acide carbonique*, p. 926), ou bien comme à Brohl, par exemple, on utilise dans le même but le gaz acide carbonique qui se dégage de la terre.

La céruse préparée par les procédés hollandais et allemand est plus opaque et, à

poids égaux, peut couvrir de plus grandes surfaces que la céruse obtenue par la méthode de Clichy, tandis que cette dernière se combine plus intimement à l'huile et donne des peintures d'un blanc plus vif et plus frais. En opérant à une température plus élevée et employant des dissolutions plus concentrées on peut, suivant DUMAS, obtenir par le procédé français une céruse offrant des qualités couvrantes presque égales à celles du blanc de plomb hollandais. OZOUF, en se servant d'acide carbonique *pur* et apportant quelques modifications au procédé de Clichy, est parvenu à obtenir un produit semblable à la céruse hollandaise.

D'après SANDERSON (1898), on fait passer l'acide carbonique à travers l'acétate basique de plomb, jusqu'à ce qu'on obtienne un précipité de carbonate basique de plomb. Après dépôt de ce dernier, on décante la solution limpide d'acétate normal et l'on introduit dans le réservoir une nouvelle charge d'acétate basique de plomb. La nouvelle charge est mélangée par un brassage énergique avec le précipité déjà obtenu et ensuite le tout est encore traité de la même manière par l'acide carbonique.

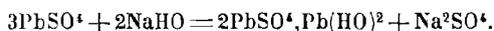
Suivant KUBEL, une solution modérément concentrée d'acétate de magnésium a la propriété de transformer très rapidement l'oxyde de plomb en hydrate de plomb, et de le dissoudre en majeure partie, de sorte que la solution offre une réaction alcaline. De la solution, le plomb est précipité par l'acide carbonique à l'état de céruse, et il reste une solution d'acétate de magnésium presque exempte de plomb, qui peut être employée de nouveau pour dissoudre de l'oxyde de plomb. La céruse ainsi préparée serait au moins égale en qualité à celle obtenue par le procédé français; elle ne serait pas cristalline, elle serait facile à broyer et couvrirait très bien.

Pour *préparer le blanc de plomb*, LÖWE (1888) dissout 50 parties d'acétate neutre de plomb ou 43,6 p. d'azotate neutre de plomb dans 250 à 300 p. d'eau et il ajoute peu à peu en agitant 28 parties de bicarbonate de sodium solide, ou bien une dissolution de carbonate sodique anhydre dans 8 p. d'eau et il ajoute ensuite 9 à 10 parties de bicarbonate de sodium; cela fait, il laisse déposer le précipité de carbonate de plomb, il décante le liquide surnageant, il délaye le précipité avec à peu près autant d'eau, il laisse de nouveau déposer et il décante aussi le deuxième liquide. — On dissout 25 parties d'acétate neutre de plomb dans 125 à 150 p. d'eau et on ajoute à la dissolution 15 p. de bonne litharge en poudre fine. On abandonne ensuite le tout pendant 8 à 10 heures à la température ordinaire en secouant de temps en temps le vase, puis on place ce dernier dans un lieu chaud, où on le laisse quelques instants jusqu'à ce que toute la litharge soit dissoute, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il ne reste au fond du vase qu'un faible résidu blanc. On décante le liquide avec précaution pour le séparer du dépôt et on l'ajoute en agitant au proto-carbonate de plomb. Après avoir mélangé avec soin, on laisse le *blanc de plomb* ainsi formé se déposer; au bout de quelque temps, on décante le liquide clair, on passe le *blanc de plomb* dans une presse, on recueille le liquide qui s'écoule et on le réunit à la portion décantée. Ces deux liquides réunis renferment l'acétate neutre de plomb régénéré, et, mélangés avec 15 parties de litharge, ils servent pour transformer de nouvelles quantités de monocarbonate de plomb en céruse.

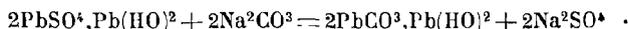
ARTHUR (1895) propose de précipiter par l'acide carbonique une solution d'oxyde de plomb dans du tartrate de soude alcalin.

D'après BRONNER, si l'on chauffe 3 mol. de *sulfate de plomb* fraîchement précipité

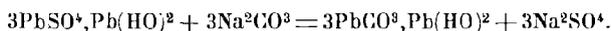
avec 2 mol. de soude caustique, il se forme le sulfate basique $2\text{PbSO}_4, \text{Pb}(\text{HO})^2$, suivant l'équation :



Ce sulfate chauffé avec une solution de carbonate de sodium se transforme facilement en blanc de plomb :



ou



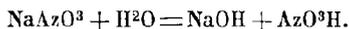
Le sulfate de plomb qui, dans les *fabriques d'indiennes*, se forme comme produit secondaire de la préparation du mordant rouge est transformé d'après ce procédé en céruse vendable.

ZEITLER (1892) traite le sulfate de plomb par le carbonate de sodium et le carbonate de plomb obtenu, PbCO_3 , par une lessive de soude, afin de former $\text{PbCO}_3, \text{Pb}(\text{OH})^2$.

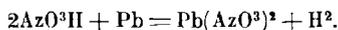
Préparation du blanc de plomb par électrolyse. — TIBBITS (1889) prépare un bain électrolytique en dissolvant 225 gr. d'azotate de sodium et 225 gr. d'azotate d'ammonium dans 4,5 litres d'eau et saturant la solution ainsi obtenue par l'acide carbonique. Ce liquide est versé dans de grands bacs en bois ayant environ 40 cm. de largeur, 50 cm. de longueur et 60 à 75 cm. de profondeur; sur ces bacs sont placées transversalement des tiges métalliques, auxquelles sont suspendues des plaques de plomb de 2 à 3 cm. d'épaisseur. Ces plaques sont mises en communication alternativement avec le pôle positif et le pôle négatif d'une forte dynamo. Pendant que le courant électrique agit sur elles, on introduit par le fond du bac un courant d'acide carbonique, afin de précipiter l'hydrate de plomb aussi rapidement qu'il se forme.

STEVENS (1893) propose de décomposer électrolytiquement une solution d'un sel de plomb en employant une anode de plomb et faisant passer dans le bain un courant d'acide carbonique.

A.-B. BROWN (1893) se sert d'une anode en plomb dans une solution d'azotate de plomb. [Ce procédé a été expérimenté en 1876 à Cambridge dans une usine d'essais, où l'on pouvait produire par jour 2 500 kg. de céruse. Il comprend les opérations suivantes : 1° On décompose au moyen d'un courant électrique une solution d'azotate de sodium à 10 p. 100 et on obtient séparément de l'hydrate de soude et de l'acide azotique :



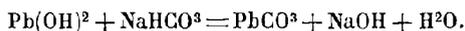
2° On fait agir l'acide azotique sur du plomb suspendu à l'électrode positive, où s'accumule l'acide, afin de transformer le métal en azotate :



3° On précipite ensuite l'oxyde de plomb de l'azotate de plomb par la soude provenant de la première opération :



4° Enfin, on combine l'hydrate d'oxyde de plomb précipité avec l'acide carbonique en l'ajoutant à une solution de bicarbonate de sodium :



La céruse ainsi obtenue reviendrait à meilleur marché que la céruse hollandaise et elle offrirait des qualités égales et même supérieures à cette dernière.]

Pour préparer par électrolyse du blanc de plomb et des combinaisons insolubles analogues, Luckow (1897) emploie comme électrolytes des solutions de sels à l'état de dissociation électrolytique ou hydrolytique, ou hydrolytique et électrolytique. Ces sels sont mélangés de façon qu'il y ait en général dans le mélange environ 80 p. 100 de sels d'acides, qui puissent former avec le métal des anodes une combinaison facilement soluble et 20 p. 100 environ de sels d'acides qui puissent former avec le métal des anodes un composé difficilement soluble; on emploie, comme électrolyte, par exemple, pour le blanc de plomb la solution aqueuse à 15 p. 100 d'un mélange de 80 parties de chlorate de sodium et 20 parties de carbonate de sodium. L'anode est formée de plomb mou, la cathode de plomb aigre. L'électrolyte est légèrement alcalin. La tension du courant est de 2 volts, son intensité de 50 ampères et sa densité de 0,5 ampère par décimètre carré. Pendant l'électrolyse, l'électrolyte est maintenu légèrement alcalin et de l'eau et de l'acide carbonique sont introduits dans le bain avec précaution.

L'ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIEGESELLSCHAFT (1898) a modifié le procédé. Elle n'emploie que l'un des deux sels à l'état très dilué, tandis que l'autre est concentré, et cela afin d'obtenir une meilleure conductibilité; la consommation d'énergie est ainsi diminuée. Pour préparer du blanc de plomb, un vase contient, par exemple, une solution de 7 p. 100 de chlorate de sodium et de 0,011 p. 100 de carbonate de sodium. 10 anodes et 11 cathodes avec une surface de 20×30 cm. environ sont suspendues dans le bain à une distance de 1,5 cm. les unes des autres. Pendant l'électrolyse, de l'acide carbonique est insufflé dans le liquide au moyen d'un injecteur en matière isolante, et la circulation continue du liquide d'une part et le renouvellement ininterrompu du sel à précipiter sont ainsi assurés. Avec une densité de courant de 0,5 ampère par décimètre carré d'anode, la tension est 1,25-1,30 volt, la température étant à 15-17°.

Pour que l'on puisse employer aussi le procédé avec des matières brutes et des déchets, les électrodes doivent, d'après Luckow (1899), être formées de conducteurs de la première classe, c'est-à-dire de corps doués d'une conductibilité métallique. Les électrodes reçoivent la forme de plaques et la circulation de l'électrolyte (mouvement des ions) doit être favorisée autant que possible. Ainsi, par exemple, des réseaux en fils métalliques de forme rectangulaire, avec des mailles aussi étroites que possible, sont armés à des distances de 1 cm. au plus de fils métalliques longs de 5 cm. environ et à extrémités un peu pointues, ces fils traversant perpendiculairement les réseaux dans leur milieu et y étant soudés. Les oxydes, sels, métaux et minerais qui doivent être employés comme matières premières sont préalablement réduits en poudre, en grenailles, etc., puis délayés en une bouillie épaisse avec l'électrolyte convenablement choisi, et dans cet état appliqués par compression sur l'armature des électrodes. Afin d'empêcher les masses pâteuses de tomber et d'assurer un contact intime de ces dernières avec leurs supports, les électrodes ainsi chargées sont entourées, comme le montre la figure 573, d'un sac *d*, en matière perméable aux liquides, poreuse et non métallique (toile filtrante), que l'on a soin de tendre aussi fortement que possible.

Pour préparer du blanc de plomb, on emploie comme électrolyte une solution

aqueuse à 1,5-2 p. 100 d'un mélange salin contenant 2/3 de chlorate de sodium et 1/3 de carbonate de sodium ; l'électrolyte doit être légèrement alcalin. Les armatures des anodes sont en plomb aigre platiné, celles des cathodes en plomb mou ou aigre. Les anodes sont chargées de poussière de plomb ou de litharge, les cathodes de plomb carbonaté. Si pendant l'électrolyse la charge des cathodes ne fournissait pas les quantités nécessaires d'acide carbonique, il faudrait amener un courant de ce gaz dans l'électrolyte.

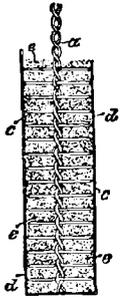


Fig. 573. — Électrode de Luc-kow.

Pour obtenir du *chromate de plomb* basique (orange de chrome) et du plomb, on se sert comme électrolyte de la solution aqueuse à 1,5-2 p. 100 d'un mélange salin, formé de 2/3 de chlorate de sodium et de 1/3 de chromate de sodium. L'électrolyte est rendu légèrement alcalin par une addition d'hydrate de sodium. Les armatures des anodes sont en plomb aigre platiné, celles des cathodes en plomb mou ou aigre. La charge des anodes se compose de poussière de plomb ou de litharge, celle des cathodes de plomb chromaté ou phénicite. Si, pendant l'électrolyse, la charge des cathodes ne fournissait pas l'acide chromique nécessaire, il faudrait en ajouter dans l'électrolyte.

Propriétés de la céruse. — La céruse, à l'état pur, est d'un blanc éblouissant, sans odeur ni saveur. Elle est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides avec effervescence. Les plaques de plomb traitées dans des pots par la méthode hollandaise fournissant la *céruse* feuilletée, qui est livrée au commerce sous forme de lamelles minces. Les plaques de plomb avec lesquelles les pots étaient couverts sont transformées en une croûte épaisse qui donne la céruse ordinaire. Le *blanc de Krems* est de la céruse pure moulée en tablettes avec de l'eau de gomme. Le *blanc de perle* est mélangé avec un peu de bleu de Berlin ou d'indigo ou des couleurs de goudron bleues. MULDER, GRÜNEBERG, etc., ont trouvé que la céruse du commerce contient 2 molécules de carbonate de plomb et 1 molécule d'hydrate d'oxyde de plomb, $2(\text{PbCO}_2) + \text{PbO}(\text{OH})^2$, avec 86,3 pour 100 d'oxyde de plomb, et 11,40 p. 100 d'acide carbonique. Des céruses de différentes provenances contenaient, pour 100 parties :

	1	2	3	4	5	6	7	8
Oxyde de plomb....	83,83	86,01	86,40	86,35	84,32	86,72	86,5	86,51
Acide carbonique...	15,16	11,98	11,50	11,44	14,32	11,28	11,3	11,26
Eau.....	1,01	2,01	2,10	2,21	1,36	2,00	2,2	2,23

1. Blanc de Krems.
2. Céruse précipitée de Magdebourg.
3. Céruse du Hartz.
4. Blanc de Krems.
5. Carbonate de plomb préparé par HOCHSTETTER lui-même en imitant la méthode hollandaise.
6. Céruse d'Offenbach.
7. Céruse de Klagenfurt.
8. Céruse anglaise préparée par la méthode hollandaise.

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

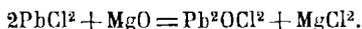
On mélange fréquemment la céruse avec du sulfate de baryum et du sulfate de plomb, avec de la withérite (carbonate de baryum), de la craie, du plâtre ou de l'argile. On trouve dans le commerce des mélanges de céruse et de sulfate de baryum, qui sont vendus sous les noms suivants : 1° *blanc de Venise*, mélange de parties égales de céruse et de sulfate de baryum ; 2° *blanc de Hambourg*, mélange de 1 p. de céruse et de 2 p. de sulfate de baryum ; 3° *blanc de Hollande*, mélange de 1 p. de céruse et de 3 p. de sulfate de baryum.

Usages de la céruse. — La céruse est employée comme couleur dans la peinture à l'huile, et pour la préparation du mastic, du vernis à l'huile de lin et du minium. Elle a l'inconvénient d'être très facilement attaquée par l'hydrogène sulfuré.

[La France produit annuellement 16 000 à 17 000 tonnes de céruse ; le district de la Tyne en Angleterre en produit autant et l'Italie 3500 tonnes ; aux États-Unis, le tiers du plomb métallique extrait est employé à la préparation de la céruse, dont la production s'est élevée, en 1898, à 87 270 tonnes.]

Sulfate de plomb. — Le sulfate de plomb, $PbSO_4$, qui se forme dans la préparation de l'acétate d'aluminium avec l'alun et l'acétate de plomb, est un produit secondaire sans valeur, qui, ne couvrant pas suffisamment, ne peut pas être employé à la place de la céruse. Il pourrait peut-être être employé dans le procédé de BRONNER (voy. p. 891) ou pour la préparation du jaune de chrome. On prépare directement avec des minerais du sulfate de plomb comme succédané de la céruse.

Chlorure de plomb basique, céruse de Pattinson. — Le chlorure de plomb basique, recommandé par PATTINSON comme succédané de la céruse, se prépare en mélangeant une solution bouillante de chlorure de plomb avec un égal volume d'eau de chaux saturée. Il se forme un précipité blanc, $PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$, qui est séparé, lavé et desséché. GANELIN (1898) traite le chlorure de plomb par la magnésie :



Jaune de Cassel et jaune de Turner. — Si l'on fond 1 p. de sel ammoniac avec 10 p. d'oxyde de plomb, on obtient une masse jaune, cristalline, lamelleuse qui, finement broyée et lévignée, constitue le *jaune de Cassel*. Sa composition doit être représentée par la formule $PbCl_2 \cdot 7PbO$. Si l'on traite l'oxyde de plomb par une solution de sel marin, il se sépare de l'*oxychlorure de plomb blanc*, $PbCl_2 \cdot 5PbO$, qui, après fusion, constitue le jaune de *Turner*. Ces deux couleurs n'ont plus actuellement aucune importance.

COMBINAISONS DE CHROME ¹

[Comme on est obligé de passer par le bichromate de sodium pour obtenir le bichromate de potassium, qui est le chromate alcalin le plus important, nous allons tout d'abord décrire la méthode de préparation actuellement employée pour la préparation du sel de sodium.]

1. [Le *fer chromé* ou *chromite*, qui constitue la matière première de la préparation des combinaisons du chrome, se compose essentiellement de protoxyde de fer et d'oxyde de chrome, FeO, Cr_2O_3 ou Cr^2FeO^4 ; sa teneur en oxyde de chrome varie le plus souvent entre 53 et 54 p. 100. On le rencontre aux États-Unis (Pennsylvanie, Maryland, Californie), à Terre-Neuve, au Canada, en Asie Mineure, en Macédoine, en Norvège, en Autriche, en Russie (Oural et Caucase), en Australie (Nouvelle-Galles du Sud), etc.]

Bichromate de sodium ¹. — Pour préparer le *bichromate de sodium*, $\text{N}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$, on grille au contact de l'air du fer chromé finement moulu et additionné de carbonate de sodium et généralement aussi de chaux :



L'addition de chaux caustique est indispensable en grand, parce qu'elle empêche la soude de former une masse compacte lors du grillage à la haute température à laquelle ce dernier doit être effectué, et en outre elle communique à la masse une certaine porosité, sans laquelle le contact de l'air avec les différentes particules du mélange ne pourrait être complet. On emploie, par exemple, pour 4,5 parties de minerai, 7 p. de chaux vive et 2,25 p. de carbonate alcalin ou 6 p. de minerai, 3 p. de craie et 3 p. de soude calcinée, ou bien encore 9 p. de minerai de chrome, 3 p. de craie et 3 p. de soude. Les mélanges, avec une teneur en chaux élevée et une teneur en soude faible, se montrent en général les plus favorables et la désagrégation du fer chromé est presque complète, même lorsqu'il y a beaucoup moins de soude que ce qui correspond à l'équation précédente, parce que, comme l'a déjà signalé ATCHERLEY, il se forme dans ce cas une quantité correspondante de chromate de calcium.

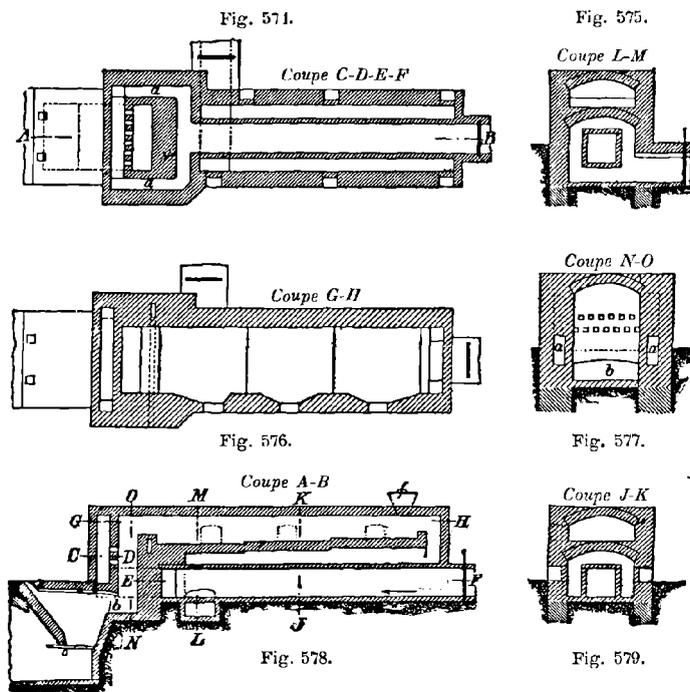
Le *grillage* est pratiqué dans des fours à réverbère de différentes formes, construits en matériaux réfractaires. Les figures 574 à 579 représentent, d'après HÄUSSERMANN, un dispositif tout à fait convenable. C'est un four de BICHEROUX modifié, dans lequel les gaz venant du générateur se mélangent dans une chambre de combustion établie au-dessus de ce dernier avec l'air secondaire réchauffé, affluant par deux séries de fentes horizontales, et brûlent dans le laboratoire adjacent, qu'ils traversent d'avant en arrière, en abandonnant la majeure partie de leur chaleur à la matière étendue sur la sole en une couche de 10 cm. d'épaisseur. A l'extrémité postérieure du laboratoire, les gaz, par une ouverture ménagée dans la sole, passent dans un canal qui se trouve au-dessous de celle-ci et, parcourant ce dernier d'arrière en avant, ils se rendent dans la cheminée. Pendant ce trajet, ils touchent les parois latérales ainsi que la paroi supérieure du récupérateur de chaleur construit dans l'axe longitudinal du four et ils chauffent l'air secondaire qui le traverse, avant son entrée dans la chambre de combustion, à une température de 300-400°. Avec une consommation de 4500 kg. de bonne houille, on peut dans l'espace de vingt-quatre heures passer environ 2500 kg. de minerai.

Pour *charger le four*, on étend d'abord sur la terrasse qui se trouve immédiatement au-dessous de la trémie de chargement un tiers de l'opération du jour; au bout de huit heures, on fait passer cette portion sur l'étage moyen et, après huit autres heures, on l'amène sur la sole qui touche immédiatement le pont de chauffe, pendant que les deux autres portions sont passées de la même manière. Dans le point où les gaz passent dans le canal inférieur, la température doit atteindre à peu près celle de la fusion de l'aluminium, tandis que, immédiatement derrière le pont de chauffe, elle

1. La préparation des chromates alcalins a été entreprise au commencement de l'année 1880 à peu près en même temps par les deux fabricants allemands RÖMER et NEUBAUS, bien avant que l'on eut commencé en Allemagne à régénérer l'oxyde de chrome provenant de la fabrication de l'alizarine. En 1883 la SILESIA, à Saarau, et, en 1888, la FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES DE GRUESHEIM se mirent également à préparer des chromates.

ne doit pas être beaucoup au-dessous du point de fusion de l'or. Dans ces conditions, le processus d'oxydation marche assez vivement, même en présence d'un faible excès d'oxygène dans les gaz du foyer, et en travaillant avec soin on parvient assez facilement à obtenir un produit ne contenant pas plus de 1 p. 100 de minerai non attaqué.

Afin de séparer les chromates du sesquioxyde de fer formé en même temps, on lessive d'abord la masse grillée avec une solution aqueuse de carbonate sodique.

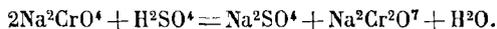


Fabrication du bichromate de sodium; four de grillage.

Comme la réaction entre le chromate de calcium et le carbonate de sodium n'est rapide et complète qu'en présence d'un excès d'alcali et à une température supérieure à 100° , on ajoute à la masse, après l'avoir arrosée avec le double de son poids d'eau (ou des eaux de lavage), environ 3 p. 100 de carbonate sodique en plus de la quantité nécessaire pour la formation du sel de sodium, et l'on chauffe ensuite le tout pendant deux ou trois heures à $120-130^{\circ}$. L'opération est pratiquée dans des vases en fer verticaux ou horizontaux, qui sont munis d'ouvertures pour le chargement et le déchargement, ainsi que d'un puissant agitateur. Le chauffage a lieu par injection de vapeur directe, à l'aide de laquelle, une fois l'opération terminée, on refoule la masse pâteuse dans un filtre-pressé, afin de séparer la solution du chromate d'avec le résidu.

La solution s'écoulant du filtre-pressé contient, outre du chromate neutre, de l'hydrate de sodium libre; elle est d'abord concentrée dans des chaudières en fer jusqu'au poids spécifique de 1,5 environ. Dans cet état, le liquide encore chaud,

duquel se serait séparée par le refroidissement la combinaison cristalline $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, est traité pour bichromate, et dans ce but soumis à l'acidification. L'acidification consiste à ajouter à la solution concentrée de l'acide sulfurique à 80 p. 100 environ H_2SO_4 , en quantité suffisante pour neutraliser l'hydrate de sodium, ainsi que pour transformer le chromate neutre en bichromate :

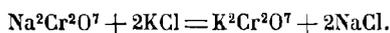


Dans ces conditions, la majeure partie du sulfate se sépare à l'état anhydre sous la forme d'un précipité difficilement soluble, tandis que le bichromate reste en dissolution. Le mélange de la solution avec l'acide sulfurique est effectué dans des vases en fer avec enveloppe de vapeur et revêtus de plomb intérieurement. Avant d'ajouter l'acide, qui doit être exempt de corps réducteurs, comme l'acide arsénieux, les oxydes de l'azote, etc., si l'on ne veut pas perdre d'acide chromique, on chauffe la solution, afin de s'opposer à la séparation de chromate neutre difficilement décomposable à l'état solide. En agitant continuellement, on verse ensuite de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que dans un échantillon prélevé sur la masse on puisse reconnaître la présence d'acide chromique libre, en se servant pour cet essai du papier d'amidon ioduré. L'excès d'acide doit être exactement neutralisé au moyen d'une solution alcaline, parce que en présence d'acide chromique libre, la concentration subséquente du liquide dans le fer ne pourrait pas avoir lieu sans inconvénient. Après la décantation de la solution de bichromate refroidie à 50° environ, le sulfate resté dans le vase à acidification est séparé par turbinage et ensuite débarrassé du liquide encore adhérent par recristallisation, etc.

Pour évaporer le liquide s'écoulant de la turbine, on emploie une chaudière en fonte chauffée à feu nu, semblable à celles dont on se sert pour la concentration des lessives de soude caustique. Il se sépare d'abord des quantités encore assez grandes de sulfate, que l'on recueille et que l'on traite avec le sel précipité directement. L'ébullition continuant, une partie du bichromate est réduite par le fer; par suite de cela, le sulfate qui se précipite ultérieurement contient une certaine quantité (plusieurs unités pour cent) de combinaisons insolubles. Dès qu'il a atteint le poids spécifique de 1,7, le liquide, qui renferme maintenant par litre 1 650 gr. environ de bichromate de sodium, est filtré bouillant et abandonné à cristallisation. Suivant que l'on agite, lorsqu'il est froid, le liquide filtré ou qu'on le laisse refroidir lentement dans de grands bacs tout à fait pleins et sans le secouer, on obtient le bichromate sous forme de fines aiguilles rouge orangé ou à l'état de gros cristaux analogues au sel de potassium, qui après essorage et dessiccation contiennent à 40-50° 2 molécules d'eau de cristallisation. La teneur du bon produit commercial en $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ oscille entre 98 et 99 p. 100; le reste se compose surtout de sulfate de sodium, avec des traces de sesquioxyde de fer et d'alumine. — Au contact de l'air, le sel absorbe de l'eau et son titre est ainsi modifié, de même que par dessiccation, tandis que, comme on le sait, le sel de potassium se distingue par son inaltérabilité à l'air. Mais cet inconvénient est compensé par le prix moins élevé et la plus facile solubilité dans l'eau du sel sodique, et il n'est pas douteux que ce dernier finisse par supplanter presque complètement le bichromate de potassium.

Le rendement en *bichromate de sodium* fourni par le fer chromé mis en œuvre ne s'élève, même avec un travail soigné, qu'à 90 p. 100 environ du rendement théorique.

Bichromate de potassium. — On obtient le *bichromate de potassium* en faisant agir le chlorure de potassium sur le bichromate de sodium en solutions aqueuses.



La séparation des produits formés est basée sur la différence de leur solubilité. La concentration des solutions, qui doivent être mélangées bouillantes, doit être choisie de façon que le sel de potassium difficilement soluble se précipite aussi complètement que possible par le refroidissement, et que la majeure partie du chlorure de sodium reste en dissolution. Des solutions contenant par litre, d'une part 1 500 gr. de $\text{Na}^2\text{Cr}^2\text{O}^7 + 2\text{H}^2\text{O}$ et d'autre part 300 gr. de KCl se sont montrées tout à fait convenables, et la meilleure manière de procéder consiste à faire couler, en agitant continuellement, la solution de chlorure de potassium dans la solution de chromate contenue dans un vase en fer; la transformation, c'est-à-dire la séparation du bichromate sous forme d'un précipité cristallin, se fait alors aussitôt après le mélange des deux solutions. Le sel brut est essoré et recristallisé, afin d'éliminer le chlorure de sodium adhérent. Pour obtenir les gros cristaux que l'on connaît, on prépare des dissolutions avec 570 gr. environ de $\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$ par litre et après élimination des impuretés par filtration ou décantation, on laisse refroidir dans des bacs bien enveloppés. L'eau-mère séparée des cristaux est employée pour la dissolution de nouvelles quantités de sel brut, tandis qu'on concentre le liquide provenant de la préparation du sel brut; ce liquide contient pour 100 p. de chlorure de sodium 22 à 24 p. environ de bichromate. À chaud, il se sépare d'abord du sel marin contenant du chromate, et en laissant refroidir la solution concentrée jusqu'au poids spécifique de 1,38, il cristallise du bichromate de potassium. Les deux produits sont purifiés par lixiviation ou redissolution et ce qui reste de chromate dans les lessives finales est séparé sous forme d'hydroxyde de chrome au moyen de substances réductrices.

Les dernières portions de chromate, dont la séparation des différentes eaux-mères n'est plus rénumératrice, sont fréquemment utilisées de la manière suivante : on mélange ces liquides avec un réducteur alcalin, comme le sulfhydrate de sodium, etc., et on isole le précipité à l'aide de filtres-presses. La pâte qui reste après le lavage, laquelle contient 20 p. 100 environ d'oxyde de chrome, est délayée dans de l'eau et ensuite mélangée avec une quantité de bouillie de chaux suffisante pour que la proportion de Cr^2O^3 par rapport à CaO corresponde à peu près à 1 : 1,5. La masse comprimée et transformée en gâteaux est, après dessiccation, chauffée au rouge pas trop intense, jusqu'à ce qu'elle offre une coloration jaune uniforme et qu'un échantillon dissous dans un acide étendu offre une teneur en CrO^3 de 36 p. 100 environ, après quoi la masse est retirée du four, et lessivée avec une solution de carbonate de soude.

Les USINES SOLVAY (1895) recommandent la désagrégation avec le ferrite de sodium : $\text{Na}^2\text{Fe}^2\text{O}^4$. Si l'on grille un mélange de fer chromé (ferrochromite), de carbonate de soude (ou de potasse) et de sesquioxyde de fer, celui-ci entre d'abord en réaction avec la soude en donnant naissance à du ferrite de sodium; après quoi ce dernier, par suite de sa forte alcalinité, agit sur le *ferrochromite*, qu'il dédouble en se décomposant lui-même, de sorte qu'il se forme du *chromite de sodium*, avec mise en liberté de l'oxyde du ferrite de sodium, ainsi que de l'oxydure de fer du ferrochromite. Le chromite de sodium, de même que l'oxydure de fer s'oxydent au

contact de l'oxygène de l'air en donnant naissance à du chromate de sodium et à du sesquioxyde de fer. La lixiviation de la masse grillée laisse un résidu, qui se compose surtout d'hydrate de sesquioxyde de fer et de sesquioxyde de fer avec le reste du minerai non décomposé, et il peut être retourné dans le travail.

Pour transformer en chromate l'oxyde de chrome contenu dans les résidus des fabriques de couleurs de goudron, on le chauffe avec de la chaux dans un four rotatif (dit revolver), ou dans des fours dont la sole est maintenue au rouge faible. L'oxygène atmosphérique pénétrant par plusieurs ouvertures latérales est facilement absorbé.

Pour régénérer par électrolyse l'oxyde de chrome en le transformant en acide chromique, on peut, suivant l'indication des FABRIQUES DE COULEURS DE HÖCHST (1899), dissoudre 100 gr. d'oxyde de chrome dans 350 gr. d'acide sulfurique (H^2SO^4) et ajouter une quantité d'eau suffisante pour faire 1 litre avec cette solution; on remplit avec cette solution le compartiment des anodes, ainsi que celui des cathodes d'un vase revêtu intérieurement de plomb et muni d'un diaphragme. On emploie comme électrodes des plaques de plomb. Par l'action du courant, il se forme dans le compartiment des anodes de l'acide chromique, tandis que de l'hydrogène se dégage aux cathodes. En outre, la concentration de l'acide sulfurique change des deux côtés, elle augmente du côté des anodes et diminue du côté des cathodes. La solution oxydée dans le compartiment des anodes peut rentrer immédiatement dans la fabrication, où l'acide régénéré repasse à l'état d'oxyde de chrome et est ensuite retourné dans le compartiment des cathodes, tandis que la première solution cathodique devient maintenant solution anodique. Dans la deuxième opération, le liquide cathodique est au début plus riche en acide sulfurique que la liqueur anodique, mais, lorsqu'on fait passer le courant, l'excès du premier est transporté dans la seconde. Avec une densité de courant de plus de 300 ampères par m^2 , la tension s'élève à peine à 3,5 volts, à 50° environ.

Dans l'oxydation en solution alcaline, on arrive à la meilleure utilisation du courant, suivant REGELSBERGER (1899), en maintenant toujours dans la solution presque saturée d'un chlorure alcalin une quantité d'oxyde de chrome équivalente au courant employé dans l'unité du temps; en même temps, il faut naturellement avoir soin de répartir convenablement l'oxyde de chrome. L'acide chromique produit est combiné à l'état de bichromate et, sous cette forme, on peut le laisser s'accumuler en assez grande quantité dans la dissolution, sans que l'on ait à craindre dans le rendement du courant une trop forte diminution, bien que cependant celle-ci soit assez sensible. En employant comme électrolyte auxiliaire du chlorure de potassium, il se sépare, par cristallisation de la solution bouillante, lorsqu'il s'en est accumulé une quantité suffisante, du bichromate de potassium dans un état de pureté parfaite, tandis que les solutions de bichromate de sodium doivent auparavant être dépolluées par ébullition de la majeure partie du chlorure de sodium qu'elles renferment.

Dans ce cas, un diaphragme n'est pas nécessaire. Mais il semble qu'il serait plus avantageux d'opérer l'oxydation en solution acide avec un diaphragme convenable.

Usage des chromates alcalins. — Les chromates alcalins sont employés pour la préparation du chromate de plomb et de couleurs minérales analogues; on s'en sert aussi dans la teinture et l'impression des tissus, pour le blanchiment de l'huile de palme et des graisses analogues. De grandes quantités de chromate de potassium

sont employées pour la fabrication du violet et du vert d'aniline, ainsi que de l'alizarine avec l'anthracène. Un mélange de bichromate de potassium et de gélatine, exposé à l'action de la lumière, est modifié de telle sorte que les parties qui ont reçu l'impression lumineuse sont devenues insolubles dans l'eau; on se sert de cette propriété en photographie.

Chromates de plomb. — On emploie pour préparer des chromates de plomb : l'acétate de plomb neutre, l'azotate de plomb, le chlorure de plomb et, parmi les combinaisons de plomb insolubles, l'oxyde de plomb (litharge), le blanc de plomb, le sulfate de plomb. On obtient les meilleurs jaunes de chrome avec l'acétate de plomb; aucun autre sel de plomb ne permet d'obtenir une aussi grande variété de tons et des produits avec des qualités physiques aussi différentes; à ces avantages s'ajoute en outre celui de la grande simplicité de fabrication. Malheureusement, le prix de l'acétate neutre de plomb ne permet pas l'emploi exclusif de ce sel, parce que les couleurs préparées avec lui reviennent à un prix relativement très élevé.

Si, d'après WEBER (1891), 100 kg. de litharge coûtent 43 fr. 75, le prix des 100 kg. de l'acide acétique commercial à 30 p. 100 étant de 34 fr. 37 et celui de l'acide azotique à 60 p. 100 s'élevant à 32 fr. 50 les 100 kg., 100 kg. PbO sous la forme convenable pour la fabrication du jaune de chrome reviennent à :

	100 kg. PbO.
Acétate neutre de plomb, produit commercial à 70 fr. les 100 kg.	120 ^{fr} ,00
Acétate neutre de plomb préparé en solution par soi-même....	100 ,00
Azotate de plomb, produit commercial, 63 fr. 50 les 100 kg.....	93 ,75
Azotate de plomb, préparé en solution par soi-même.....	80 ,00
Procédé à l'acétate basique.....	63 ,75
— au chlorure de plomb.....	50 ,00
— au blanc de plomb.....	68 ,75

Comme agitateur, dans la préparation du jaune de chrome, WEBER recommande des appareils à ailettes avec *broyeurs*. Ces derniers (fig. 580 et 581) sont des pièces de bois qui sont fixées dans la paroi de la cuve perpendiculairement aux ailettes de l'agitateur et qui d'un côté, dans deux points au moins, sont consolidées de façon à pouvoir résister à la pression de la masse triturée. Ces pièces de bois s'étendent du bord de la cuve jusqu'à 4 à 6 cm. au-dessus de l'agitateur, de façon que les ailettes de ce dernier puissent passer au-dessous sans danger. L'appareil devient ainsi l'agitateur le plus efficace pour tous les précipités lourds ou légers.

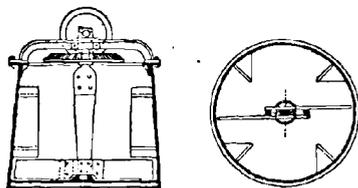
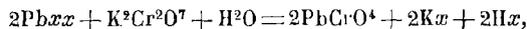
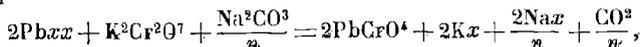


Fig. 580. Fig. 581.
Cuve avec agitateur pour la préparation du jaune de chrome.

Le *chromate de plomb normal*, PbCrO⁴, qui se forme d'après l'équation :



est peu stable. Si le jaune de chrome de la formule PbCrO⁴ est préparé dans le sens de l'équation :



c'est-à-dire si la formation d'acide libre est empêchée complètement ou presque complètement, le jaune a beaucoup moins de tendances à s'altérer. La formule suivante correspondrait à l'équation :

Acétate neutre (5 p. 100 en excès).....	105 parties
Bichromate de potassium.....	38 —
Soude calcinée.....	12 —

Pour préparer des jaunes de chrome clairs, on précipite simultanément des sels de plomb par des solutions contenant un mélange de chromates et de sulfates ou d'acide sulfurique. Plus une pareille solution renferme d'acide sulfurique par rapport au chromate, plus est clair le ton du jaune obtenu. Ces jaunes contiennent donc toujours plus ou moins de sulfate de plomb et on peut produire par précipitation simultanée de ces deux sels des jaunes dont la préparation avec des sels de plomb et des chromates seulement serait impossible.

D'après GÖBEL (1899), on admet généralement que ces jaunes de chrome sont une combinaison de 1 molécule $PbCrO_4$ et 1 mol. $PbSO_4$. Mais cette hypothèse est inexacte, parce que une quantité de $PbSO_4$ beaucoup plus faible que cette théorie l'exige suffit pour empêcher la contraction du chromate de plomb. Au lieu de préparer ce mélange de chromate neutre et de sulfate de plomb avec l'acétate neutre de plomb, on peut aussi l'obtenir avec de l'acétate de plomb plus ou moins basique (sous-acétate de plomb), en mélangeant la solution du bichromate avec une quantité d'acide sulfurique un peu plus grande que celle qui serait nécessaire pour combiner le plomb existant à l'état d'oxyde. Comme le plomb, dans l'acétate basique, revient moins cher que dans l'acétate neutre, ce mode de préparation est préféré dans la pratique. La précipitation simultanée de sulfate de plomb pour les jaunes de chrome clairs est regardée comme naturelle, de sorte que ces jaunes sont considérés, s'ils n'ont pas été additionnés de spath pesant, de gypse, etc., comme chimiquement purs. — De pareilles additions sont naturellement faites dans de grandes proportions à ces couleurs, ainsi qu'aux suivantes, à l'exception du rouge de chrome, qui toujours se rencontre dans le commerce dans un état de pureté chimique réelle. Pour ajouter ces corps, on les met en suspension, au moyen d'un agitateur, dans la solution du sel de plomb et on verse ensuite la solution du chromate; le corps étranger ajouté est alors enveloppé complètement par le chromate de plomb formé, ce qui, relativement au pouvoir couvrant et au feu, est beaucoup plus avantageux que l'incorporation après la précipitation. Les jaunes avec reflet orange seulement peu intense peuvent être préparés par précipitation de la solution d'acétate neutre de plomb avec le bichromate; dans ce cas, un petit excès d'acétate de plomb est nécessaire; on peut aussi, à la place de l'acétate neutre de plomb, employer d'un acétate basique de plomb une quantité correspondant à la teneur en plomb. Plus la dilution est grande, plus la température est basse, plus l'agitation est vive et plus le lavage est rapide, plus les nuances sont pures et vives.

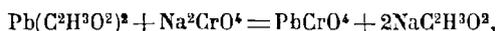
Un jaune de chrome correspondant à la formule $PbCrO_4 + PbSO_4$ peut, d'après WEBER, être préparé de différentes manières et il présente des différences qui correspondent aux différents modes de préparation, mais que jusqu'à présent on n'a pu expliquer. Ces jaunes possèdent tous la composition précédente, mais ils présentent entre eux de grandes différences, non seulement dans la nuance,

mais encore dans le pouvoir couvrant. Voici les différentes formules que l'on peut employer :

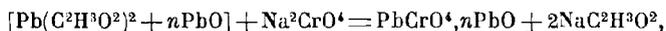
I	400 Pb(C ² H ³ O ²) ² , 3 aq. 73,75 K ² Cr ² O ⁷ 49 H ² SO ⁴	II	400 Pb(C ² H ³ O ²) ² , 3 aq. 73,75 K ² Cr ² O ⁷ 166,5 Al ² (SO ⁴) ³ , 18 aq.
III	400 Pb(C ² H ³ O ²) ² , 3 aq. 73,75 K ² Cr ² O ⁷ 71 Na ² SO ⁴	IV	400 Pb(C ² H ³ O ²) ² , 3 aq. 73,75 K ² Cr ² O ⁷ 26,5 Na ² CO ³ 166,5 Al ² (SO ⁴) ³ , 18 aq.
	V		
	400 Pb(C ² H ³ O ²) ² , 3 aq. 73,75 K ² Cr ² O ⁷ 26,5 Na ² CO ³ 71 Na ² SO ⁴		

Si l'on compare les jaunes obtenus avec les formules précédentes, dans les mêmes conditions de concentration de solution et de température, on aperçoit immédiatement d'énormes différences de tons. I offre la coloration la plus claire, V la plus foncée, tandis que II à IV se trouvent entre I et V. Les différences physiques (cassure et compacité) sont également frappantes : I forme des morceaux durs et cassants qui offrent une cassure lisse, propriétés qui s'affaiblissent graduellement de II à IV, et finalement V devient une matière à structure lâche, presque spongieuse et à cassure feutrée. A coloration égale, les jaunes qui se rapprochent de I sont plus convenables pour l'impression (impression des indiennes, lithographie, imprimerie, tapisseries et papiers marbrés), tandis que les jaunes se rapprochant de V conviennent mieux pour la peinture à l'huile. — La cause de ces différences doit être cherchée dans l'acidité variable, qui diminue de I à V, du mélange précipitant.

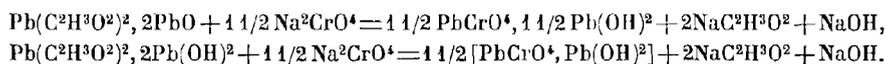
Orange de chrome. — Le jaune de chrome cède de l'acide chromique aux alcalis caustiques et carbonatés et se transforme en orange. Si l'on considère la formule ordinaire de formation du jaune de chrome normal :



il est évident que l'on peut préparer directement l'orange de chrome d'après l'équation générale :



par conséquent avec des solutions d'acétate basique de plomb. On peut admettre comme valeur de n dans l'équation précédente toute grandeur au-dessous de 2. Si $n = 1$, l'orange obtenu offre la composition $\text{Pb}^2(\text{OH})^2\text{CrO}^4$, il correspond par conséquent par sa composition au jaune de chrome le plus basique qui soit préparé comme matière colorante, au *rouge de chrome*. Cependant, on peut ainsi poser $n = 2$ dans cette équation, qui alors, afin d'éviter un excès d'oxyde de plomb qui rendrait la nuance terne, doit prendre la forme suivante :



Il y a donc encore ici de la soude caustique libre, mais qui agit avantagement, car bien qu'elle ne produise pas d'action chimique, qu'elle n'absorbe pas, par exemple, d'acide chromique, elle exerce cependant une action tout à fait favorable, l'orange de chrome produit d'après cette équation se précipitant avec une coloration beaucoup plus foncée et plus vive que lorsque sa formation est évitée. Mais il est à remarquer que la préparation de l'orange de chrome d'après cette équation ou la précédente exige une température élevée, de 80° environ, parce que autrement il ne se forme qu'une espèce de rouge jaune roux. Il semble, d'après WEBER, que dans ce mode de formation de l'orange de chrome, il ne se produit d'abord que le jaune $PbCrO_4$, avec de l'hydrate d'oxyde de plomb libre, qui alors agit à chaud exactement comme les alcalis caustiques et enlève au jaune de chrome formé, en donnant naissance à l'orange de chrome rouge, la moitié de l'acide chromique. Dans le fait, on remarque que lorsque la précipitation est faite à froid, il se sépare du jaune de chrome normal avec sa couleur caractéristique, mais très ternie, probablement par de l'oxyde de plomb libre. Au bout d'un long temps, mais très rapidement par chauffage à 80°, le mélange se transforme en orange de chrome rouge.

D'après GÖBEL (1899), on peut, dans la préparation de l'orange de chrome, obtenir une coloration tirant plus ou moins sur le rouge, en employant plus ou moins d'acétate basique et en ne calculant la quantité du bichromate à employer que d'après l'acétate neutre de plomb; il se produit alors un chromate plus ou moins basique; ou bien on opère en solutions plus concentrées et à une plus haute température. On prépare l'acétate de plomb basique en faisant bouillir une solution d'acétate neutre avec de la litharge. On obtient de belles nuances orange en employant de l'acétate fortement basique, travaillant en solution très concentrée à 50° environ et neutralisant le bichromate par le carbonate de sodium avant l'emploi. — La préparation d'un beau rouge vif tirant sur le bleu offre beaucoup de difficultés. Dans l'orange, le reflet rouge augmente déjà avec la basicité du produit et la compacité plus grande produite par la température et la concentration. Maintenant, nous avons dans le rouge de chrome un chromate de plomb très basique, dont la structure est cristalline, et la couleur tire d'autant plus sur le bleu et est d'autant plus vive que les cristaux ont formé des masses plus compactes. Tandis que la préparation du rouge de chrome avec l'acétate neutre ou l'azotate de plomb est compliquée et incertaine, on parvient facilement avec un peu d'habitude à obtenir avec le carbonate ou le sulfate de plomb un rouge toujours uniformément beau et vif. En opérant avec l'acétate neutre de plomb, il est nécessaire de produire d'abord un jaune ou un orange par précipitation avec le chromate et de le transformer ensuite en rouge de chrome par ébullition avec une lessive caustique ou fusion avec du salpêtre.

Suivant GÖBEL, pour préparer avantagement du rouge de chrome, on broie finement du blanc de plomb avec de l'eau. On chauffe ensuite cette bouillie épaisse à l'ébullition par injection de vapeur directe, puis on ajoute le mélange de chromate et de soude caustique que l'expérience a indiqué comme convenable pour l'obtention de la nuance désirée et l'on maintient pendant 1 ou 2 heures à une douce ébullition; la masse ne doit être agitée que par la vapeur, puisque toute agitation mécanique trouble la formation de cristaux compacts et empêche la production de la nuance bleue désirée. Dès qu'on s'est assuré que, dans un petit essai déposé sur du papier, on ne peut plus distinguer des points blancs provenant de blanc de plomb

inaltéré, on interrompt l'ébullition et on lave le précipité par décantation jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus de chromate, parce que autrement le rouge de chrome en séchant prendrait une vilaine nuance brunâtre. Pour augmenter la vivacité, on peut ensuite laver encore une fois en ajoutant une petite quantité d'acide sulfurique. — On produit le *rouge de chrome* tout aussi beau et d'une manière encore moins coûteuse qu'avec le blanc de plomb du commerce en employant le *sulfate de plomb*, produit secondaire de la fabrication de l'acétate d'aluminium ou d'autres composés, que l'on trouve dans le commerce sous forme de pâte. Avec ce produit on prépare un carbonate basique réagissant très facilement; dans ce but, on le traite pendant plusieurs jours, en se servant d'un agitateur mécanique, par du carbonate de sodium et un peu de lessive de soude, jusqu'à ce que tout le sulfate de plomb ait disparu; on procède ensuite exactement comme il a été indiqué pour le blanc de plomb.

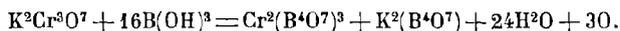
Préparation du vert de chrome avec le jaune de chrome. — Dans ce but, on peut mélanger le bleu au jaune de chrome après la précipitation ou bien l'ajouter avant la précipitation à la solution du sel de plomb. Cette dernière méthode donne de meilleurs résultats et les verts ainsi produits offrent une très grande pureté, mais ils exigent beaucoup de bleu de Berlin. La solution de bleu de Berlin est incontestablement la meilleure forme sous laquelle celui-ci puisse être employé dans la fabrication du vert de chrome. VOGEL (1891) délaye le bleu à employer avec de l'eau en une bouillie claire et il fait ensuite bouillir avec 10 p. 100 environ (du poids sec du bleu) d'acide oxalique, jusqu'à ce que la dissolution soit complète. A cette dissolution, préalablement étendue, il ajoute la solution du bichromate, et la solution d'acétate neutre de plomb préparée d'avance est précipitée avec le mélange.

Chromate de zinc, jaune de zinc. — Tandis que l'on peut produire des jaunes de chrome dont le ton varie du jaune citron le plus tendre au rouge grenat, en passant par toutes les nuances intermédiaires, l'échelle des couleurs de zinc est très restreinte, celles-ci n'allant pas au delà d'un seul ton, un jaune tendre, mais très vif. Relativement au pouvoir couvrant, les jaunes de zinc sont très inférieurs aux jaunes de chrome, mais ils ont sur ces derniers l'avantage d'être plus solides à la lumière et moins vénéneux. Plus de 80 p. 100 du jaune de zinc produit dans les fabriques allemandes sont traités par le bleu de Paris (bleu d'acier) pour *vert de zinc*, qui est employé broyé à l'huile. — Le procédé actuellement suivi pour la préparation du jaune de zinc fournit des produits dont l'élément colorant consiste en la combinaison $(\text{ZnCrO}_4) \cdot \text{K}_2\text{CrO}_7$, avec des quantités variables d'oxyde de zinc inaltéré. Ces jaunes sont, par conséquent, des sels doubles d'orthochromate de zinc et de bichromate de potassium. Le bichromate de sodium ne peut pas former de pareils sels et ne peut pas, par suite, être employé pour la fabrication des jaunes de zinc de cette espèce.

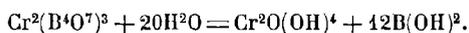
Couleurs d'oxyde de chrome: vert d'Arnaudon, vert de Mathieu-Plessy, vert de Schnitzer, vert de Guignet. — Tel quel, l'oxyde de chrome n'est pas employé comme couleur, parce qu'un produit d'un beau ton ne peut être obtenu qu'avec le chromate de protoxyde de mercure ou un mélange de bichromate d'ammonium et d'acide pierique; le prix de ces substances exclut leur emploi dans l'industrie. Parmi les hydrates d'oxyde de chrome, le *vert de Guignet*, $\text{Cr}^2\text{O}(\text{OH})_4$, est le seul qui se recommande comme couleur. Ses propriétés les plus saillantes,

outre son ton magnifique, sont sa complète inaltérabilité à la lumière et son indifférence aux influences chimiques de toutes sortes. C'est pour cela que l'on se sert du vert de Guignet dans tous les cas où la pureté et la fixité sont absolument indispensables, par conséquent lorsqu'il s'agit de l'impression des billets de banque, de lithographies, et de la fabrication des tapisseries et des indiennes.

Pour préparer le vert de Guignet, on fond ensemble au rouge faible du bichromate de potassium et de l'acide borique :



En traitant par l'eau le borate de chrome ainsi produit, il se dédouble en tétrahydrate d'oxyde de chrome (vert de Guignet) et acide borique :



Primitivement, la fusion des mélanges de bichromate et d'acide borique était effectuée dans des fours à réverbère ordinaires, mais maintenant on ne se sert que de fours à cornues ou à moufles, dans lesquels il est beaucoup plus facile de régler la température nécessaire pour la réaction, laquelle est entre 500 et 700°, et qu'il est facile de maintenir au-dessous de 800°, ce qui offre une grande importance, parce qu'à cette dernière température, les taches de rouille si dangereuses commencent à se montrer; l'apparition de ces taches jaunes ou brunes en grande quantité, équivaut toujours à une perte de la masse fondue comme matière colorante.

Parmi les nombreuses combinaisons de l'oxyde de chrome, aucune, à l'exception du tétrahydrate d'oxyde de chrome, n'a pu jusqu'à présent se conquérir un marché. La possibilité de la préparation de pareilles couleurs d'oxyde de chrome existe cependant et les phosphates de chrome semblent indiquer la direction à suivre dans ce domaine pour arriver à des résultats fructueux. D'ailleurs, on sait déjà que l'élément essentiel des verts d'Arnaudon, de Mathieu-Plessy et de Schnitzer est du phosphate de chrome. Le premier et le dernier de ces verts sont trop chers pour que l'on puisse songer à leur préparation industrielle. Le procédé de MATHIEU-PLESSY consiste à traiter une solution de bichromate et de biphosphate de chaux par le sucre de canne agissant comme réducteur et que l'on peut parfaitement remplacer par le sucre de fécule beaucoup moins cher. — Les silico-phosphates de chrome et leurs sels doubles avec les phosphates des terres alcalines semblent cependant offrir un grand intérêt au point de vue industriel. On réussit à préparer avec ces composés des matières colorantes d'une très grande beauté et d'une pureté parfaite.

CASALI obtient un beau vert de chrome en chauffant au rouge 1 partie de bichromate de potassium et 3 parties de plâtre, et épuisant la masse calcinée par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant. Le vert de Dingler est un mélange de phosphate de chrome et de phosphate de calcium.

L'alun de chrome, $\text{K}^1\text{Cr}^3(\text{SO}^4)^4 + 24\text{H}^2\text{O}$, se forme en grande quantité comme produit secondaire dans la fabrication de certaines couleurs de goudron (violet d'aniline, vert d'aniline, rouge d'anthracène). On l'emploie comme mordant dans la teinture, pour rendre insolubles la gélatine et la gomme, ainsi que pour la confection des tissus imperméables. Il sert aussi fréquemment pour préparer le chromate de potassium.

Le chlorure de chrome, Cr^3Cl^6 , obtenu en décomposant le sulfure de chrome par

le chlore, pourrait être employé comme matière colorante, principalement dans la fabrication des papiers marbrés, s'il était préparé à peu de frais. — Le *fluorure de chrome* sert comme mordant dans la teinture.

Le *chromate basique de sesquioxyde de fer*, $\text{Fe}^2(\text{CrO}^4)^3$, a été recommandé par KLETZINSKY, sous le nom de *jaune de sidérine*, comme couleur pour l'aquarelle et couleur à l'huile séchant rapidement. On le prépare en chauffant une solution de perchlorure de fer mélangée avec du bichromate de potassium; il se sépare un précipité jaune vif.

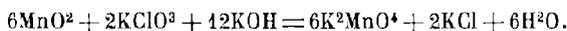
On obtient le bleu de chrome, d'après GARNIER, en fondant, dans un creuset brasqué de charbon, 49 parties de chromate de potassium, 65 p. de spath-fluor et 157 p. d'acide silicique.

COMBINAISONS DE MANGANÈSE ET DE FER

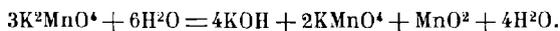
Peroxyde de manganèse. — Le *peroxyde de manganèse*, MnO^2 (pyrolusite, manganèse oxydé), est le seul oxyde de manganèse important au point de vue industriel. C'est un produit naturel qui, dans le commerce, est désigné simplement sous le nom de *manganèse*. Il est employé pour la préparation du chlore, du brome, pour décolorer et colorer le verre, dans la céramique pour la préparation des glaçures ou vernis, pour préparer des alliages de manganèse, dans la teinture et l'impression des tissus pour produire le brun bistre, pour préparer le permanganate de potassium, etc.

Permanganate de potassium. — Pour préparer le *permanganate de potassium*, KMnO^4 , on évapore 500 kg. de lessive de potasse à 1,44 de densité avec 105 kg. de chlorate de potassium; pendant l'évaporation, on y mélange 180 kg. de peroxyde de manganèse en poudre et l'on continue de chauffer jusqu'à ce que la masse soit en fusion tranquille. On agite jusqu'au refroidissement. Maintenant, on chauffe la masse pulvérulente au rouge dans une petite chaudière en fer, jusqu'à ce qu'elle soit devenue demi-liquide, on réduit en fragments la masse refroidie, puis on la chauffe dans une chaudière avec beaucoup d'eau et on l'abandonne à elle-même pendant une heure. Après avoir décanté la solution claire, pour la séparer de l'hydrate de peroxyde de manganèse déposé, on l'évapore à cristallisation.

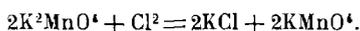
Pendant la fusion du mélange, il se forme du manganate de potassium et du chlorure de potassium :



Lors de la dissolution du produit de la fusion, le manganate de potassium se décompose :



STAEDLER convertit par le chlore le manganate de potassium en permanganate :



Le chlore peut ici être remplacé par le *brome*, et l'on obtient alors du bromure de potassium comme produit secondaire.

Pour préparer les permanganates, la SOCIÉTÉ DE PRODUITS CHIMIQUES de Berlin fait

passer un *courant électrique* à travers la solution aqueuse d'un manganate; le permanganate se forme en même temps que l'hydroxyde du métal et de l'hydrogène devient libre.

L'USINE DE NEU-STASSFURT (1899) place les électrodes dans des cellules ou compartiments séparés par une cloison poreuse, les cathodes étant dans de l'eau, les anodes dans la solution du manganate à électrolyser. Lorsqu'on fait passer le *courant électrique*, le permanganate se sépare dans le compartiment contenant les anodes, tandis que l'hydroxyde du métal se rend dans le compartiment des électrodes négatives, où il se dégage en même temps de l'hydrogène. Afin de rendre continu le processus d'oxydation, et d'obtenir l'hydroxyde alcalin en solution concentrée et tout le permanganate sous forme solide, la caisse pointue *c* (fig. 582) forme le compartiment des anodes, dans lequel sont suspendues ou fixées à des supports les cellules des cathodes *b*. Celles-ci se composent de boîtes longues et étroites avec parois poreuses agissant comme diaphragmes. Près des longs côtés des cellules cathodiques se trouvent les anodes *a*. Au début d'une opération, on remplit le compartiment des anodes avec une eau-mère, provenant de la purification ou de la recristallisation du permanganate produit. Les

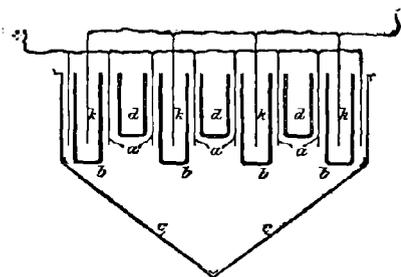


Fig. 582. — Appareil pour la préparation du permanganate de potasse par électrolyse.

manganates à oxyder d'après la réaction connue sont placés dans des caisses *d* avec fond perforé, et ils se dissolvent à mesure que se forme le permanganate dans le liquide qui se trouve au-dessous des caisses perforées. L'hydrate alcalin produit par l'oxydation tend à se rendre vers les cathodes à travers le diaphragme, jusqu'à ce que, par suite de la diffusion de la cathode vers l'anode, il se soit établi un équilibre entre les teneurs des deux liquides en hydrate alcalin. L'hydrate alcalin qui peut être mélangé au manganate reste dans le compartiment des anodes et peut s'accumuler avec celui qui se forme jusqu'à ce que le liquide anodique soit devenu fortement alcalin.

Usages. — Le permanganate de potassium est surtout employé comme désinfectant et pour le blanchiment; il l'est ainsi pour produire le brun de manganèse sur coton et sous le nom de mordant de caméléon pour teindre certains bois.

Couleur de manganèse. — Suivant CLERMONT et GUIOT, le sulfure de manganèse vert est rendu inaltérable, à la lumière et à l'air, par un chauffage modéré dans un courant d'acide carbonique ou d'hydrogène sulfuré; il est employé dans l'impression des tapisseries.

Sulfate de fer. — Le sulfate de fer (vitriol vert, couperose verte, sulfate de protoxyde de fer, ferrosulfate), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, se rencontre sous forme de cristaux verdâtres, qui s'effleurissent facilement à l'air et s'y recouvrent d'une poudre jaune (sulfate de peroxyde de fer basique), en laquelle ils finissent par se transformer entièrement. Comme les minerais d'alun renfermant toujours de la *pyrite*, qui, en s'effleurissant et sous l'influence du grillage, se transforme en sulfate de protoxyde de fer, on obtient très fréquemment le vitriol vert comme produit accessoire de la fabrication de l'alun. Dans quelques localités, on extrait d'abord le sulfate de fer

en évaporant le liquide que l'on a obtenu par lixiviation du fer sulfuré effleuré, et l'on ajoute à la solution qui reste une combinaison de potasse ou d'ammoniaque, afin d'en extraire de l'alun.

Dans le traitement pour cuivre des eaux de cémentation et l'extraction hydrométallurgique du cuivre, on obtient fréquemment du vitriol vert comme produit accessoire. On prépare quelquefois le sulfate de fer avec des déchets de fer en les traitant par l'acide des chambres ou par un acide sulfurique qui a déjà servi pour l'épuration du pétrole brut ou dans les fabriques d'aniline, pour la préparation de la nitrobenzine, etc.

La solution de sulfate de fer obtenue par l'une ou l'autre des méthodes précédentes est versée dans des cristallisoirs dans lesquels on a placé des baguettes de bois ou des brins de paille. Les cristaux qui se sont déposés sur les baguettes constituent ce qu'on appelle le *vitriol en grappes*. Les cristaux qui se trouvent sur le fond et sur les parois, les *tables*, sont moins bien formés. — Il existe dans le commerce une espèce de vitriol presque brun noir, dont la pureté est altérée par différents sels métalliques; on le désigne sous le nom de *vitriol noir* et on le prépare quelquefois dans les usines en colorant en noir le vitriol vert avec une infusion de feuilles d'aune ou de noix de galle.

Usages. — Le sulfate de fer est employé comme désinfectant; il sert aussi dans la teinture en noir, pour la préparation de l'encre, pour désoxyder l'indigo (préparation de la cuve à froid ou cuve de vitriol), pour précipiter l'or de ses dissolutions, pour préparer le bleu de Prusse et pour la teinture en bleu, pour fabriquer l'acide sulfurique fumant, pour l'extraction du cuivre par voie humide, d'après le procédé HUNT et DOUGLAS, etc.

Minium de fer. — Le *minium de fer*, qui est employé dans la peinture en bâtiments, se compose essentiellement de sesquioxyde de fer. On l'obtient en grillant et pulvérisant les cendres de pyrite ou le colcothar.

L'*ocre* est essentiellement formé de sesquioxyde de fer et de silicates d'alumine de composition variable.

Prussiates de potasse. — Voy. Combinaisons du cyanogène (t. II).

OXYDE DE THORIUM ET BARYTE

Oxyde de thorium. — Les manchons des becs Auer, autrefois essentiellement formés de zircone, se composent maintenant d'oxyde de thorium (voy. p. 198). Pour préparer l'azotate de thorium destiné à l'imprégnation des manchons, on se sert de la *monazite*, que l'on rencontre surtout au Brésil et dans la Caroline du Nord ¹. Ce minéral offre la composition suivante :

Oxyde de cérium.....	28,3	p. 100
— de didyme.....	15,8	—
— de lanthane.....	13,3	—
— de thorium.....	5,6	—
Acide phosphorique.....	26,0	—
— titanique.....	3,2	—

1. Au commencement de 1895, 1 kg. d'azotate de thorium coûtait environ 2 500 fr. et en 1897 il n'en coûtait plus que 75.

Le sable de monazite finement moulu est introduit dans de l'acide sulfurique concentré bouillant, la masse est additionnée de beaucoup d'eau et du liquide filtré les terres rares sont précipitées sous forme d'oxalates. Ceux-ci sont ensuite chauffés au rouge sombre. Le produit brun foncé ainsi obtenu est repris par l'acide chlorhydrique concentré et évaporé à sec; le résidu est chauffé avec précaution jusqu'à ce que la masse soit devenue blanche et qu'elle ne dégage plus qu'une odeur à peine sensible d'acide chlorhydrique. Si maintenant on reprend par l'eau froide, la presque totalité de l'oxyde de cérium entre très facilement en dissolution, tandis que la partie contenant l'oxyde de thorium reste indissoute. Maintenant on filtre et on lave à l'eau froide, jusqu'à ce que le liquide filtré ne soit plus troublé par l'oxalate d'ammonium. Le résidu retenu par le filtre, lequel contient environ 50 p. 100 d'oxyde de thorium, est chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré et étendu avec de l'eau. De cette dissolution, les oxalates peuvent ensuite être précipités et dépouillés des restes d'oxyde de cérium soit par dissolution dans l'oxalate d'ammonium, soit par cristallisation dans l'acide chlorhydrique concentré. — D'après d'autres indications, la monazite est d'abord traitée par des alcalis caustiques. Ou bien le sulfate de thorium est précipité en solution azotique par l'acide oxalique.

Baryte. — On obtient la baryte en calcinant de l'azotate ou du carbonate de baryum. D'après BONNET (1899), le carbonate de baryum en poudre fine est mélangé intimement avec 8 p. 100 environ de charbon également en poudre fine; ce mélange est ensuite introduit dans un grand creuset dont les parois internes et le fond sont garnis de papier; le creuset étant couvert d'une feuille de carton, on place son couvercle sur cette dernière et on le fixe avec de l'argile. Maintenant, on chauffe le creuset pendant dix heures à une température de 110° à 120°.

D'après HERZFELD (1898), le carbonate de baryum chauffé dans un creuset en porcelaine brasqué de graphite est complètement cuit après un chauffage d'une heure à 1450°. Le carbonate de strontium n'exige que 1250°.

On a indiqué dans ces dernières années différents procédés pour préparer les hydrates de baryum et de strontium *par électrolyse*.

Pour préparer le *peroxyde de baryum*, on chauffe de la baryte au rouge sombre, au milieu d'un courant d'air exempt d'acide carbonique (voy. p. 927).

Chlorure de baryum. — Pour préparer le chlorure de baryum, on pèse 240 à 250 kg. de spath pesant finement moulu avec 93 à 95 p. 100 BaSO₄, 150 à 170 kg. de chlorure de calcium avec 70 à 75 p. 100 de CaCl₂ et 85 à 90 kg. de poussier de charbon; on mélange intimement ces substances et on les charge dans un four, muni de deux portes. Le mélange est introduit par la porte postérieure et lorsqu'il a séjourné pendant deux heures dans la partie postérieure du four, on le pousse dans la partie antérieure, où à l'aide de pelles de forme convenable on le brasse fréquemment, afin d'accélérer autant que possible la réaction :



On compte que la transformation d'une charge doit être achevée en deux heures. Cela fait cinq charges dans la journée, les deux autres heures étant employées au chargement, à l'extraction des masses fondues, etc. — A la place du chlorure de calcium fondu, on se sert aussi quelquefois des eaux-mères de la fabrication du chlorate de potassium. Ces eaux-mères, qui marquent en général 40° B. et dont la teneur

en chlorure de calcium est connue, sont mesurées dans une caisse en tôle jaugée, et dans une chaudière en fer placée devant le four de fusion, on y incorpore ensuite le spath pesant et le charbon; la bouillie épaisse ainsi obtenue est chargée dans le compartiment postérieur du four. L'eau contenue dans cette bouillie absorbant beaucoup de chaleur, on ne peut faire que quatre fusions, au lieu de cinq, dans la journée. En outre, dans ce cas, on ne peut jamais avoir dans le four qu'une seule charge, parce que la masse, dès qu'on la charge, se répand sur toute l'étendue de la sole. — Lorsqu'une fusion est achevée, on extrait la masse du four, en la recevant dans des caisses en fer et, après refroidissement, on la conduit à l'atelier de lixiviation.

CARBURES

On prépare les *carbures* en chauffant au four électrique du charbon avec les oxydes des éléments à combiner avec le carbone. Les carbures qui offrent de l'importance au point de vue industriel sont le *carbure de silicium*, ou *carborundum* et le *carbure de calcium*.

Carborundum. — Le carbure de silicium, SiC , ainsi désigné, a été préparé pour la première fois, en 1892, par **ACHESON** par chauffage de 100 parties de charbon,

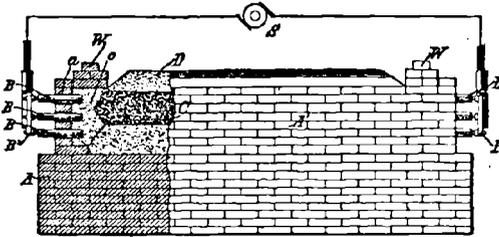


Fig. 583. — Four électrique d'Acheson pour la préparation du carborundum; vue extérieure et coupe longitudinale.

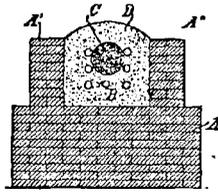


Fig. 584. — Four électrique d'Acheson; coupe transversale.

100 p. de sable et 25 p. de sel, et recommandé par lui pour l'aiguisage et le polissage. Le four employé par **ACHESON** a la forme d'une auge, dont les parois latérales A^1 et les parois extrêmes A^2 sont établies sur un massif en maçonnerie A (fig. 583 et 584). Les parois latérales sont faites avec des briques, dont les joints sont complètement bouchés, de façon qu'ils ne puissent pas donner issue aux gaz dégagés pendant l'opération. Dans les parois extrêmes A^2 sont disposées les électrodes en charbon B . Celles-ci consistent en un certain nombre de baguettes de charbon passant en a , à travers des ouvertures garnies d'amiant et leurs extrémités extérieures sont réunies entre elles, comme à l'ordinaire, au moyen d'une plaque polaire B_1 , à laquelle se relie le conducteur de l'appareil électrique S . Lorsque le four a été préparé pour le travail, on pratique à l'intérieur du mélange un canal, c'est-à-dire l'espace qui doit être rempli avec le noyau central C . Ce dernier consiste en une matière réfractaire, qui doit opposer une résistance au passage du courant, mais qui offre une résistance plus faible que le mélange à traiter. Le charbon en grains convient surtout pour cet usage; une grosseur de grain de 5 à 6 mm. est ce qu'il y a de mieux, si le noyau a 45 m. environ de longueur et si l'énergie électrique s'élève au maximum à 100 000 watts environ; avec une pareille énergie, le noyau central doit avoir 25 cm.

de diamètre. Aux extrémités du noyau, on donne aux éléments qui le composent une grosseur de grain plus faible, de façon à obtenir un contact plus intime avec les électrodes et par suite une plus grande facilité pour le passage du courant. *c* désigne une partie du noyau qui doit être formée, comme il vient d'être dit, de grains de grosseur moindre. Il est important de prendre les précautions nécessaires pour que la matière à traiter ne vienne pas au contact des électrodes, parce qu'alors il se forme facilement sur celles-ci une croûte, qui entrave le libre passage du courant. C'est pour cela qu'on fait pénétrer en *c* les électrodes dans le corps du noyau central. Afin de favoriser l'intimité du contact des éléments du noyau et les électrodes, on ajoute quelquefois un poids *W*. Autour du noyau ainsi disposé se trouve le mélange *D*, qui doit être soumis à l'action de la haute température produite par le passage du courant. Le mélange employé se compose de 20 parties de charbon (coke, etc.) en petits morceaux, 29 p. de sable, 5 p. de sel ordinaire et 2 p. de sciure de bois ou de liège; ces substances ayant été intimement mêlées, on les dispose autour du noyau de façon à l'entourer à peu près dans toute sa longueur.

Dans la fabrique de la CARBORUNDUM COMPANY, établie aux chutes du Niagara, on emploie 34,2 p. 100 de coke, 54,2 p. 100 de sable, 9,9 p. 100 de sciure de bois et 1,7 p. 100 de sel marin. Le sel facilite l'action du coke sur l'acide silicique, sans prendre lui-même part à la réaction. Pendant le chauffage électrique, il passe par distillation dans les couches plus froides et facilite la séparation des différentes zones, une fois le travail terminé. Les gaz qui se dégagent de la sciure de bois rendent la matière poreuse et facilitent le dégagement de l'oxyde de carbone qui se forme dans la réaction entre le coke et le sable. Les fours sont en briques réfractaires; ils ont 5 m. de longueur, 1,6 m. de largeur et 1,6 m. de hauteur. Les parois des extrémités du four restent intactes, tandis que les parois antérieures et postérieures sont démolies après chaque fusion, pour être construites à nouveau après le déchargement du four. Les électrodes se composent de 60 baguettes de charbon de 70 cm. de longueur et 8 cm. de diamètre, dont les extrémités sont unies à des pièces de cuivre, au moyen desquelles le courant est amené. L'espace libre entre les baguettes est occupé par du graphite, dont le rôle est d'éviter l'oxydation des charbons. Entre les extrémités des électrodes, on place du coke, de façon qu'un cylindre de coke réunisse les électrodes et fasse que son courant passe sous forme de différents arcs lumineux.

Le courant, qui est fourni avec une tension initiale de 2 200 volts, est réduit à l'aide d'un transformateur à 85-220 volts (en moyenne à 165 volts). Pour modifier la résistance et fermer ou ouvrir le circuit, on se sert d'un rhéostat à eau, qui consiste en un réservoir en fer contenant de l'eau salée; en élevant et abaissant une plaque de fer qui se trouve dans le réservoir, on ouvre ou on ferme le courant. On travaille avec des courants alternatifs. La charge s'élève à 15 000 kg., dont 3 p. 100 représentent le cylindre de coke qui se trouve dans le milieu. Au début de l'opération, un courant de 190 volts est nécessaire, mais à mesure que le coke s'échauffe la résistance diminue et la tension descend à 125 volts. L'intensité du courant est égale à 1 700 ampères au début, et à 6 000 pendant le processus même. La résistance va toujours en diminuant, parce qu'il se forme une couche de graphite qui augmente continuellement le diamètre et la conductibilité du cylindre de coke qui se trouve dans le milieu. L'opération dure trente-six heures. On obtient avec 15 000 kg. du

mélange 3 300 kg. de carborundum et 2 400 kg. de carbure de silicium amorphe. On consomme en tout 26 400 kilowatts-heure, par conséquent 800 kilowatts-heure par 100 kg. de carborundum. Une demi-heure après le commencement du travail apparaissent les produits de la décomposition de la sciure de bois. L'oxyde de carbone résultant de la réaction :



ne se forme qu'au bout de trois ou quatre heures en quantités telles qu'il puisse être enflammé. Les parois et la partie supérieure du four sont alors complètement enveloppées de flammes; cinq à six heures après le début, apparaît la flamme du sodium, et le contenu du four s'affaisse peu à peu.

L'opération achevée, on interrompt le courant et on abandonne le four à lui-même pendant vingt-quatre heures. Lorsqu'il est complètement refroidi, on démonte les parois latérales et on procède au déchargement. On enlève d'abord une couche qui contient 11 p. 100 de sel, 56 p. 100 d'acide silicique et 33 p. 100 de charbon. On trouve ensuite une couche bien limitée de carbure de silicium amorphe formant plus de 40 p. 100 de la masse totale. Ce carbure a également la formule SiC, mais il est mou et sans valeur. On n'a pas encore réussi à le transformer en la variété cristalline. Cette dernière, le *carborundum* proprement dit, entoure le noyau de coke en une couche épaisse de 25 cm. Les surfaces qui le limitent consistent en une croûte de cristaux bien formés. Au-dessous du carborundum se trouve du graphite bien cristallisé, et l'on admet que sa formation est due à ce que le carbure abandonne, par le refroidissement, l'excès de carbone qu'il avait dissous à la faveur de la haute température. Le noyau de coke est également par la même cause transformé en graphite. Il se trouve quelquefois sur les cristaux de carborundum des masses minces plumeuses, qui se composent aussi de carborundum hexagonal et qui se sont probablement formées par condensation de carborundum gazeux.

La masse principale du carborundum se compose d'agrégats de cristaux, qui sont broyés et dépourvus de la majeure partie du fer et de l'alumine par lavage avec de l'acide sulfurique dilué (1 : 2). Les cristaux sont ensuite triés et classés par grosseur de grain. Le produit brut lavé avec des acides contient 69,10 p. 100 de silicium, 30,2 pour 100 de carbone, 0,49 p. 100 d'alumine et de sesquioxyde de fer et 0,13 p. 100 de chaux, tandis qu'à la formule SiC correspondent 70 p. 100 de silicium et 30 p. 100 de carbone. Les cristaux sont hexagonaux et ont un poids spécifique égal à 3,12. Ils sont infusibles et ils n'éprouvent qu'une légère perte lorsqu'on les chauffe au rouge, même intense. A 1000°, le soufre est sans action sur eux, le chlore agit faiblement à 600° et rapidement à 1200° en produisant une décomposition complète. Le carborundum est désagrégé par fusion avec de la potasse ou de la soude caustique et du salpêtre. Le carbone est dosé par chauffage avec du chromate de plomb.

La dureté du carborundum est plus près de 10 que de 9 et il peut même polir le diamant. On peut, en mélangeant le carborundum avec de l'argile, du feldspath et de l'eau, moulant la pâte obtenue et la chauffant au rouge, fabriquer des pierres à aiguiser de toutes formes et grandeurs. On emploie le carborundum sous forme de poudre, de meules, ou appliqué sur du papier (papier carborundé); on en fait aussi des roues et des meules qui servent pour le travail des fers et des aciers, ainsi que

des molettes pour la gravure du verre, etc. ; enfin, le carborundum constitue un précieux succédané du ferrosilicium dans la *fabrication de l'acier*.

[Le carborundum est actuellement (1900) fabriqué en France, à la Bathie (Savoie), par la Compagnie internationale du carborundum, en Allemagne, à Dresde, en Autriche, à Alt Benetek, et aux États-Unis par le Carborundum Company.]

Carbure de calcium. — WÖHLER a le premier, en 1862, préparé du carbure de calcium et avec ce dernier de l'acétylène. Le plus ancien brevet relatif à la préparation du carbure de calcium par l'électricité (1891) est celui de BÖHM. En Allemagne, l'attention a été attirée sur la préparation et les applications industrielles de ce carbure par le brevet de BULLIER (1894). Ce dernier propose de fondre, dans un four de MOISSAN¹, 56 parties de chaux vive avec 36 p. de carbone et d'employer le carbure de calcium obtenu (CaC_2) pour la préparation de l'acétylène et de combinaisons du cyanogène (voy. aussi *Acétylène*; Historique, p. 133).

La préparation du carbure de calcium est maintenant (1900) pratiquée dans plusieurs fabriques tant en France qu'à l'étranger². Au début, la chaux et le charbon étaient fondus ensemble dans un four électrique quelconque. Après le refroidissement, la masse était retirée du four et séparée des matières non décomposées. Pour produire de gros blocs, on remontait l'électrode inférieure pendant la fusion, ou bien le fond du four était abaissé. A San Marcello, en Italie, les fours (fig. 587) ont trois électrodes positives en charbon, qui, à l'aide de roues à main, peuvent être

1. [Le four électrique de MOISSAN (fig. 585) se compose d'un bloc de pierre calcaire dans lequel est creusée une cavité rectangulaire, dont les parois sont garnies de plaques de magnésie, sur lesquelles sont appliquées des plaques de charbon. Le courant électrique est amené par deux électrodes formées de grosses baguettes de charbon; celles-ci sont disposées de façon à laisser entre leurs extrémités internes l'intervalle nécessaire pour la production de l'arc voltaïque et à ne pas toucher les plaques de charbon formant le revêtement intérieur. La matière à chauffer est placée dans un creuset en charbon et ce dernier est introduit dans le four, qui est ensuite recouvert d'un bloc de pierre calcaire semblable au premier. Lorsqu'on veut éviter l'action des gaz dégagés par le four sur la matière qui y est chauffée, on place celle-ci dans un tube en charbon (fig. 586), dont l'extrémité intérieure se trouve un peu au-dessous des électrodes; l'orifice antérieur du tube est ensuite fermé au moyen d'un bouchon en magnésie. Pour mettre le four en activité, on rapproche les électrodes lentement, puis quand le four est un peu échauffé, on les

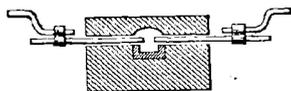


Fig. 585. — Four électrique de Moissan.

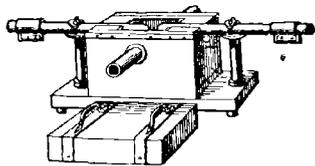


Fig. 586. — Four électrique de Moissan avec tube.

écarte peu à peu de façon à produire un arc de 2-2,5 cm. Le four se remplit alors d'une flamme pourpre, due à la combustion du cyanogène résultant de la combinaison de l'azote de l'air avec l'acétylène produit par l'action de la vapeur d'eau sur le charbon, et en même temps de longues flammes s'échappent des orifices traversés par les électrodes (voy. H. MOISSAN, *Le four électrique*).

2. [En France les fabriques les plus importantes sont établies dans la région des Alpes : à Froges, Séchilienne, Chapareillan et Lancey (Isère), à Bellegarde (Ain), à la Bathie, Notre-Dame-de-Briançon, Épierre, St-Béron et St-Michel de Maurienne (Savoie); dans la région des Pyrénées il y a des fabriques de carbure de calcium à Castelet, Albas, Marsac, Salles-du-Salat et Ciampagna. A l'étranger, le carbure est fabriqué en Suisse : à Neuhausen, Vallorbes, Gampel, etc.; en Norvège : à Sarpsborg; en Bosnie : à Jajce; en Espagne : à Brega; en Autriche : à Land Gastein; en Italie : à San Marcello; en Amérique : à Spray (Caroline du Nord), à Sault-Sainte-Marie (Michigan) et à Niagara-Falls.]

remontées ou descendues. La charge est introduite supérieurement par une trémie et elle tombe sur une plaque de fonte recouverte de plusieurs couches de graphite; cette plaque peut être remontée dans toute la hauteur du four à l'aide d'une longue tige filetée. L'intérieur du four est revêtu de briques réfractaires.

Afin de faciliter le déchargement du four, on a donné à l'électrode inférieure la forme d'un wagonnet. Le fond du four repose sur un train de chariot *A* (fig. 588), qui roule sur des rails, afin que l'on puisse, suivant les besoins, le pousser au-dessous de la partie supérieure du four *B*, après avoir relevé la porte *D*, ou bien au contraire le retirer du four, une fois l'opération terminée. Ce fond se compose d'une épaisse plaque de fer *a*, sur laquelle repose une couche *k* de charbon à électrodes ou de coke (avec du goudron de houille) de 20 cm. environ d'épaisseur, et qui forme la sole du four. La plaque *a* étant reliée au câble *p* amenant le courant du pôle négatif de la dynamo, elle forme avec la couche de coke *k* l'une des électrodes du four. Sur cette sole, la charge, consistant en un mélange homogène de charbon et de chaux, est versée peu à peu, à l'aide d'un dispositif mécanique, lorsque le four est fermé et mis en marche. A mesure que la couche de charge augmente de hauteur, les électrodes en charbon *b* réunies en un faisceau et communiquant au moyen d'une armature convenable avec le câble positif *q*, doivent être remontées, et à cet effet le faisceau de charbons peut être suspendu à un cadre mobile, qui peut être remonté ou abaissé par l'intermédiaire d'un tige filetée. *c* est une des ouvertures de chargement ménagées dans les parois du four; les gaz s'échappent par le canal *d*. Le mélange à traiter peut, au moyen de dispositifs mécaniques particuliers, être disposé en une couche uniforme au-dessous des extrémités inférieures des électrodes en charbon *b*. Le mélange brut se compose de 50 parties de chaux et de 36 parties de charbon dense. Après avoir mis en place le wagonnet *A* formant la sole du four, on ferme hermétiquement la porte *D* dont est munie la poitrine du four, après quoi on fait passer un courant de 1700 à 2000 ampères et 65 à 100 volts et en même temps on rapproche les électrodes supérieures *b* de la sole *k*, afin de produire l'arc voltaïque. On charge ensuite dans le four le mélange de chaux et de charbon, de

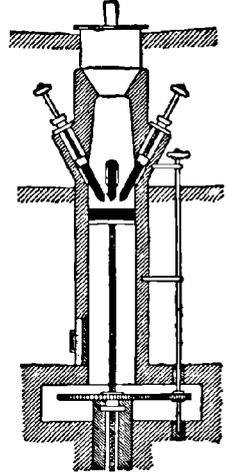


Fig. 587. — Four à carbure de San Marcello (Italie).

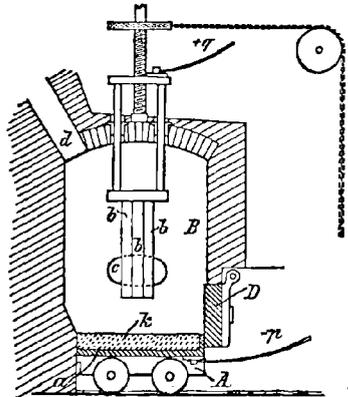


Fig. 588. — Four à carbure de A. Tenner

façon qu'autour des électrodes sur une hauteur de 30 cm. environ l'arc électrique soit couvert par le mélange; l'arc peut de cette façon être maintenu plus uniforme. Pendant le travail, il est nécessaire de brasser de temps en temps le mélange, parce que les gaz qui prennent naissance près de l'arc voltaïque produisent continuelle-

ment, dans la masse, des canaux qui, sans cela, ne se détruisent pas facilement, de sorte qu'alors il pénètre trop peu de matière dans l'arc électrique. On continue à introduire du mélange à traiter pendant plusieurs heures, en ayant soin de surveiller attentivement la position des électrodes supérieures, de façon à les remonter toutes les fois que cela est devenu nécessaire.

Si celui qui est chargé de la manœuvre de la roue à main servant à faire mouvoir les électrodes supérieures s'aperçoit que la tension s'abaisse, il remonte immédiatement les baguettes de charbon. S'il vient à se produire une interruption, l'intensité du courant descend à zéro; dans ce cas, les électrodes en charbon doivent être rapidement descendues. On continue de charger, jusqu'à ce qu'il se soit accumulé une certaine quantité de matière. On remonte alors complètement les électrodes de façon à interrompre le courant et, après avoir ouvert la porte D, on retire le wagonnet A, sur lequel on trouve le produit sous la forme d'un gâteau. Après avoir séparé le produit cristallin trouvé suffisamment pur, on laisse les résidus sur la sole; ceux-ci peuvent être utilisés dans une seconde opération, après que par une analyse on a déterminé leur teneur en chaux et en charbon.

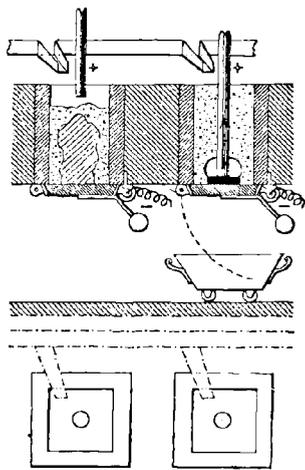


Fig. 589. — Four à carbure de Bullier.

[Le four de L. BULLIER (fig. 589) consiste en une cavité quadrangulaire, dont les parois sont formées de briques réfractaires, le fond, en métal ou en charbon, étant disposé de façon à pouvoir s'ouvrir en tournant sur une charnière; ce fond, qui est mis en communication avec le pôle négatif de la dynamo, constitue l'une des électrodes, l'autre, la positive, étant formée par une grosse baguette de charbon qui plonge dans le mélange de chaux et de charbon. Au début de l'opération, on rapproche l'électrode positive du fond, afin de faire jaillir l'arc et faire entrer en fusion la masse qui l'entoure; au fur et à mesure que la réaction s'opère, il se forme autour de cette électrode une cavité, au fond de laquelle se rassemble le carbure fondu et, à mesure que le mélange formant les parois de cette cavité entre en réaction, on relève l'électrode et la masse de carbure augmente progressivement de volume. Plusieurs fours sont ordinairement établis l'un à côté de l'autre, comme le montre la figure, et chacun d'eux peut être chargé au moyen d'une gouttière branchée sur un collecteur. — L'opération terminée, on interrompt le courant et on ouvre le fond; le bloc de carbure renfermé dans le four tombe alors, avec la matière non entrée en réaction, dans un wagonnet, à l'aide duquel on transporte la masse dans l'atelier où a lieu la séparation du carbure d'avec la matière non entrée en réaction.]

Dans le four de BULLIER, dit à trois faces, lequel est en usage à l'usine de Notre-Dame-de-Briançon (Savoie), la face antérieure ne s'établit qu'au moment de la fabrication. A cet effet, le devant du four est pourvu d'un tablier métallique mobile, que l'on abaisse au début de l'opération et qu'ensuite on relève graduellement, de façon à éviter la projection des poussières et des flammes; pour le rem-

placer, on élève en même temps un mur en briques réfractaires, que l'on soutient au moyen de barres de fer.]

A Froges (Isère), on emploie des fours (fours HEROULT) qui servaient autrefois pour la préparation de l'aluminium. Le four A (fig. 590) consiste en un creuset de graphite *a*, muni extérieurement d'un revêtement en fonte; il a la forme d'un parallélépipède de 1,80 m. \times 1,5 m. \times 1,5 m. Il est percé d'une cavité *d*, communiquant à sa partie supérieure avec un orifice de chargement E, et à sa partie inférieure avec un trou de coulée B, pour l'évacuation du produit fondu de la réaction; ce dernier est recueilli dans le bassin *c* placé au-dessous de B. La masse du four forme l'électrode négative, qui est isolée du sol par des roulettes. Les conducteurs négatifs I sont fixés par des boulons sur la paroi d'arrière du four A. L'électrode positive est formée par une tige de charbon D de 20 cm. de côté, serrée par quatre griffes M d'une mâchoire K, dont les deux plaques servent de point d'attache aux six câbles du conducteur positif N. La mâchoire K est fixée à une tige filetée P, qui permet de la soulever ou de l'abaisser, par l'intermédiaire d'un système d'engrenages SR, manœuvré au moyen de la tige V et du volant Z.

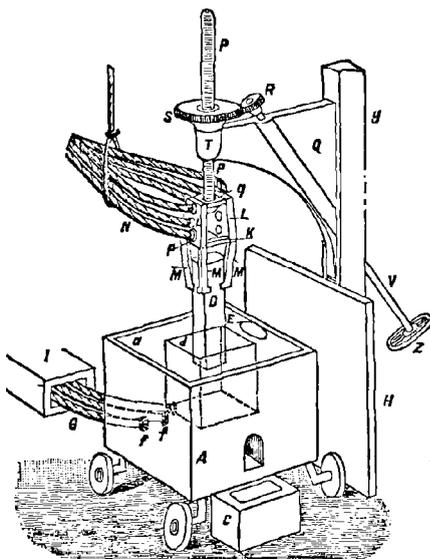


Fig. 590. — Four à carbure de Heroult.

Pour préparer le carbure de calcium, un ouvrier commence par remplir le creuset, par l'ouverture E, avec un mélange de chaux pulvérisée et de coke concassé. L'ouvrier chargé de la surveillance du four demeure continuellement près du volant Z; il est protégé contre la chaleur rayonnée du four par l'écran en mica H; il a sous les yeux un ampèremètre et un voltmètre placés dans le circuit électrique du four et fixés sur le poteau *y*. Dès que le creuset est rempli, il abaisse progressivement l'électrode en charbon D, en tournant le volant Z, de manière à échauffer la masse et à former ensuite un arc lumineux entre le charbon D et le contenu du creuset. On voit le charbon devenir rouge sur presque toute sa longueur, tandis qu'une grande flamme s'échappe par l'orifice de chargement E. L'ouvrier règle la position de l'électrode d'après les indications de l'ampèremètre et surtout du voltmètre. Il juge de l'état de la réaction par la grandeur et la couleur de la flamme. Lorsque la réaction touche à sa fin, un ouvrier débouche le trou de coulée, pendant qu'un autre recharge le creuset par l'orifice E. Le carbure fondu s'échappe en un jet incandescent et tombe dans le bassin C où il se refroidit pendant la coulée. L'électrode reste plongée dans le creuset et, par conséquent, le courant n'est pas interrompu. La marche du four est donc continue, mais on procède par charges et coulées successives. On fait une coulée toutes les 40 minutes environ.

SIEMENS et HALSKE (1898) disposent au-dessous de l'ouverture de coulée la pièce saillante T (fig. 591), de façon que la masse fondue puisse couler dessus, mais que le mélange brut s'échappant du trou de coulée soit retenu par elle. Dans la figure 591, K indique le charbon formant l'électrode supérieure mobile, F la caisse en fer formant le creuset, C le revêtement en briques réfractaires, K' une couche formée de plaques de charbon et de fer, dans laquelle est ménagée l'ouverture de coulée, T la pièce saillante déjà mentionnée. Celle-ci est munie supérieurement d'une surface conique et l'orifice inférieur du trou de coulée se trouve à une distance telle que le mélange brut qui en sort s'accumule suivant l'angle de tassement B sur T, sans rouler dessus. Par conséquent autant il est travaillé et entraîné du mélange P dans l'arc voltaïque, autant il peut en tomber librement à côté et au-dessous de l'électrode supérieure; mais la pièce saillante T empêche la chute de la matière hors du four. Le produit fondu s'accumulant sur le sommet de T coule au contraire sur sa surface.

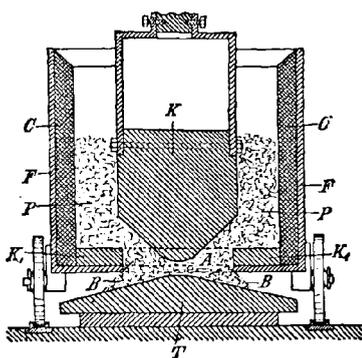


Fig. 591. — Four à carbure de Siemens et Halske (1898).

également en charbon, mais en forme de tube; *p* est un tube de fer par lequel les gaz qui se forment dans l'arc et qui, montant dans le canal *o*, se rendent dans le collecteur de poussière *z*. De ce dernier, les tubes *i* et *h* conduisent dans le réchauffeur *a*. Dans l'ouverture *f* de ce dernier est fixé le tube abducteur conduisant à la cheminée. En outre, au-dessous de l'ouverture de coulée *w*, un tube coudé *d* est exactement adapté au moyen d'un anneau *e* rempli d'une matière pulvérulente; sur *d* s'emboîte un tube mobile *b*, suspendu à une chaîne *t*. Sur un cercle *g* entourant le tube coudé *d* est fixé un levier *l* qui, au moyen d'un contre-poids *v*, exerce sur le tube coudé une pression de bas en haut et le maintient. Au début de la fusion, *b* est complètement relevé et le tube coudé *d* est rempli de la matière à traiter dans le four, après quoi l'opération est commencée. Dès qu'une certaine quantité de masse fondue s'est produite dans l'ouverture de coulée, et en même temps il tombe toujours aussi dans cette ouverture une certaine quantité de la matière contenue dans le four, on abaisse un peu *b*, de façon que la matière renfermée dans le tube coudé descende un peu. On renouvelle cette manœuvre à des intervalles réguliers, toutes les fois qu'il s'est formé dans l'ouverture de coulée une certaine quantité de produits. Par suite de cela, le tube *b* est de plus en plus abaissé, jusqu'à ce qu'il finisse par prendre une position presque horizontale; on retire alors à l'aide d'une pelle la matière qu'il renferme et on le ramène à sa position primitive.

Les fours de la fabrique de carbure de Vernier, près Genève, sont formés de creusets cylindriques en charbon comprimé, de 1,50 m. de diamètre et 80 cm. de hauteur; ils sont entourés d'une chemise en tôle. Au moyen de quatre trous de

l'aide de la flamme de chalumeaux oxyhydriques et ensuite à 3000° au moyen de l'électricité. Le four se compose d'une cuve verticale B en matière réfractaire et entourée d'une chemise A (fig. 595); il se termine inférieurement par un tube K servant à l'écoulement du carbure formé. Il est chargé avec un mélange pulvérisé de chaux et de charbon en excès, qui, au fur et à mesure que s'écoule inférieurement le carbure fondu, descend dans la cuve, en traversant successivement trois zones de chauffage avec des températures graduellement croissantes. La zone supérieure C est chauffée par la combustion du charbon en excès au moyen d'air soufflé par plusieurs tuyaux D; le mélange de charbon et de chaux est ainsi porté à 1800-2000° environ. Dans la zone suivante E, il est exposé à la chaleur de combustion d'un mélange d'hydrogène ou de gaz à l'eau avec de l'oxygène ou de l'air, qui sont soufflés par un ou plusieurs tubes doubles FG et est ainsi chauffé à environ 2300-2400°, jusqu'à ramollissement commençant. Il arrive enfin dans la zone inférieure H, dans la région de l'arc voltaïque, qui jaillit au centre de la cuve entre les électrodes de charbon I; l'arc n'a plus par conséquent à fournir que le peu de chaleur qui est maintenant nécessaire pour la formation proprement dite du carbure; la consommation d'énergie électrique serait donc beaucoup moindre que dans les autres fours.

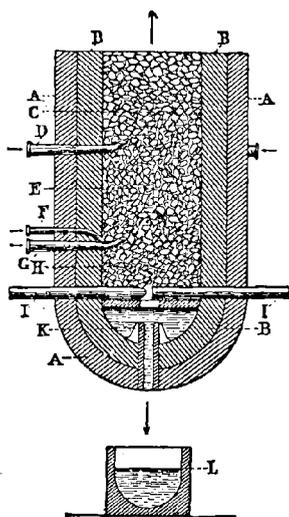


Fig. 595. — Four à carbure de Pictet.

Afin de préserver la partie inférieure du four contre la haute température du carbure fondu, le tube d'écoulement K est disposé de façon que son extrémité supérieure fasse un peu saillie de la cuve. Il se forme alors autour de l'orifice du tube une couche stagnante de carbure, qui se refroidit et s'épaissit peu à peu, et protège la paroi du four sous-jacente contre l'action de carbure nouvellement formé qui vient se rassembler dans cette région avec une température de 3000° environ. Le vase L sert pour recevoir le produit sortant du four. Le travail du four est continu, si l'on a soin de le recharger suffisamment toutes les fois que cela est nécessaire.

D'après NICOLAÏ (1898), la perte totale dans le four à carbure s'élève à 22-24 volts. Cela explique pourquoi on indique comme nécessaire pour la production du carbure la tension de 78 volts, bien qu'en réalité une tension de 45 volts soit suffisante même pour les arcs voltaïques les plus intenses. On a en outre constaté que le carbure qui a été le plus longtemps exposé à l'action du courant électrique était celui qui avait le moins de valeur. On a refondu un carbure qui produisait 330 litres de gaz acétylène; le carbure ainsi obtenu ne donnait plus alors que 290 à 300 litres; une nouvelle refonte du carbure primitif ne donna plus ensuite qu'un rendement de 240 litres. NICOLAÏ n'obtint un carbure à peu près uniformément bon que lorsqu'il se servit de fours tout à fait plats, dans lesquels il se produisait des blocs de carbure fondu épais seulement de 5 cm. Il recommande le dispositif représenté par les figures 596 à 598.

Sur l'arbre a , mis en rotation par un engrenage ν , est établie une couronne métal-

lique *d*, reliée au moyeu *c* par les bras *b* et dont la périphérie est munie de deux rebords *e* concentriques à l'axe *a*, qui en font une gouttière en forme de \square . L'intérieur de cette gouttière est muni d'un revêtement *f* réfractaire, mais bon conducteur, qui est mis en communication conductrice par l'arbre *a*, à l'aide des bras *b* se reliant à la couronne métallique *d*. Pour soutenir cette dernière, il y a au-dessous de sa périphérie en différents endroits des tiges *g*, dont l'extrémité inférieure

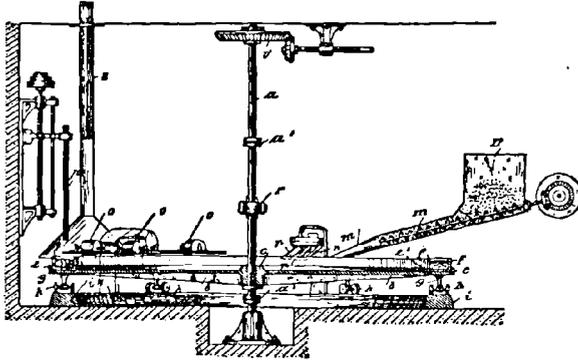


Fig. 596. — Four à carbure de Nicolai; coupe verticale.

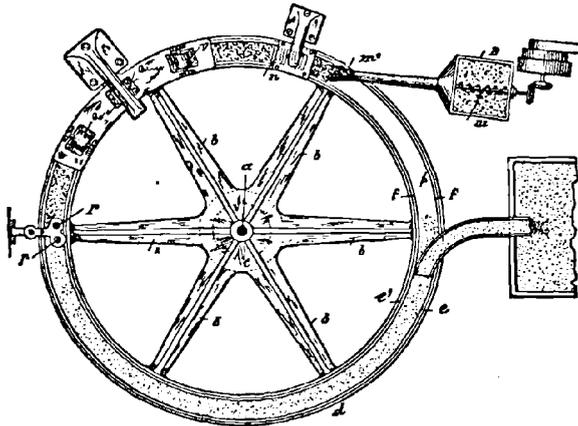


Fig. 597. — Four de Nicolai; coupe horizontale.

est munie d'un trou dans lequel passe l'essieu de deux galets accouplés et reliés électriquement; ces galets reposent eux-mêmes sur le massif en maçonnerie *i*. Le mélange de chaux et de charbon est amené sans interruption du réservoir *B*, par une vis sans fin *m*, qui, par le tube *m'*, le déverse dans la gouttière de la couronne *d*; la quantité de matière ainsi déversée par heure varie avec la vitesse de la vis *m*, vitesse qui peut être modifiée à volonté. Afin de

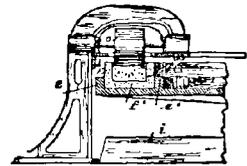


Fig. 598. — Four de Nicolai; coupe verticale de la couronne en avant d'un rouleau tasseur.

répartir uniformément dans la gouttière le mélange qui y est apporté, il y a en certains points des sortes de racles *n*, qui, dans leur forme la plus simple, se composent de plaques placées obliquement par rapport au mouvement horizontal de la couronne *d* et qui laissent un certain jeu entre le fond de la gouttière et l'arête la plus basse des racles *n*. — En outre, afin de tasser le mélange uniformément réparti par les racles, il se trouve plusieurs rouleaux à ressort *o*, qui sont établis suivant leur longueur parallèlement aux rayons de la couronne métallique et qui pendant que celle-ci tourne sont également mis en rotation par la pression qu'ils exercent à la surface du mélange de chaux et de charbon contenu dans la gouttière.

Pour opérer la fusion du mélange contenu dans la gouttière, il y a en un point

convenable de la couronne *d* une électrode *p* mobile verticalement, qui peut être réglée automatiquement ou manœuvrée à l'aide de la main. Le courant est fermé, d'une part, par le contact *p* relié à la source électrique et, d'autre part, au moyen de l'arbre *a* rattaché à l'aide de l'anneau *r* au conducteur de retour, et de cette façon il est établi par les bras de la couronne *d* une communication métallique avec le revêtement réfractaire *f*, qui est en même temps bon conducteur. L'axe *a* est isolé d'une façon convenable par des disques mauvais conducteurs des autres parties métalliques du dispositif conduisant le courant, tandis que les gaz chauds qui se dégagent de la masse fondue sont entraînés au dehors par une cheminée. Le carbure produit par le courant électrique est retiré de la gouttière par un couteau *t*, placé obliquement, qui, comme un fer de rabot, enlève sous forme de copeaux la couche de carbure qui se trouve dans la gouttière et s'est solidifiée; le carbure ainsi extrait est déversé dans un récipient placé à côté de la couronne.

La fabrique de carbure de calcium de Méran (Tyrol) reçoit de l'usine électrique de l'Etsche 1000 chevaux, pour lesquels elle a à payer la somme de 100 000 francs. Le courant qui sert pour le chauffage des fours est réparti dans 3 transformateurs et est porté par chacun d'eux de 260 Kw. à une tension de 33 volts. Afin de pouvoir travailler d'une façon continue, les fours sont groupés par deux; à chaque groupe appartient une électrode mobile sur une grue au-dessus des deux fours, qui est amenée alternativement à l'un des deux fours, tandis que l'autre est vidé ou chargé à nouveau. De longues interruptions de travail ne deviennent nécessaires que lors du changement d'une électrode usée contre une électrode neuve.

Le prix de revient du carbure de calcium s'établit de la façon suivante :

Matière première. — L'expérience a montré qu'il faut pour 1 tonne de carbure :

a. 650 kg. de charbon.....	26 ^{fr} ,00
b. 940 — de chaux.....	18 ,81
Électrodes.....	16 ,52

Force :

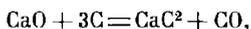
a. 6 400 chev.-heure, au prix de 50 fr. par an et chev. pour la production du carbure lui-même.....	45 ,81
b. 200 chev. par tonne de carbure pour la pulvérisation, le pesage, le transport, la préparation des électrodes, la perte d'énergie dans les conducteurs, etc., avec une production de 6,5 tonnes par jour.....	5 ,00
Main-d'œuvre : 21 ouvriers de jour et 9 de nuit.....	18 ,50
Amortissement.....	24 ,87
Frais généraux (appointements, impôts, licences, chauffage, frais de bureau, etc.).....	20 ,25
Transport de la fabrique à la gare.....	3 ,00
Réparations et renouvellement du matériel.....	7 ,50
TOTAL.....	186 ^{fr} ,26

Le prix de revient du carbure de calcium dépend essentiellement, d'après WOLFF (1898) : 1° du prix de la force; 2° du prix des matières premières, et 3° du rendement. Des forces hydrauliques doivent seules être employées pour la production de l'électricité nécessaire à la fabrication du carbure. La chaux ne doit pas contenir plus de 2 p. 100 d'impuretés et elle doit avant tout être exempte autant

que possible d'acide silicique, de magnésie et de phosphates, et le charbon qui est ordinairement employé sous forme de coke doit contenir aussi peu que possible de soufre et de phosphore. Le rendement en carbure reste encore beaucoup au-dessous de la théorie. Abstraction faite des pertes de force aux turbines et au transformateur, pertes qui s'élèvent à 17 p. 100 environ, l'énergie électrique n'est aussi qu'incomplètement utilisée dans le four. Dans les usines bien établies et bien dirigées, on obtient tout au plus 4 kg., tandis que dans la plupart des fabriques le rendement est encore plus faible et on ne dépasse pas beaucoup 3 kg.

D'après LIEBETANZ (1899), l'usine à carbure de Hagen (Westphalie) emploie surtout de la vapeur; celle du *Phénix*, à Berge-Borbeck, utilise des gaz de hauts fourneaux pour la fabrication de carbure de calcium. L'énergie nécessaire pour 1 kg. de carbure est évaluée par PICTET à 2 950 cal. ou 3 300 watts, par SIEBER à 4 432 cal. ou 5 130 watts-heure. Par conséquent 1 chev. effectif donne d'après PICTET en 24 heures 4,8 kg. de carbure, d'après SIEBER 3,44 kg. Dans la pratique, avec des fours convenablement disposés, on arrive à produire en 24 heures 5 kg. de carbure par Kw. et 3,68 kg. par cheval effectif. Les 200 Kw. nécessaires pour la production de 1 000 kg. de carbure exigent donc 272 chev. disponibles aux électrodes du four. En tenant largement compte de toutes les pertes de force et n'admettant qu'un effet utile de 75 p. 100 pour les machines électriques et motrices, 450 chev., en nombre rond, seraient nécessaires pour obtenir aux électrodes du four les 272 chev. effectifs indiqués précédemment.

Les calculs relatifs à la chaleur nécessaire pour la formation du carbure sont par conséquent très différents. Conformément à l'équation :



quelques-uns ne veulent que 2C chauffés à 3 000° ou même seulement à 2 000°, d'autres 3C à 3 300°. Dans tous les cas, la chaleur spécifique du charbon sera beaucoup plus grande qu'à la température ordinaire¹ et en outre il y a lieu de tenir compte de la perte de chaleur pour l'oxyde de carbone se dégageant avec 2 500° environ.

La quantité de chaleur nécessaire pour la formation du carbure de calcium s'établirait donc de la manière suivante :

Chauffage de 24 kg. de carbone (C ²) à 3 000°.....	36 000 cal.
Réduction de 56 kg. de chaux (CaO) en 40 kg. Ca (C ²).....	131 400 —
Chauffage de 40 kg. de calcium à 3 000° (chal. spéc. = 0,18).....	21 600 —
	189 000 cal.
C + O = CO (voy. p. 47) = 29 400 cal.....	}
28 kg. d'oxyde de carbone à 2 500° = 17 400 cal. }	12 000 —
Quantité de chaleur nécessaire pour 64 kg. CaC ²	= 177 000 cal.
— — — 1 kg. de carbure =	2 800 —

Ces 2 800 cal. sont, d'après la page 719, égales à 3,24 kilowatts-heure, ou à 4,4 chev.-heure²; par conséquent, un cheval pourrait théoriquement fournir en

1. La chaleur spécifique du charbon de bois est, d'après WEBER, égale à 0,163 entre 0° et 24°, à 0,239 entre 0° et 224°; celle du graphite à 40° = 0,16, à 200° = 0,296, à 1 000° = 0,47; pour 3 000°, on peut donc admettre comme chaleur spécifique moyenne 0,5 au moins.

2. 1 kg. Ca se transformant en CaO (en dissolution) = 3 284 cal.

3. La chaleur de formation du carbure de calcium n'est égale, d'après FORCAND (1895), qu'à 10 cal. pour 1 kg. CaC², par conséquent peu importante.

24 heures 5,4 kg. de carbure, mais, en tenant compte des pertes de chaleur et de force, tout au plus 4 kg., si la chaleur du carbone et celle de l'oxyde de carbone ne sont pas utilisées pour le réchauffage du mélange frais de chaux et de charbon. On ne possède encore aucune indication relativement aux résultats fournis par le procédé PICRET.

Il a été parlé de l'emploi du carbure de calcium pour la préparation de l'acétylène (voy. p. 133).

ACIDE CARBONIQUE, OXYGÈNE ET PEROXYDE D'HYDROGÈNE

Acide carbonique. — Depuis que l'acide carbonique *liquide* se rencontre dans le commerce, son emploi a pris une grande extension dans certaines industries.

De grandes quantités d'acide carbonique se dégagent principalement sur les bords du Rhin (lac Laach, etc.), de sources ou de trous de sonde, du sol, en outre près Eyach et Börstingen sur le Neckar. La source d'acide carbonique près de Sondra en Thuringe fournit par heure 1000 m³ d'acide carbonique à 10 atmosphères de pression. Le gaz est exempt d'éléments ayant mauvaise odeur et mauvais goût et il contient plus de 99 p. 100 d'acide carbonique, le reste est de l'azote. On peut le dépouiller de ce dernier par le procédé de LUHMANN (1897). Ce procédé consiste à faire absorber par de l'eau à haute pression l'acide carbonique et l'azote, puis à expulser ce dernier de l'eau au moyen d'acide carbonique pur et maintenant à séparer de l'eau à basse pression l'acide carbonique pur. Ce dernier est ensuite liquéfié au moyen de pompes à compression.

L'acide carbonique est généralement préparé artificiellement d'après le procédé d'OZOUF. Ce procédé consiste à cuire dans des fours appropriés du carbonate de chaux et du coke ou à y brûler du coke seul. Les gaz qui se dégagent sont ensuite mis en contact avec une solution de carbonate de sodium ou de potassium, avec lesquels l'acide carbonique se combine :



en chauffant la solution du bicarbonate ainsi produit, on met l'acide carbonique en liberté et on reforme le monocarbonate, d'après l'équation :



après quoi l'acide carbonique est liquéfié par compression. Les gaz qui se forment lors de la cuisson de la chaux sont d'abord utilisés au chauffage de la chaudière dans laquelle se trouve la solution du bicarbonate, et ils arrivent ensuite dans les tours de lavage. Celles-ci sont des cylindres en tôle, qui sont revêtus intérieurement d'une maçonnerie et remplis de pierres calcaires. Les gaz de la fumée pénètrent dans la première tour, montent dans celle-ci, puis sont amenés au moyen de tuyaux dans la deuxième tour, et ainsi de suite. En montant dans les tours, les gaz rencontrent de l'eau, qui y est déversée sous forme de pluie, au moyen de pommes d'arrosoir. Dans ces tours, se précipitent les cendres entraînées et l'acide sulfureux combiné à de la chaux. De la dernière tour, les gaz maintenant refroidis sont aspirés au moyen d'un ventilateur de Roor et, après avoir traversé un laveur contenant une

solution de carbonate de potassium, afin de les dépouiller complètement de SO^2 , ils sont refoulés dans les appareils à absorption. Il y a ordinairement plusieurs appareils juxtaposés qui sont traversés successivement par les gaz de la fumée. Ce sont des réservoirs en tôle en forme de cylindres ou de boîtes, souvent munis d'agitateurs et dans lesquels se trouve une solution de carbonate sodique ou potassique. Les gaz pénètrent au fond de l'appareil par un tube percé de petits trous et ils traversent la solution sous forme de petites bulles, en perdant une partie de leur acide carbonique. Le reste du gaz se rassemble au-dessus de la solution, monte dans la partie supérieure de l'appareil et s'y rencontre avec d'autre solution alcaline, qui est refoulée par des buses étroites dans les appareils à absorption, et une nouvelle quantité d'acide carbonique est ainsi combinée. Lorsque les gaz ont ainsi traversé tous les appareils, ils se dégagent dans l'air.

La solution saturée d'acide carbonique coule par un tube de trop-plein dans un récipient, d'où elle est d'abord refoulée à l'aide d'une pompe dans le réchauffeur, où sa température est élevée à environ 70° par la solution de monocarbonate venant de la chaudière à décarbonater et elle passe ensuite dans celle-ci. La chaudière à décarbonater est une chaudière tubulaire, qui est construite à côté du four à chaux, ou à coke, et dans laquelle la solution saturée d'acide carbonique est chauffée à l'ébullition. A cette température, la solution abandonne son acide carbonique à l'état de bicarbonate et elle s'écoule ensuite vers le réchauffeur mentionné plus haut, où elle est refroidie par la solution du bicarbonate se rendant à la chaudière à décarbonater, elle passe ensuite dans un réfrigérant, puis dans un deuxième réservoir duquel elle est de nouveau refoulée par une pompe dans les appareils à absorption, pour recommencer à nouveau son mouvement circulaire.

L'acide carbonique mis en liberté dans le décarbonateur se rassemble dans le dôme et de là se rend mélangé de vapeur d'eau, d'abord dans le condensateur, où se précipite la vapeur d'eau, et ensuite dans le gazomètre. De ce dernier, l'acide est aspiré par une pompe; il traverse d'abord une tour exsiccatrice remplie de chlorure de calcium et ensuite une seconde tour, dans laquelle se trouve du charbon de bois récemment recuit, qui élimine les impuretés entraînées mécaniquement et les substances odorantes. L'acide carbonique passe maintenant dans la pompe à compression.

RAYDT (1897 et 1898) a perfectionné le procédé en employant du carbonate de sodium solide. Il met ce dernier sous forme de poudre dans un récipient clos en contact avec le mélange gazeux contenant l'acide carbonique, en présence de la quantité d'humidité nécessaire pour la transformation en bicarbonate, et il l'y laisse jusqu'à ce que cette transformation soit complète ou seulement partielle. L'introduction du mélange gazeux est ensuite arrêtée, et par un simple chauffage de la poudre du bicarbonate on expulse l'acide carbonique absorbé, après quoi le monocarbonate restant est de nouveau traité par le mélange gazeux contenant l'acide carbonique, et ainsi de suite.

D'après des indications plus récentes de RAYDT (1899), la chaleur nécessaire pour la décomposition du bicarbonate solide est empruntée entièrement ou partiellement à de l'acide carbonique chauffé, que l'on fait passer à travers le bicarbonate. Les gaz dégagés dans le four C (fig. 599) passent, le registre S étant ouvert et le registre S' étant fermé, par les carneaux J, pour venir chauffer le bicarbonate qui se trouve dans

l'appareil E et, traversant ensuite le laveur K et le ventilateur H, ils pénètrent dans un second appareil L, pour y transformer le monocarbonate en bicarbonate; après quoi, les gaz non utilisés sont évacués au dehors. Le trajet suivi par ces gaz est indiqué par des flèches pennées.

Dans le four C est établi un serpentín chauffeur D, qui est chauffé par les gaz du foyer qui l'enveloppent. De l'acide carbonique pur est aspiré par ce serpentín à l'aide de la pompe A, et chauffé; ce gaz pénètre avec une haute température à l'intérieur de l'appareil à dégagement E, où il traverse le bicarbonate. Cet acide carbonique, avec celui qui résulte de la décomposition du bicarbonate, se rend par E dans un gazomètre B. De là, l'acide carbonique employé pour le chauffage est réaspiré par la pompe à gaz A, pour retourner dans le mouvement circulaire, tandis que l'excès

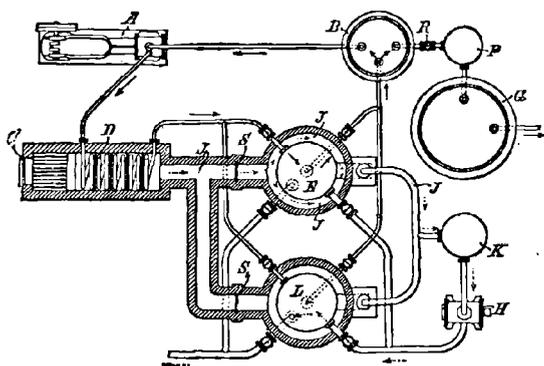


Fig. 599. — Appareil de Raydt pour la préparation de l'acide carbonique.

d'acide carbonique résultant du dégagement se rend, par une soupape régulatrice R fonctionnant avec un certain excès de pression, dans l'exciccateur F, puis dans le gazomètre G et de là où il doit être utilisé. Le trajet de l'acide carbonique est indiqué par des flèches non pennées.

[L'acide carbonique préparé par l'une ou l'autre des méthodes précédentes et rassemblé dans un gazomètre est refoulé de ce dernier dans un

compresseur, où il est soumis à une pression de 10 atmosphères; un deuxième compresseur aspire sous 10 atmosphères le gaz comprimé dans le premier et le porte à 20 atmosphères; enfin un troisième appareil reçoit l'acide carbonique provenant du second et l'amène à la pression de 70 atmosphères, sous laquelle il est liquéfié.

Depuis quelque temps, on utilise avec beaucoup d'avantages l'acide carbonique *presque pur* qui se produit dans l'alcoolisation des matières amylicées au moyen des moisissures (d'après le procédé COLLETTE et BOIDIN; voy. t. II). Le gaz sortant des cuves de fermentation se rend dans un gazomètre, d'où une pompe l'extrait pour le faire passer à travers une série de filtres destinés à l'épurer complètement. En sortant de ces filtres, qui consistent en cylindres renfermant des matières liquides dont la composition est tenue secrète, l'acide carbonique passe dans de l'acide sulfurique et se rend ensuite aux compresseurs. Ainsi préparé, l'acide carbonique liquide reviendrait à 8 centimes le kilogramme.

L'acide carbonique liquide est livré au commerce dans des bouteilles en acier fondu, parfaitement recuites, afin d'éviter leur explosion, et de 5 à 6 mm. d'épaisseur, au prix de 60 centimes le kg. Suivant L. GUILLET, l'acide carbonique liquide est actuellement fabriqué en France dans sept usines, dont deux utilisent l'acide carbonique de fermentation (celles de Maisons-Alfort et de Rouen) et sa production s'est élevée en 1899 à 3800 tonnes.

Usages. — L'acide carbonique liquide est employé pour la production du froid

dans les machines à glace (voy. p. 520), pour la fabrication des eaux gazeuses¹, usage pour lequel il remplace avantageusement l'acide gazeux produit directement, dans les brasseries, pour la saturation des bières d'exportation, dans les cafés (à la place de l'air comprimé) pour soutirer les bières en fûts et les distribuer aux consommateurs avec toutes leurs qualités, etc. L'acide carbonique peut être employé avec avantage pour conserver le beurre, dont il empêcherait l'altération pendant plus d'un mois.]

Oxygène et air atmosphérique. — Le procédé employé pour la préparation industrielle de l'*oxygène* est celui qui a été imaginé par les FRÈRES BRIN; ces derniers ont surmonté les difficultés pratiques de la méthode proposée par BOUSSINGAULT, méthode qui consiste à chauffer de la baryte au milieu d'un courant d'air et à décomposer ensuite par un chauffage plus intense le peroxyde de baryum formé.

Afin que la baryte soit poreuse et dure, on la prépare en calcinant de l'azotate de baryum. Ce dernier est introduit peu à peu dans des creusets en terre réfractaire, qui sont chauffés dans un feu de coke à 880° environ; il fond rapidement et se décompose aussi promptement en dégageant de l'oxygène et des oxydes de l'azote. Cette décomposition dure environ 3 heures, temps pendant lequel le contenu du creuset reste animé d'un vif mouvement par suite du dégagement des gaz. Il reste une masse poreuse, que l'on chauffe au rouge pendant une heure encore, afin d'achever la décomposition. On obtient de cette manière de la baryte poreuse, et en même temps dure. — Pour *purifier l'air*, on emploie des chambres à dessiccation remplies de chaux vive et une tour contenant des morceaux de soude caustique. L'air est d'abord dirigé sur la chaux, puis à travers la soude caustique et au sortir de ces appareils d'épuration il est presque exempt d'acide carbonique et d'eau.

Primitivement, on se servait pour le chauffage de la baryte de cornues en acier établies horizontalement, et pour l'oxydation on y faisait passer sous une pression de 1 atmosphère $\frac{3}{4}$ environ un courant d'air chauffé à environ 600°, tandis que la désoxydation était effectuée à 850° environ avec l'aide de pompes à vide.

On a ensuite constaté qu'à une température de 700° environ, un courant d'air sous une pression approximative de 1 atmosphère $\frac{3}{4}$ était suffisant pour produire l'oxydation de la baryte et que le peroxyde de baryum formé abandonnait une grande partie de son oxygène à la même température et dans un vide de 5 cm. de mercure. Théoriquement, 1 kg. de baryte peut absorber à peu près 1-2 hectol. d'oxygène et naturellement abandonner la même quantité. Dans l'ancienne pratique, lorsqu'on employait des températures différentes pour l'oxydation et la réduction, on obtenait à peu près la moitié de la quantité théorique, tandis qu'avec le procédé actuel on n'obtient que 10 litres environ d'oxygène par kg. de baryte. Mais une opération effectuée d'après l'ancienne méthode exigeait 4 heures, tandis que maintenant elle peut être répétée toutes les 10 ou 15 minutes, de sorte que la quantité d'oxygène obtenue en un temps donné est malgré cela beaucoup plus grande qu'autrefois. Dans l'appareil employé (fig. 600 à 602), les gaz de chauffage sont produits dans le générateur A, chargé par l'ouverture D. L'air pénètre par l'ouverture E, munie d'un registre. Les gaz du générateur sont brûlés dans la chambre B. Les canaux c amènent l'air nécessaire pour la combustion des gaz. Les produits chauds

1. [Huit kg. d'acide carbonique liquide renfermés dans un récipient de 10 litres donnent 4 000 litres de gaz à la pression ordinaire.]

de la combustion sont amenés par les ouvertures *e* dans les chambres contenant les cornues, d'où, après avoir enveloppé celles-ci, ils sont aspirés à la partie inférieure des chambres dans le rampant, suivant la direction des flèches. Une pompe aspire l'air nécessaire pour la formation du peroxyde et le refoule dans les épurateurs. Ceux-ci communiquent entre eux au moyen de tubes et de soupapes, de façon qu'un ou deux épurateurs à chaux puissent être mis en rapport avec un épurateur à soude caustique. De là, l'air passe, par le jeu d'un commutateur automatique, dans le tuyau *b*, qui le conduit aux soupapes de distribution *v* et *l* et par celles-ci d'abord aux séries extérieures de cornues, dans lesquelles l'air est refoulé de haut en bas, pour sortir ensuite par leur partie inférieure et pénétrer par les tubes de communication dans

les séries intérieures des cornues et les traverser de bas en haut. De ces cornues, l'air pauvre en oxygène est évacué par

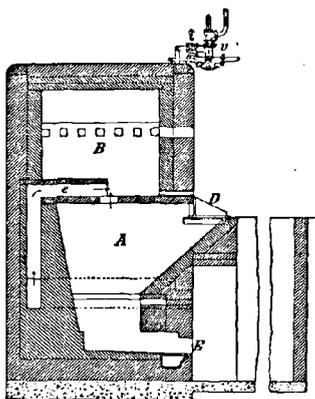


Fig. 600.

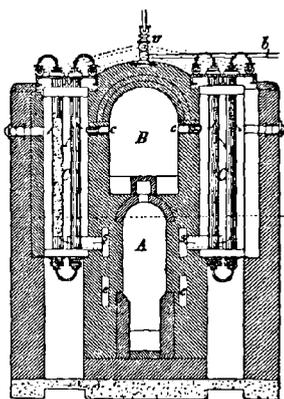


Fig. 601.

Appareil pour la préparation de l'oxygène.

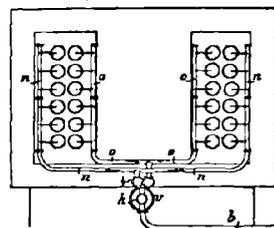


Fig. 602.

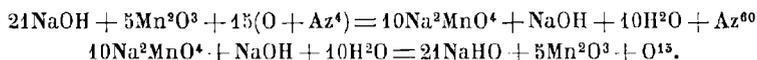
une soupape adaptée au-dessus de *v*. Les soupapes *v* et *l* sont disposées de façon qu'on puisse donner à l'air une direction opposée.

Lorsque l'oxydation est suffisamment avancée, le commutateur place les soupapes de façon que la communication des épurateurs avec les cornues soit supprimée et que la communication de celles-ci avec le cylindre aspirateur de la pompe soit établie. Par la diminution de la pression dans les cornues, la soupape d'évacuation de l'air se ferme d'elle-même et alors les conduites *n* et *o* sont en communication avec le tube *b*. Dès qu'un vide de 5 cm. de mercure environ est atteint dans les cornues, le dégagement de l'oxygène commence. Le gaz est refoulé à l'aide d'une pompe dans un gazomètre.

BOWMANN (1891) recommande pour la préparation de l'oxygène un mélange de peroxyde de manganèse et d'hydrate de sodium qui, exposé à une température de 450° environ au milieu d'un courant d'air atmosphérique, est transformé en manganate de sodium ; ce dernier est ensuite décomposé dans un courant de vapeur d'eau en peroxyde de manganèse, hydrate de sodium et oxygène, et le mélange de peroxyde de manganèse et d'hydrate de sodium ainsi régénéré est de nouveau transformé en manganate de sodium. Le produit est introduit dans des cornues, qui sont disposées en deux groupes communiquant entre eux et, au moyen de valves de renversement, avec des conduites de vapeur et d'air d'une part et des tubes abducteurs pour l'azote

et l'oxygène d'autre part, de façon que l'un et ensuite l'autre groupe puissent être mis alternativement en communication avec les conduites d'air et d'azote et ensuite avec les conduites de vapeur et d'oxygène, que par conséquent dans un groupe l'oxygène soit absorbé, tandis que l'autre groupe le laisse dégager et inversement.

CHAPMAN (1893) propose de faire passer sous pression de l'air à travers de la soude caustique liquide, dans laquelle est disséminé le bioxyde de manganèse pulvérisé. FANTA (1892 et 1894) et LAPOINTE (1897) indiquent des méthodes analogues :



PARKINSON (1892) recommande le permanganate.

KAUSSER recommande le *plombate de calcium*, Ca^2PbO^4 . Ce dernier, chauffé avec un carbonate alcalin, se dédouble en carbonate de calcium et peroxyde de plomb, qui par un chauffage ultérieur donne de l'oxygène libre; le mélange d'oxyde de plomb et de carbonate de calcium qui reste repasse à l'état de plombate de calcium, lorsqu'on le chauffe plus fortement au milieu d'un courant d'air. CLAUS (1893) veut aussi employer le plombate de calcium.

*Liquéfaction de l'air atmosphérique d'après Linde*¹. — Si l'on fait écouler un gaz sous une certaine pression dans un espace où règne une pression plus basse, la température du gaz écoulé, lorsqu'il est revenu au repos, est la même que celle qu'il possédait avant l'écoulement, tant que le gaz suit exactement les lois de MARIOTTE et de GAY-LUSSAC. Mais dès que pour surmonter ces forces internes une consommation de chaleur latente entraîne une augmentation de volume, le gaz après l'écoulement offrira une température plus basse qu'auparavant. Maintenant, comme on le sait, les lois mentionnées ne sont pas rigoureusement exactes pour l'air atmosphérique, même à la température ordinaire, et les expériences de THOMSON et JOULE en particulier ont montré qu'en réalité il se produit lors de l'écoulement un certain refroidissement, refroidissement qui s'élève en degrés à :

$$\varepsilon^{\circ} = 0,276 [p^2 - p^1] \left(\frac{273}{T} \right)^2,$$

si $p^2 - p^1$ indique la différence de pression en atmosphères et T la température absolue du gaz. Plus le volume spécifique de l'air est diminué (par augmentation de pression et abaissement de température), plus ce refroidissement est considérable.

Dans la figure 603, C représente un compresseur à l'aide duquel on fait passer l'air de la pression p^1 à la pression plus élevée p^2 . L'air dans ce changement de pression s'est échauffé de la température t^1 à la température t^2 ; en passant ensuite à travers le réfrigérant K, dans lequel la chaleur lui est enlevée par de l'eau froide ou un autre corps froid, sa température descend, à une pression constante p^2 , de t^2 à t^3 . Dans cet état, l'air est amené à un appareil à contre-courant G¹ et, par son passage à travers ce dernier, sa température est encore abaissée (à t^4). A l'extrémité de cet appareil se trouve une soupape régulatrice R¹, au moyen de laquelle l'air s'écoule dans le vase V¹ (également protégé avec soin contre toute absorption de chaleur), où règne la pression p^1 . — Après l'écoulement, l'air offrira une température t^3 , qui

1. VOY. J. LEFÈVRE, *La liquéfaction des gaz et ses applications*, Masson et C^{ie}, Paris.

sera d'autant plus au-dessous de t^4 , que la différence de pression $p^2 - p^1$ sera plus grande et la température t^4 plus basse. Maintenant, l'air avec la température t^5 pénètre dans l'appareil à contre-courant G^1 en sens contraire de l'air y arrivant et sa température est ainsi encore plus abaissée par ce dernier, de sorte que les deux températures t^4 et t^3 vont continuellement en s'abaissant, jusqu'à ce qu'un apport de chaleur de l'extérieur ou une mise en liberté de chaleur à l'intérieur, établisse un état d'équilibre. Ce dernier se produit dès que le refroidissement est arrivé au point de condensation de l'air atmosphérique, alors que commence une liquéfaction, pendant laquelle de la chaleur latente devient libre. Cet état d'équilibre étant atteint, une partie de l'air entrant, absolument déterminée et se réglant d'elle-même, se rassemblera à l'état liquide dans le vase V_1 , tandis que l'autre partie, en traversant l'appareil à contre-courant, retourne au compresseur C. Mais le liquide rassemblé dans le vase V_1 , se rend par une deuxième soupape régulatrice R_2 dans le vase V_2 , où règne la pression atmosphérique p^0 . Dans la réduction de la pression de p_1 à p^0 , une partie du liquide se vaporise, par conséquent une partie de l'azote. Si, au liquide contenu dans le vase V^2 , on apporte de la chaleur, de façon qu'une partie plus ou moins grande de l'air porté par le compresseur C à la pression p^2 s'écoule par la spirale s , on peut pousser aussi loin qu'on le désire la vaporisation de l'azote et ensuite faire écouler par le robinet h l'oxygène ne contenant plus que peu d'azote ou même pas. L'azote se dégageant en A prend dans un appareil à contre-courant G^2 de la chaleur à l'air comprimé y arrivant. Lorsque l'oxygène ne doit pas être obtenu sous forme liquide, mais à l'état de gaz, on fait passer le liquide par l'appareil à contre-courant G en sens inverse d'une troisième partie de l'air comprimé, la chaleur nécessaire pour la vaporisation et le réchauffement de l'oxygène étant alors empruntée à l'air comprimé. De cette manière, on arrive à une revivification complète du froid employé pour le refroidissement et la liquéfaction de l'air, et la machine a uniquement à produire le froid nécessaire pour couvrir les pertes. La pompe d'alimentation P sert pour remplir la machine de gaz et remplacer le gaz liquéfié.

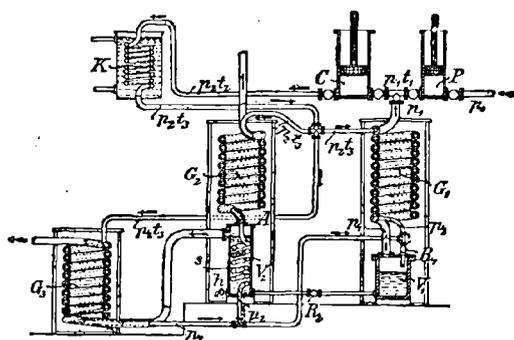


Fig. 603. — Appareil de Linde pour la liquéfaction de l'air.

[On peut aussi se servir avec beaucoup d'avantage pour la *préparation de l'oxygène* de l'appareil construit par LINDE spécialement pour cet usage. On pourrait obtenir avec cet appareil, par cheval-heure, 1 m³ d'oxygène à la pression atmosphérique et la température ambiante'.]

La préparation de 1 kg. d'air liquide exige encore, d'après LINDE (1899), une énergie de 3 chev. environ; mais cette dernière pourra, par le perfectionnement des machines, être abaissée à 1,5 chev. Lorsqu'on prépare de grandes quantités, le prix

1. Voy. J. LEFÈVRE, *La liquéfaction des gaz*, p. 144.

de revient s'élève à 0^r,0125. Pour conserver de petites quantités d'air liquide, on se sert de flacons en verre à deux parois, dans l'intervalle desquelles on a fait le vide et dont la surface extérieure est argentée, afin d'empêcher l'absorption de chaleur rayonnante. D'un flacon, dont l'intervalle des parois a été bien privé d'air, le dernier reste d'air liquide ne se vaporise qu'au bout de 14 jours. Pour de grandes quantités, il n'existe pas encore de récipients convenables; dans la conservation en capsules métalliques ouvertes, la vaporisation s'élève à 2 p. 100 et il n'est pas à croire que l'on parvienne à abaisser au-dessous de 1 p. 100 la perte par vaporisation.

D'après LINDE, les applications industrielles de l'air liquide ne pourront être que restreintes. Les grandes espérances que sous ce rapport on a fondées sur ce nouveau produit vont au delà des limites possibles. On peut mettre à profit sa basse température d'ébullition (— 190°), on peut utiliser son énergie comme force motrice et la propriété du liquide de devenir d'autant plus riche en oxygène que la vaporisation dure plus longtemps. A cause de la question du coût, on ne peut songer à son utilisation comme agent de réfrigération que pour le cas où il s'agit de températures si basses que celles-ci ne peuvent plus être obtenues avec des machines frigorifiques (la limite est à — 50°), et alors le prix de revient ne devrait pas être pris en considération. L'air liquide constitue du reste un remarquable agent de thérapeutique; on peut avec lui rafraîchir et en même temps ventiler les chambres des malades (air riche en oxygène). Pour la production d'une force d'expansion mécanique, il ne joue qu'un rôle secondaire. L'idée de construire un moteur rationnel n'est pas réalisable. Lorsque le prix de revient n'est pas en jeu, ici également l'avantage n'est pas en question. On pourra augmenter beaucoup le rendement d'une torpille si, au lieu d'air comprimé, on emploie de l'air liquide. Les mélanges riches en oxygène peuvent être employés pour obtenir la combustion plus complète, notamment des charbons de peu de valeur. Nous devons aussi mentionner l'emploi, pour le sautage des mines, du pétrole et de la poudre de charbon avec de l'air liquide (voy. p. 821).

Les points d'ébullition et de fusion suivants ont été déterminés par LADENBURG (1899) :

	Point d'ébullition.	Pression. mm.	Point de fusion.
Oxygène.....	— 181°,4	745	—
Azote.....	— 142°,4	757	— 150°,0
Ammoniaque.....	—	—	— 77°,05
Méthane.....	— 152°,5	749	—
Éthane.....	— 85°,4	749	— 171°,4
Éthylène.....	— 102°,65	757	—

Ozone. — Parmi les nombreux appareils qui ont été proposés pour la préparation de l'ozone¹ nous ne mentionnerons que le suivant. Cet appareil, imaginé par TINDAL (1899), se compose d'une boîte *a* (fig. 604), dans laquelle se trouve la rigole *b* en forme de demi-cylindre et munie d'une couche d'émail; cette rigole est couverte par le disque de verre *c*, qui est maintenu au moyen de bandes de tôle recourbées faisant ressort et qui sont elles-même serrées par des vis. Les disques de verre *c* sont

1. Voy. AD. MINET, *Traité d'électro-chimie*, p. 327 et suiv.; voy. aussi OTTO, La production industrielle de l'ozone, in *Revue générale de chimie pure et appliquée*, t. II, p. 405, Paris, 1900.

munis d'une série de trous traversés par des vis *f*, dans la tête (*f*₁) fendue desquelles sont fixés les disques métalliques demi-circulaires *g*. Les vis et avec elles les disques *g* sont maintenus dans leur position par les écrous *h*. Le conducteur de haute tension est relié directement aux vis *f*, le deuxième conducteur l'étant aussi directement à la boîte *a*. Le gaz à ozoniser est introduit par l'ouverture *k* dans le canal formé par la rigole *b* et les disques en verre *c* et il sort ensuite par l'ouverture *k*₁; pendant que le gaz traverse la rigole, le courant passe avec une uniformité parfaite en décharges obscures entre *g* et *h*.

L'ozone est recommandé pour le *blanchiment* du fil, de la dextrine, etc.; pour l'épaississement de l'huile de lin, l'amélioration du goût des spiritueux, etc. On a en outre trouvé que, si, dans un liquide à stériliser, il y a, en même temps que les bacilles, des substances oxydables, toutes les oxydations, lorsqu'on fait passer dans ce liquide un courant d'ozone, sont en général effectuées tout d'abord et que ce n'est

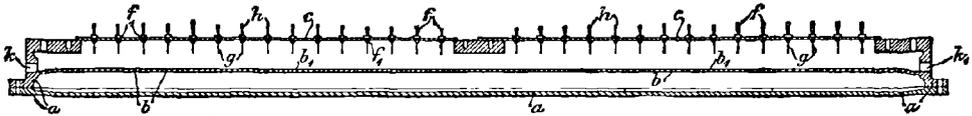


Fig. 604. — Appareil de Tindal pour la préparation de l'ozone.

qu'ensuite que les bacilles sont tués; la destruction de ces derniers a cependant lieu presque instantanément et elle s'étend à toutes les espèces étudiées, par conséquent aux bacilles du choléra, du typhus, du sang de rate ou des germes pathogènes en général. Relativement à la technique de la stérilisation de l'eau impure, il résulte de là que l'ozone ne peut être employé avec avantage que lorsque l'eau est déjà assez pure. Mais lorsque celle-ci renferme une grande quantité de matières putrides, comme c'est aussi quelquefois le cas pour l'eau des fleuves, cette méthode serait trop coûteuse.

L'ozone pur ou l'air ozonisé pur est tout à fait différent de l'air des forêts, que l'on cite comme ozonifère; l'ozone pur, ne contenant ni azotate d'ammonium, ni peroxyde d'hydrogène, ni d'autres substances a une odeur de *moisi*, si cette expression est permise, et même fortement diluée son odeur n'est ni agréable ni réconfortante; à l'état concentré, elle affecte nos organes respiratoires à peu près comme le chlore. L'odeur du linge fraîchement blanchi est aussi tout à fait différente de celle de l'ozone. L'introduction d'ozone dans des locaux contenant de l'air vicié serait donc à peine agréable pour les personnes s'y trouvant.

Peroxyde d'hydrogène. — Le *peroxyde d'hydrogène* ou *eau oxygénée*, H_2O_2 , a acquis dans ces dernières années une grande importance. Pour le préparer, on délaye lentement dans de l'eau du peroxyde de baryum (voy. p. 910). Le mélange est ensuite abandonné à lui-même et brassé seulement toutes les demi-heures pendant 10 minutes, jusqu'à hydratation complète. L'opération exige 3 ou 4 heures, temps au bout duquel le bioxyde de baryum est transformé en une bouillie épaisse, complètement blanche. Pendant ce temps, on a préparé dans un vase revêtu de plomb un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique et refroidi le vase lui-même avec de la glace, de façon à abaisser la température du mélange acide à 10°, température qui pendant la réaction ne doit pas être dépassée. Maintenant, on commence à ajouter

de l'hydrate de peroxyde de baryum, par quantités ne dépassant pas 1,5 à 2 kg. et en agitant continuellement. La quantité totale de l'hydrate doit être ajoutée dans l'espace de 2 heures environ et le brassage continué pendant 4 heures. Après le dépôt du précipité, le liquide surnageant est décanté dans un autre vase refroidi de la même manière. Le liquide clair contient un excès d'acide et les impuretés qui proviennent des matières premières (sesquioxyde de fer, alumine et sesquioxyde de manganèse). A cette solution impure, on ajoute maintenant avec précaution de petites quantités d'hydrate de peroxyde de baryum, jusqu'à ce que tout l'acide soit neutralisé. Le liquide perd alors subitement sa couleur jaune. Il importe maintenant de séparer rapidement par filtration la solution d'avec le précipité. Le filtratum doit être immédiatement acidifié et dépouillé de la baryte au moyen d'acide sulfurique. On laisse le sulfate de baryum précipité se déposer pendant la nuit et on décante à l'aide d'un siphon la solution claire de peroxyde. Souvent aussi, on décompose du peroxyde de baryum délayé avec de l'eau au moyen d'acide carbonique sous pression et à l'aide d'acide phosphorique.

D'après WOLFFENSTEIN (1896), le peroxyde d'hydrogène peut être concentré par distillation, mais il doit avoir une réaction neutre ou acide. Il ne doit pas contenir de substances fournissant des peroxydes décomposables, comme par exemple les métaux lourds, et il doit être exempt de substances insolubles de toutes sortes, même de corps d'un caractère chimique tout à fait indifférent, comme le sable, par exemple. Un pareil peroxyde d'hydrogène peut alors être concentré avec ou sans le secours du vide jusqu'à 50 p. 100 environ. Évaporé jusqu'à ce degré, on peut maintenant continuer de le chauffer directement dans le vide, et alors il distille à mesure que la température s'élève des dissolutions encore plus concentrées de peroxyde d'hydrogène chimiquement pur, ou bien il peut d'abord être épuisé par un agent insoluble dans l'eau, l'éther par exemple. Ce dernier est ensuite éliminé par distillation et le peroxyde d'hydrogène, comme précédemment, est distillé au bain-marie, opération dans laquelle, à 68 mm. de pression et 84-85°, il passe à la distillation du peroxyde d'hydrogène à 99 p. 100, chimiquement pur.

Le peroxyde d'hydrogène est surtout employé pour le blanchiment des plumes (en les laissant séjourner à plusieurs reprises pendant 24 heures dans un bain très faiblement ammoniacal) et la soie tussah (qu'il n'attaque pas du tout, tandis que le peroxyde de baryum lui enlève tout son éclat), ainsi que pour celui de la laine et de l'ivoire ; on se sert aussi fréquemment de l'eau oxygénée dans la chimie analytique.

[Statistique des industries chimiques inorganiques. — L'état de l'industrie des principaux *produits chimiques inorganiques en France*, à la fin du XIX^e siècle est donné dans le tableau suivant, d'après les indications de L. GUILLET :

PRODUITS	NOMBRE D'USINES	PRO-	PRODUITS	NOMBRE D'USINES	PRO-
		DUCTION			DUCTION
		Tonnes.			Tonnes.
Acide sulfurique.....	50	869 500	Nitrate de potasse.....	2	1 800
Acide chlorhydrique.....	13	53 900	Bromure de potassium....	5	60
Acide azotique.....	10	7 100	Iodure de potassium.....	5	40
Soude.....	8	191 000	Sulfite de sodium.....	6	400
Chlorure de chaux.....	10	29 700	Bisulfite de sodium.....	4	800
Eau de Javel.....	13	10 500	— potassium.....	4	50
Superphosphates.....	81	873 000	— calcium.....	4	1 400
Sulfate d'ammoniaque.....	—	29 800	Nitrate de soude.....	1	400
Chlorhydrate d'ammoniaque.	6	630	Silicate de potasse.....	3	3 750
Ammoniaque.....	—	2 100	— soude.....	3	1 250
Acide fluorhydrique.....	6	1 100	Chlorate de potassium....	4	3 850
Iode.....	8	35	Permanganate de potassium.	3	150
Oxygène.....	2	18 000 m ³	Nitrate de strontium.....	1	10
Eau oxygénée.....	11	5 800	Magnésie.....	2	20
Bioxyde de baryum.....	4	875	Carbonate de magnésie....	2	80
Soufre régénéré.....	3	1 200	Sulfate de magnésie.....	4	1 000
Acide sulfureux.....	1	1 000	Oxyde de zinc.....	5	4 300
Phosphore.....	1	230	Sulfate de zinc.....	2	400
Orpiment.....	1	100	— fer.....	23	32 200
Acide carbonique liquide...	7	3 800	— cuivre.....	10	8 500
Sulfure de carbone.....	5	5 200	— d'aluminium....	10	10 500
Borax.....	4	3 500	Aluns.....	8	8 900
Potasse raffinée.....	—	2 200	Bichlorure d'étain.....	2	125
Potasse caustique.....	—	4 800	Tétrachlorure d'étain....	6	6 500
Potasse hydratée.....	—	6 400	Céruse.....	13	22 000
Soude de potasserie.....	—	2 520	Minium.....	9	7 300
Sulfate et chlorure de potas-	—	7 800	Sublimé.....	1	3
sium.....			Nitrate d'argent.....	3	25

L. GUILLET, dans l'étude à laquelle sont empruntés les chiffres qui précèdent, arrive aux conclusions suivantes : La grande industrie chimique et celle des engrais sont extrêmement prospères en France, et il en est de même de la fabrication d'un certain nombre de petits produits. Toutefois, on doit reconnaître qu'il y a des vides extrêmement importants; c'est ainsi qu'il n'est fabriqué en France, ni brome, ni chromates ou bichromates, de même que certaines industries ne suffisent pas à notre consommation.]

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE TOME PREMIER

CHAPITRE PREMIER

COMBUSTIBLES ET APPAREILS DE CHAUFFAGE

(PAGES 1 A 95.)

A. COMBUSTIBLES.

Généralités, 1. — Thermométrie, 2. — Historique, 2. — Thermomètres les plus employés, 3; (thermomètres à mercure, 3; à air, 4; électrique, 5; déterminations calorimétriques de la température, 5). — Détermination de la puissance calorifique des combustibles par la formule de Dulong, 9; par le calorimètre, 12 (calorimètre de F. Fischer, 12; obus calorimétrique de Malher, 15).

Bois et charbon de bois, 17. — Composition du bois, 18. — Carbonisation du bois, 18 (en meules, 19; en tas, 20; en fours, 20; extraction du goudron en Russie, 21; dans les Landes, 22; en Autriche, 22); expérience de Frey, 23; rendement des différents bois à la distillation sèche, 24.

Tourbe, 25. — Origine, 25. — Variétés, 26. — Composition, 26.

Lignite, 27. — Origine et gisements, 27. — Variétés, 28 (lignite fibreux, lignite commun, lignite terreux, 28). — Composition, 28.

Houille et anthracite, 29. — Principaux gisements houillers, 29. — Composition des houilles, 29. — Anthracite, 29. — Cannel-coal, boghead, etc., 31. — Classification des houilles, 31. — Statistique, 32.

Graphite ou plombagine, 33. — Gisements, 33. — Propriétés, composition et usages, 33.

Combustibles agglomérés, 34. — Briquettes de lignite, 34. — Briquettes de houille, 36. — Charbon de Paris, 36.

Coke, 36. — Fabrication, 37 (fours à coke, 37; avec condensateur pour le goudron et l'ammoniaque, 38; avec récupérateurs de chaleur, 39). — Propriétés, 46.

Combustibles gazeux, 46. — Gaz de générateurs, 46 (gazogène de Lürmann, 47; de Boëtius, 48; de Siemens, 48; d'Odelstjena, 49; de Blezinger, 49; de Perret, 50; de Dinz, 50). — Gazéification du carbone par l'acide carbonique, 50 (appareil de Siemens, 51). — Gazéification du carbone par la vapeur d'eau, 52. — Composition des gaz de générateurs avec ou sans injection de vapeur d'eau, 53. — Gaz mixte, 54 (appareils de Dowson, 54; de Taylor, 55; de Matter, 55). — Gaz à l'eau, 58 (appareil d'Essen et Witkowitz, 58); — composition, 61; usages, 62; prix de revient, 62. — Gaz naturel, 64.

B. APPAREILS DE CHAUFFAGE.

Généralités, 65. — Combustion, 65. — Fumée, 65; sa formation, 66. — Analyse des gaz de la fumée, 67.

Grilles et cheminées, 71. — Grilles, 71. — Cheminées, 74.

Chauffage des chaudières à vapeur, 74. — Emploi des combustibles liquides, 79; des gaz des hauts fourneaux, 79.

Chauffage des habitations, 80. — Historique, 80. — Chauffage par les cheminées et les poêles, 81; par l'air chaud, 85; par circulation d'eau chaude, 85; par la vapeur, 85; au gaz d'éclairage, 87.

Chauffage par les gaz de générateurs, 87. — Appareil de Heupel pour lignite, 88. — Four à verre de Siemens, 89. — Appareil de Schilling, 90.

Dissociation des gaz de la combustion, 93. — Libre développement de la flamme, 94.

CHAPITRE II

MATIÈRES ÉCLAIRANTES ET ÉCLAIRAGE

(PAGES 96 A 212.)

A. MATIÈRES ÉCLAIRANTES.

Gaz de houille, 96. — Historique, 96. — Produits de la distillation de la houille, 97. — Puissance calorifique du gaz d'éclairage, 101. — Fabrication du gaz brut, 103. — Purification du gaz brut, 113. — Essai du gaz d'éclairage, 120. — Carburation du gaz d'éclairage, 122. — Gaz portatif, 124.

Gaz à l'eau carburé, 125.

Gaz de bois, de tourbe, de résine, d'huiles, gaz d'air, 127.

Acétylène, 133. — Historique, 133. — Propriétés, 134. — Préparation, 135.

Pétrole, 141. — Historique, 141. — État naturel, 143. — Formation, 144. — Extraction, 145. — Propriétés et composition, 145. — Raffinage du pétrole brut, 147 (à Bakou, 148; à Péchelbroon, 157; aux États-Unis, 158). — Préparation de l'huile minérale de graissage, 161. — Usages du pétrole, 162.

Industrie de la paraffine et des huiles minérales, 164. — Historique, 164. — Extraction de la paraffine du pétrole, 164. — Extraction de la paraffine de la cire minérale, 164. — Extraction de la paraffine par distillation du lignite, 165. — Distillation du schiste bitumineux, 173. — Propriétés et usages de la paraffine, 175.

B. ÉCLAIRAGE.

Généralités, 176. — De la flamme, 177. — Photométrie, 178.

Éclairage à l'aide des bougies et des chandelles, 181. — Historique, 181. — Préparation des bougies stéariques, 181. — Bougies de paraffine, 186. — Bougies de cire (cierges, bougies filées, bougies de blanc de baleine), 186. — Chandelles, 187.

Éclairage à l'aide des lampes, 187. — Historique, 187. — Huiles d'éclairage et lampes, 188. — Lampes à aspiration, 189. — Lampes à pression, 190. — Lampes à pétrole, 190; lampes à incandescence par le pétrole, 192. — Éclairage par l'alcool, 192.

Éclairage au gaz, 195. — Pouvoir éclairant des différents éléments du gaz, 195. — Brûleurs ou becs, 195. — Éclairage par incandescence au moyen du gaz, 198. — Lumières diverses, 201.

Éclairage à l'acétylène, 202. — Brûleurs à acétylène, 202. — Lampes à acétylène, 204.

Éclairage électrique, 205. — Photométrie de l'arc voltaïque, 206. — Lampes à incandescence, 207.

Comparaison des différents modes d'éclairage, 208.

CHAPITRE III

MÉTALLURGIE CHIMIQUE

(PAGES 213 A 490.)

Généralités, 213. — État naturel des métaux, 213. — Extraction des métaux, 214. — Préparation préliminaire, 216. — Mélange des minerais, fondants, formation du lit de fusion, 217. — Produits métallurgiques, 217. — Scories, 218. — Propriétés des métaux, 220.

Fer, 223. — Minerais de fer, 223.

I. *Fabrication du fer brut ou fonte*, 225. — Grillage des minerais, 225. — Fusion, 226 (haut fourneau, 226; chauffage du vent, 227; conduite du haut fourneau, 234). — Frais d'établissement d'un haut fourneau, 235. — Quantités de chaleur consommées dans le haut fourneau, 236. — Quantités de combustibles consommées, 238. — Chaleur nécessaire pour la fusion, 240. — Utilisation des gaz des hauts fourneaux, 244. — Scories du haut fourneau ou laitiers, 246. — *Fer brut ou fonte*, 248.

II. *Analyse de la fonte (du fer ductile et de l'acier)*, 250. — Composition des fontes et des laitiers, 251.

III. *Moulage de la fonte*, 254. — Moulage en première et en seconde fusion, 254. — Méthodes de moulage, 259. — Fonte malléable, 260. — Fonte émaillée et tôle vitrifiée, 260.

IV. *Fer ductile, fer doux, fer soudé, fer fondu*, 260. — Extraction directe du fer ductile, 260. — Procédé Siemens, 261. — Procédé Imperatori, 262. — Fabrication du fer ductile par affinage de la fonte, 263. — Affinage au bas-foyer, 263. — Puddlage, 264. — Propriétés du fer ductile, 266. — Fer fondu (métal Mitis), 267.

V. *Procédé Martin-Siemens*, 269. — Procédé Martin-Siemens acide, 269. — Procédé Martin-Siemens basique, 271.

VI. *Procédé Bessemer*, 275. — Procédé Bessemer acide, 276. — Procédé Bessemer basique (procédé Thomas et Gilchrist), 279. — Scories du procédé Thomas, 283. — Recarburation du fer déphosphoré avec du charbon solide, 283. — Contrôle chimique de l'opération Thomas, 284.

VII. *Acier*, 285. — Acier d'affinage, 285. — Acier de carburation, 285. — Acier corroyé, 285. — Acier fondu, 286. — Acier de fonte et de fer ductile, 286. — Trempe en paquet, 287. — Teneur en carbone de l'acier, 287. — États dans lesquels se trouve le carbone dans le fer, 288. — Formes du fer et du carbone dans le fer ductile, 289. — Structure microscopique du fer, 290. — Influence de la chaleur sur la résistance de l'acier, 297. — Modifications de la structure du fer sous l'influence des chocs, 297. — Acier damassé, 299. — Composition de l'acier, 299. — Aciers divers, 300. — Classification des produits ferreux, 302. — Statistique de la production de la fonte, 303.

Manganèse, 304. — Minerais de manganèse, 304. — Préparation, 304. — Alliages de manganèse, 306.

Cobalt, 306. — Minerais de cobalt, 306. — Extraction du cobalt, 306. — Propriétés du cobalt, 307. — Couleurs de cobalt, 307. — Speiss, 308.

Nickel, 308. — Minerais de nickel, 308. — Extraction du nickel, 309. — Extraction du nickel d'après le procédé Mond, 313. — Extraction et raffinage du nickel par l'électricité, 315. — Propriétés et usages du nickel, 316.

Tungstène et chrome, 317.

Cuivre, 318. — Minerais de cuivre, 318. — Extraction du cuivre, 319. — Méthode continentale, 319. — Traitement des schistes cuprifères du Mansfeld, 322. — Extraction du cuivre des minerais du Rammelsberg, 324. — Méthode anglaise, 326. — Raffinage du cuivre natif, 328. — Application de l'appareil Bessemer à la métallurgie du cuivre, 328. — Extraction du cuivre par voie humide, 331. — Cémentation, 331. — Extraction et purification du cuivre par l'électricité, 334. — Raffinage du cuivre, 336. — Galvanostégie et galvanoplastie, 343. — Propriétés et usages du cuivre, 344. — Statistique, 344.

Alliages du cuivre, 345. — Bronze, 345. — Laiton, 347. — Argentan, 348. — Amalgame de cuivre, 349.

Plomb, 349. — Minerais de plomb, 349. — Extraction du plomb, 349 (méthode par précipitation, 349; méthode par grillage et réduction, 350; méthode par grillage et liquation, 356). — Poussières ou fumées, 357. — Plomb d'œuvre, 357. — Extraction et raffinage du plomb par l'électricité, 357. — Propriétés et usages du plomb, 359. — Alliages de plomb, 359. — Statistique, 359.

Argent, 360. — Minerais d'argent, 360. — Extraction de l'argent, 360. — Extraction de l'argent à l'aide du plomb, 361; désargentation du plomb d'œuvre par coupellation, 361; par pattinsonnage, 362 (raffinage de l'argent brut, 369), au moyen du zinc, 370 (pompe à plomb de Rözing, 372); procédés de Pattinson et de Parkes combinés, 373; affinage des alliages zinc-argent par électrolyse, 379. — Désargentation du plomb d'œuvre au moyen de l'électricité, 381. — Raffinage électrolytique de l'argent d'après Moebius, 382. — Amalgamation, 385; — européenne, 385; — américaine (procédé du patio), 385; — à la tina, 387; — au cazo, 387; procédé Kröncke, 388. — Extraction de l'argent par dissolution et précipitation, 388. — Grillage chlorurant (four de Stetefeldt), 388. — Méthode d'Augustin, 389; méthode de Ziervogel, 389; procédé Dewey-Walter, 390. — Autres méthodes pour l'extraction hydro-métallurgique de l'argent, 390. — Raffinage de l'argent, 394. — Propriétés de l'argent, 395. — Statistique, 395. — Alliages de l'argent, 397. — Argenture, 398. — Coloration en noir de l'argent, 399.

Or, 399. — Minerais d'or, 399. — Extraction de l'or, 400. — Extraction de l'or des sables aurifères par amalgamation, 400; procédé par imbibition, 400; extraction de l'or par dissolution au moyen du chlore, 401; extraction par le brome, 403; extraction par le cyanure de potassium (procédé Mac-Arthur-Forrest), 403; procédé Siemens-Halske, 404. — Séparation de l'or des alliages, ou affinage, 407. — Affinage par le sulfure d'antimoine, 407; par le soufre, 408; par le chlore, 408; par inqartation, 409; par l'acide sulfurique, 409. — Procédé électrolytique de l'affinerie de l'Allemagne du Nord, 410. — Propriétés de l'or, 413. — Statistique, 413. — Alliages de l'or, 414. — Mise en couleur de l'or, 416. — Essai de l'or, 416. — Dorure, 416.

Platine (et iridium), 418. — État naturel, 418. — Extraction du platine, 419. — Propriétés et usages du platine, 420. — Iridium, 421.

Étain, 422. — Minerais d'étain, 422. — Extraction de l'étain, 423. — Fonte au four à cuve, 423; fonte au four à réverbère, 424. — Raffinage de l'étain, 425. — Extraction de l'étain des déchets de fer blanc, 427. — Statistique, 427. — Propriétés de l'étain, 427. — Usages de l'étain, 428. — Étamage, 428. — Moiré métallique, 429.

Bismuth, 429. — Minerais de bismuth, 429. — Extraction du bismuth, 429. — Propriétés du bismuth, 431. — Usages du bismuth, 431. — Statistique, 431.

Antimoine, 431. — Minerais d'antimoine, 431. — Extraction de l'antimoine, 432. — Extraction de l'antimoine par électrolyse, 435. — Propriétés de l'antimoine, 437. — Alliages de l'antimoine, 437. — Statistique, 438.

Arsenic, 438. — État naturel, préparation et propriétés de l'arsenic, 438. — Acide arsénieux, 439. — Acide arsénique, 439. — Sulfures d'arsenic, 440.

Mercure, 441. — Minerais de mercure, 441. — Extraction du mercure, 441 (fours d'Ildria à pelletage continu de Czermak et Spirek, 442; — à cascades de Czermak et Novak, 443; — à cuve d'Exeli, 443; résidu ou stupp, 443; four d'Almaden à aludels, 446; — de Livermore, 446; fours de New-Almaden de Christy, 446; — à granzita, 447; — à tierras, 447; — d'Exeli, 448; — de Knox, 449). — Condensateurs, 451. — Propriétés et usages du mercure, 452. — Statistique, 452.

Zinc, 453. — Minerais de zinc, 453. — Extraction du zinc, 453. — Méthode silésienne, 454; méthode belge, 455. — Extraction du zinc au four à cuve, 456. — Extraction du zinc par l'électricité, 457. — Propriétés du zinc, 463. — Usages du zinc, 464. — Statistique, 464.

Cadmium, 465. — État naturel, propriétés, extraction et usages du cadmium, 465.

Sodium, potassium et lithium, 465. — Préparation du potassium et du sodium, 465. — Anciennes méthodes, 465; méthode électrolytique, 468. — Préparation du lithium par électrolyse, 470.

Aluminium, 471. — État naturel et historique, 471. — Extraction de l'aluminium, 471; anciens procédés, 471; procédés électriques, 472 (procédé de Cowles, 473; d'Héroult, 473; de Minet, 477). — Propriétés de l'aluminium, 478. — Galvanostégie de l'aluminium, 480. — Alliages de l'aluminium, 481. — Préparation des métaux difficilement fusibles (chrome, manganèse) à l'aide de l'aluminium, 485. — Statistique, 488.

Magnésium, 489. — Propriétés et extraction du magnésium, 489.

CHAPITRE IV

MATIÈRES PREMIÈRES ET PRODUITS INORGANIQUES
DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE

(PAGES 491 A 934.)

Eau, et glace, 491. — État naturel, 491. — Composition, 492. — Eau de source et eau de puits, 493. — Influence des éléments de l'eau sur ses usages, 494 (eau potable, 494; — d'alimentation des chaudières, 494; — pour les brasseries, 495; — pour les distilleries, les amidonneries, les sucreries et les papeteries, 496; — pour les tanneries et les fabriques de colle, 497; — pour le blanchiment et la teinture, 497; — pour les usages domestiques, 499). — Purification des eaux, 501 (filtration, 501; — précipitation chimique, 506; — distillation, 507). — Tuyaux de conduite, 512. — Eaux minérales artificielles, 513. — Eaux résiduelles, 514. — Glace, 517.

Soufre, 520. — État naturel, 520. — Extraction du soufre volcanique, 520. — Raffinage, 521. — Autres matières employées pour l'extraction du soufre, 523. — Propriétés et usages, 526. — Statistique, 526.

Sulfure de carbone, 526. — Fabrication, 526. — Raffinage, 530. — Propriétés et usages, 531. — Chlorure de soufre, 531.

Acide sulfureux, 532. — Préparation de l'acide sulfureux par grillage des sulfures métalliques, 532. — Composition des gaz de grillage, 538. — Acide sulfureux liquide, 539. — Propriétés et usages de l'acide sulfureux, 540. — Sulfite de calcium, 540. — Bisulfite de sodium, 541. — Hyposulfite de sodium, 541.

Acide sulfurique, 542. — *Acide sulfurique fumant*, 542. — Préparation, 542. — Propriétés et usages, 543.

Acide sulfurique ordinaire, 543. — Historique, 543. — Chambres de plomb, 544. — Tour de Gay-Lussac, 547. — Dénitrication de l'acide sulfurique nitreux, tour de Glover, 549. — Frais d'établissement d'une fabrique d'acide sulfurique, 555. — Conduite de la fabrication, 555. — Formation de l'acide sulfurique, 556. — Purification de l'acide des chambres, 564. — Concentration de l'acide sulfurique, 564. — Préparation de l'acide sulfurique monohydraté par congélation, 576. — Propriétés et usages de l'acide sulfurique, 577. — Statistique, 578.

Acide sulfurique anhydre, 578. — Préparation, 580.

Ammoniaque et sels ammoniacaux, 583. — Préparation de l'ammoniaque liquide, 583. — Extraction de l'ammoniaque de l'eau du gaz, 583. — Ammoniaque produit secondaire de la fabrication du coke et de la combustion de la houille et de la tourbe en gazogènes, 595. — Ammoniaque extraite de l'urine putréfiée, 596. — Ammoniaque des os, 597. — Ammoniaque produit secondaire de la fabrication du sucre de betteraves, 597. — Sels ammoniacaux importants au point de vue industriel, 598.

Chlorure de sodium et industrie des salines, 601. — État naturel du chlorure de sodium, 601. — Extraction du sel marin de l'eau de la mer, 602. — Extraction du sel gemme, 613. — Extraction du sel des eaux salées, 613. — Propriétés et usages du sel marin, 616. — Statistique, 617.

Sels de potasse, 618. — Extraction de la potasse des sels de déblai de Stassfurt, 618. — Sels de potasse du feldspath, des eaux de la mer, de la cendre des végétaux, 625. — Préparation de la potasse avec les vinasses de betteraves, 625. — Extraction de la potasse des varechs, 629; — du suint de la laine de mouton, 630. — Potasse caustique, 633. — Alcalimétrie, 634.

Sulfate de sodium, 635. — État naturel, 635. — Préparation, 635.

Soude (carbonate de sodium), 638. — Soude naturelle, 638. — Soude des végétaux, 639. — *Fabrication de la soude par le procédé Leblanc*, 639. — Historique, 639. — Transformation du sulfate de sodium en soude brute, 640. — Transformation de la soude brute en soude raffinée, 642. — Utilisation des résidus de la fabrication de la soude, 650. — *Fabrication de la soude par l'ammoniaque*, 663 : — Principe de la méthode et historique, 663. — Préparation de la solution salée ammoniacale, 664. — Précipitation du bicarbonate

de sodium, 665. — Calcination ou torréfaction du bicarbonate de sodium, 668. — Décomposition des solutions de chlorure d'ammonium par la chaux, 669. — Marche de la fabrication, 671. — Prix de revient de la soude à l'ammoniaque, 674. — *Soude de cryolithe*, 675. — *Soude caustique*, 676. — Préparation, 676. — Usages, 680. — *Préparation des peroxydes alcalins*, 680. — *Bicarbonate de sodium*, 682.

Acide chlorhydrique, 683. — Préparation, 683. — Appareils pour élever l'acide chlorhydrique (ou d'autres acides), 684 (pulsomètres de Laurent, 684). — Propriétés et usages de l'acide chlorhydrique, 688.

Chlore, chlorure de chaux et chlorures alcalins, 688. — Préparation du *chlore* avec le peroxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique, 688; — avec le peroxyde de manganèse, le sel marin et l'acide sulfurique, 689. — Régénération du peroxyde de manganèse, 690. — Préparation du chlore sans peroxyde de manganèse par le procédé Deacon, 692; — au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique, 695; — avec le chlorure de calcium et le chlorure de magnésium, 698. — Chlore liquide, 701. — Usages du chlore, 701. — *Chlorure de chaux*, 702. — Théorie de la formation du chlorure de chaux, 705. — Propriétés, 707. — Chlorométrie, 708. — *Chlorures alcalins*, 708. — *Chlorate de potassium*, 709. — *Chlorate de sodium*, 712. — *Thermochimie de la préparation du chlore et de ses combinaisons*, 715.

Préparation électrolytique du chlore, des alcalis et des chlorates, 719. — Unités électriques, 719. — *Préparation du chlore par électrolyse des chlorures fondus*, 720. — *Préparation du chlore et des alcalis par électrolyse des chlorures alcalins en solutions aqueuses*, 723. — Electrodes, 723. — Diaphragmes, 725. — Électrolyse avec emploi de diaphragmes, 727. — Appareils à électrolyse avec cathode en mercure sans diaphragme, 734. — Électrolyse sans diaphragme ni mercure, 744. — *Préparation des liquides de blanchiment par électrolyse de chlorures*, 746. — *Préparation du chlorate de potassium (ou de sodium) par électrolyse*, 749. — *Préparation électrolytique des perchlorates*, 755; — *des percarbonates alcalins*, 755; — *des persulfates alcalins*, 757.

Brome, 759. — État naturel, 759. — Extraction, 759. — Extraction par électrolyse, 762. — Propriétés et usages, 763. — Bromure de potassium, 763.

Iode, 764. — État naturel, 764. — Extraction de l'iode du kelp, 764; — du salpêtre du Pérou, 765. — Propriétés et usages, 768. — Iodure de potassium, 768.

Acide azotique, azotates (salpêtres de sodium et de potassium) et azotites alcalins, 769. — *Salpêtre de sodium*, 769. — État naturel, 769. — Traitement du salpêtre brut ou caliche, 770. — Usages du salpêtre de sodium, 771. — *Salpêtre de potassium*, 771. — État naturel, 771. — Extraction du salpêtre de la terre nitreuse, 772. — Préparation du salpêtre avec l'azotate de sodium, 772. — Usages, 773. — *Azotite de sodium*, 773. — *Acide azotique*, 775. — Préparation, 775. — Acide azotique fumant, 781. — Usages, 784.

Préparations explosives, 784. — Poudre à tirer, 784. — Mélanges pyrotechniques, 793. — Nitroglycérine, 794. — Dynamite, 796. — Coton-poudre, 796. — Essai des explosifs nitrés, 802. — Coton-poudre soluble et collodion, 805. — Fécule nitrée, sucre nitré, etc., 806. — Poudres sans fumée, 808. — Explosifs de sûreté, 813. — Autres explosifs, 821. — Explosifs avec oxygène liquide, 821. — Mercure fulminant, 822. — Capsules, 823.

Phosphore, 824. — État naturel, 824. — Préparation, 824. — Procédés électrolytiques, 825. — Propriétés et usages du phosphore, 827. — Phosphore rouge ou amorphe, 828.

Allumettes, 829. — Historique, 829; — Fabrication, 830. — Allumettes au phosphore rouge ou amorphe, 832. — Allumettes sans phosphore, 834. — Allumettes-bougies, 834.

Phosphates et engrais artificiels, 835. — Poudrette, 835. — Guano, 835. — Poudre d'os, 836. — Superphosphate de calcium, 838. — Scories de déphosphoration, 844.

Acide borique et borax, 845. — État naturel de l'acide borique, 845; — Extraction, 846. — Acide borique pur, 846. — Propriétés et usages de l'acide borique, 847. — État naturel du borax, 848. — Fabrication du borax avec l'acide borique, 848. — Fabrication du borax avec la boronatrocalcite, 850. — Préparation du borax octaédrique, 852. — Usages du borax, 853.

Combinaisons d'aluminium, 853. — Alun, 853. — Sulfate d'aluminium, 858. — Aluminate de sodium, 861. — Acétate d'aluminium, 861. — Hydrate d'alumine, 862.

Outremer, 862. — Historique, 862. — Préparation, 862. — Constitution, 868. — Propriétés et usages, 869.

Combinaisons d'étain, d'antimoine et d'arsenic, 870. — Or mussif, 870. — Sel d'étain, 870. — Bichlorure d'étain, 871. — Stannate de sodium, 871. — Sulfures d'antimoine, 871. — Jaune de Naples, 872. — Jaune d'antimoine, 872. — Cinabre d'antimoine, 872. — Fluorure d'antimoine, 872. — Acide arsénique, 873.

Combinaisons d'or, d'argent et de mercure, 875. — Pourpre de Cassius, 875. — Azotate d'argent, 876. — Bioxyde de mercure, 876. — Bichlorure de mercure, 876. — Cinabre, 877.

Combinaisons de cuivre, 877. — Sulfate de cuivre, 877. — Vert de Brunswick, 878. — Bleu de Brême ou vert de Brême, 878. — Vert de Casselmann, 878. — Vert minéral, 879. — Bleu minéral, 879. — Bleu à l'huile, 879. — Vert de Schweinfurt, 879. — Stannate de cuivre, 880. — Bleu égyptien, 880. — Acétate de cuivre, 880.

Combinaisons de zinc et de cadmium, 881. — Blanc de zinc, 881. — Sulfure de zinc phosphorescent, 884. — Sulfate de zinc, 884. — Chlorure de zinc, 885. — Couleurs de cadmium, 885.

Combinaisons de plomb, 886. — Oxyde de plomb, 886. — Minium, 886. — Peroxyde de plomb, 887. — Acétate de plomb, 888. — Céruse, 888. — Sulfate de plomb, 895. — Chlorure de plomb basique, 895. — Jaune de Cassel et jaune de Turner, 895.

Combinaisons de chrome, 895. — Bichromate de sodium, 895. — Bichromate de potassium, 899. — Chromates de plomb, 904. — Couleurs d'oxyde de chrome, 905.

Combinaisons de manganèse et de fer, 907. — Peroxyde de manganèse, 907. — Permanganate de potassium, 907. — Couleur de manganèse, 908. — Sulfate de fer, 908. — Minium de fer, 909.

Oxyde de thorium et baryte, 909. — Oxyde de thorium, 909. — Baryte, 910. — Chlorure de baryum, 910.

Carbures, 911. — Carborundum, 911. — Carbure de calcium, 914.

Acide carbonique, oxygène, peroxyde d'hydrogène, 924. — Acide carbonique, 924. — Oxygène et air atmosphérique, 927. — Liquéfaction de l'air atmosphérique, 929. — Ozone, 931. — Peroxyde d'hydrogène, 932.

Statistique des industries chimiques inorganiques, 934.