

LES

# MÉTALLURGIES ÉLECTROLYTIQUES

## ET LEURS APPLICATIONS

PAR

**ALBERT LEVASSEUR**

Ingénieur Civil A. et M.

Professeur d'Électrochimie et d'Electrométallurgie à l'École d'Electricité  
et de Mécanique Industrielle de Paris et à l'École Bréguet.

Ancien professeur de Chimie du cours de Centrale à l'École Duvignau de Lanneau.

---

PARIS

**DUNOD, ÉDITEUR**

47 ET 49, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS (VI<sup>E</sup>)

**1921**

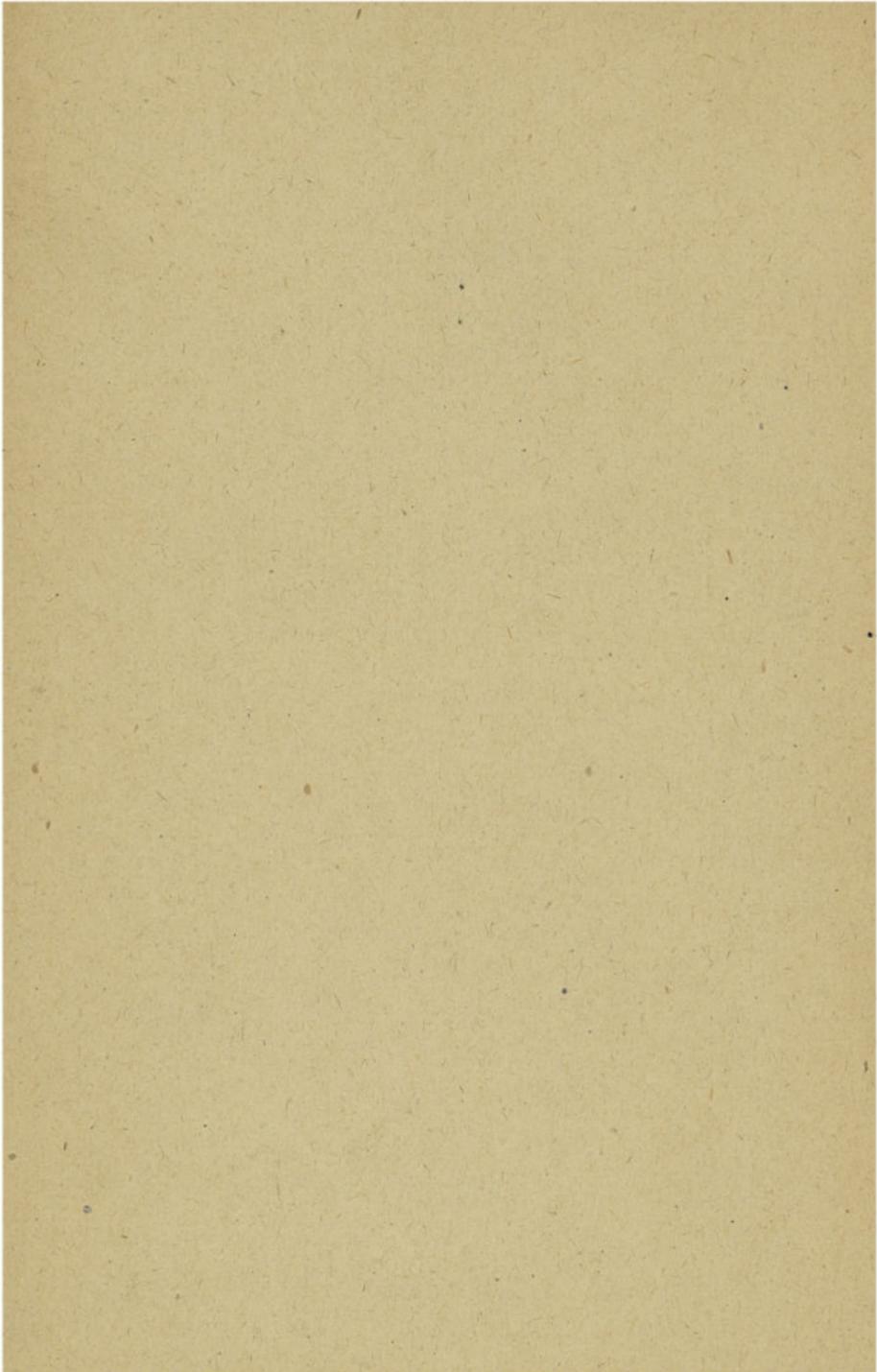
Tous droits de reproduction, de traduction et d'adaptation réservés pour tous pays.  
Copyright by Dunod, 1921.

ECOLE CENTRALE DE LILLE



D0000001053

IRIS - LILLIAD - Université Lille 1



LES  
MÉTALLURGIES ÉLECTROLYTIQUES  
ET LEURS APPLICATIONS

Él. Met.



LES  
**MÉTALLURGIÉS ÉLECTROLYTIQUES**  
ET LEURS APPLICATIONS

PAR

**ALBERT LEVASSEUR**

Ingénieur Civil A. et M.

Professeur d'Électrochimie et d'Électrometallurgie à l'École d'Électricité  
et de Mécanique Industrielle de Paris et à l'École Bréguet.

Ancien professeur de Chimie du cours de Centrale à l'École Duvignau de Lanneau.

---

PARIS

**DUNOD, ÉDITEUR**

47 ET 49, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS (VI<sup>E</sup>)

**1921**

Tous droits de reproduction, de traduction et d'adaptation réservés pour tous pays.  
Copyright by Dunod, 1921.



## PRÉFACE

---

Dans un précédent traité, nous avons essayé de donner une vue d'ensemble aussi précise que possible de l'état actuel de l'électrochimie et de l'électrometallurgie, considérées tant au point de vue scientifique qu'au point de vue industriel. C'est ainsi que pour les questions énumérées ci-dessous :

1° Principes scientifiques de l'électrolyse (ionisation et théorie d'Arrhénius, lois de Faraday, phénomène de Hittorf et calcul des pertes anodique et cathodique, conductibilité électrolytique et mesures, thermodynamique des forces électromotrices, théorie osmotique de Nernst, surtensions, etc.) ;

2° Industries des alcalis et du chlore, des hypochlorites, des chlorates, etc. ;

3° Classification, construction et installation des fours électriques, fabrication et utilisation des électrodes ;

4° Industries électrothermiques (électrosidérurgie, acide nitrique, carbure de calcium, etc.) ;

5° Principes scientifiques de l'action chimique de l'effluve électrique et application à la fabrication de l'ozone ;

le lecteur pourra se reporter à ce précédent ouvrage <sup>1</sup>.

1. *L'Électrochimie et l'Électrometallurgie*, 2<sup>e</sup> édition ; Dunod, éditeur.

Notre but était cette fois beaucoup plus spécial. Nous nous sommes proposé l'étude des principales industries métallurgiques faisant usage des procédés d'électrolyse, soit par voie humide, soit par voie sèche. En même temps que les questions d'extraction du métal, d'affinage électrolytique, etc., nous avons traité les opérations subsidiaires de production des dépôts métalliques, cuivrage, nickelage, zingage, etc. et les applications particulières telles que la galvanoplastie, la galvanotypie, la protection contre la cémentation, le désétamage, etc.

Nous avons choisi pour la succession des monographies des divers métaux l'ordre naturel fourni par la série des tensions.

Nous nous sommes efforcé de faire connaître la situation industrielle véritable des différents procédés. Bien loin de donner systématiquement l'avantage aux méthodes électrolytiques, nous avons, lorsque cela présentait quelque utilité, fait un bref exposé des méthodes concurrentes. De même, nous avons tenu à traiter simultanément pour chaque métal la voie sèche et la voie humide. Les fabrications étant ainsi placées dans leur cadre réel, nous avons cherché, dans la mesure du possible, à indiquer leur avenir probable et à préciser les circonstances organiques et extérieures qui peuvent conditionner le succès de leur application.

Nous espérons que le traité que nous présentons aujourd'hui au public pourra, en raison même des directives que nous nous sommes tracées, rendre d'appréciables services aux ingénieurs et aux industriels.

A. LEVASSEUR.

PREMIÈRE PARTIE

Principes généraux  
de la métallurgie électrolytique



## CHAPITRE PREMIER

### SÉRIE DES TENSIONS, EXTRACTION ET AFFINAGE ELECTROLYTIQUES, QUALITÉ DES DÉPÔTS MÉTALLIQUES, RENDEMENTS.

1. POTENTIEL ÉLECTROLYTIQUE ET POTENTIEL DE DÉCHARGE. — On appelle *potentiel électrolytique* d'un corps plongeant dans une solution la force électromotrice de contact qui prend naissance entre ce corps et la solution.

On appelle *potentiel de décharge* d'un ion la force électromotrice minimum qu'il faut faire agir entre l'électrode sur laquelle l'ion doit être libéré et la solution pour continuer à déposer cet ion alors que l'électrolyse vient déjà d'avoir lieu en quantité sensible<sup>1</sup>.

On montre que, dans des conditions identiques, *le potentiel de décharge d'un élément est, en principe, égal à son potentiel électrolytique changé de signe.*

Dans les cas où il n'y a pas égalité, on appelle *surtension électrolytique* l'excès du potentiel de dé-

1. Bien entendu, on suppose dans cette définition que la force électromotrice agissant entre l'autre électrode et la solution permet aussi la décharge d'ions. — Rappelons qu'en raison des actions électrostatiques les anions et les cations ne peuvent être libérés que simultanément.

charge sur la valeur absolue du potentiel électrolytique. — Pour la libération des métaux ne réagissant pas sur l'eau, il n'y a jamais surtension. La surtension n'apparaît que dans les cas où l'on veut libérer un gaz (soit directement, soit par réaction secondaire).

Désignons par <sup>1</sup> :

R, la constante des gaz ;

T, la température absolue ;

F, la quantité d'électricité : 96.570 coulombs (F = 1 faraday) ;

*v*, la valence de l'élément à déposer ;

P, la tension électrolytique de dissolution de ce corps (pression d'ionisation) ;

*h*, la pression osmotique des ions de cet élément dans la solution.

On démontre (théorie de Nernst) que le potentiel de décharge V des ions de ce corps est (en l'absence de surtension) donné par la formule :

$$V = \frac{RT}{vF} \log_e \frac{P}{h}$$

## 2. TENSION DE DÉCOMPOSITION ÉLECTROLYTIQUE.

— On appelle ainsi la force électromotrice minimum qu'il faut faire agir aux bornes du voltamètre pour décomposer l'électrolyte en quantité sensible.

*Première expression.* — La tension de décomposition électrolytique est fournie approximativement

1. Le lecteur qui aurait insuffisamment étudié la physique générale et la théorie de l'électrolyse n'a pas à s'inquiéter de ne pas connaître le sens de toutes les expressions employées ici, non plus que de ne pas trouver la démonstration de la formule ci-dessus. Cela n'est pas absolument indispensable pour comprendre ce qui suit.

par la règle de Thomson ; on apportera au résultat trouvé la correction de Helmholtz (pour la chaleur secondaire, effet Peltier) et enfin on augmentera s'il y a lieu le nombre ainsi obtenu de la valeur des sur-tensions électrolytiques.

*Seconde expression.* — La tension de décomposition électrolytique est égale à la somme des potentiels de décharge de l'anion et du cation.

3. SÉRIE DES TENSIONS. — En rangeant les divers éléments suivant l'ordre de grandeur de leurs potentiels électrolytiques normaux <sup>1</sup>, on obtient un tableau appelé *série des tensions*. Nous ne donnerons ici que ce qui concerne les métaux. Le tableau est rapporté à l'électrode normale à hydrogène <sup>2</sup>. Celles des forces électromotrices qui sont entre parenthèses ont été calculées par la thermodynamique.

K.....	(— 3,2)	volts
Na.....	(— 2,8)	—
Ba.....	(— 2,8)	—
Ca.....	(— 2,6)	—
Mg.....	— 1,55	—
Al.....	— 1,28	—
Mn.....	— 1,07	—
Zn.....	— 0,765	—
Cd.....	— 0,41	—
Fe.....	— 0,39	—

1. On appelle potentiel électrolytique *normal* d'un métal la force électromotrice de contact qui prend naissance entre ce métal et une solution aqueuse uni-équivalente d'un de ses sels. (Une solution est dite *normale* ou *uni-équivalente* lorsqu'elle renferme un équivalent-gramme de corps dissous par litre.)

2. Le lecteur insuffisamment préparé n'a qu'à admettre que cette électrode de comparaison fournit un zéro arbitraire à partir duquel sont comptées les forces électromotrices.

Co .....	— 0,26	—
Ni.....	— 0,26	—
Sn .....	— 0,15	—
Pb .....	— 0,13	—
H.....	0	—
As .....	+ 0,29	—
Cu .....	+ 0,335	—
Bi .....	+ 0,39	—
Sb .....	+ 0,47	—
Ag .....	+ 0,79	—
Hg.....	+ 0,81	—
Pd.....	+ 0,82	—
Pt.....	+ 0,86	—
Au.....	+ 1,2	—

**Quelques remarques.** — On voit que ce tableau donne un classement des métaux qui rappelle de façon très intéressante les plus importantes de leurs propriétés chimiques :

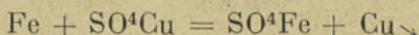
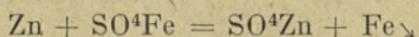
1° Les premiers métaux de la série des tensions sont les plus réducteurs ; les derniers sont les moins réducteurs ;

2° Les métaux situés en tête sont ceux qui ont la plus grande tension électrolytique de dissolution, c'est-à-dire la plus grande tendance à passer à l'état d'ions. Ce seront donc les plus attaquables par les acides. Remarquons à ce sujet que les quatre premiers décomposent même l'eau à froid ;

3° Les métaux situés à la fin de la série des tensions sont ceux qui ont la plus faible tension électrolytique de dissolution, c'est-à-dire la plus faible tendance à passer à l'état d'ions. Ce seront donc les moins attaquables par les acides ;

4° Enfin, la série des tensions fait connaître l'ordre suivant lequel les métaux se déplacent les uns les

autres de leurs sels en solution. Chaque métal déplace ceux qui sont situés après lui. Ainsi l'on a :



Remarquons que ce n'est qu'en apparence que l'hydrogène<sup>1</sup> fait exception à cette règle générale. En effet, lorsqu'on attaque un métal par un acide, l'hydrogène étant volatil s'élimine au fur et à mesure de sa production ; il ne peut donc pas atteindre une concentration suffisante pour permettre à l'équilibre de s'établir<sup>2</sup> ; *a fortiori*, le déplacement inverse n'aura pas lieu. — Observons encore que, pour déplacer dans les conditions théoriques un métal par l'hydrogène, il conviendrait d'établir entre celui-ci et la solution un contact suffisamment intime au moyen d'une lame de platine recouverte de noir de platine et plongeant à la fois dans le gaz et dans le liquide<sup>3</sup>.

4. SÉPARATION ÉLECTROLYTIQUE DES MÉTAUX. — PHÉNOMÈNES ANODIQUES. — Supposons d'abord que l'anode soit constituée par un alliage de métaux ne formant ni combinaison définie, ni solution solide. Alors, le métal qui a la plus grande tension électrolytique de dissolution se dissout seul ou à peu près seul<sup>4</sup>, à condition qu'il soit suffisamment abondant

1. Il est évident qu'au point de vue chimique l'hydrogène doit être considéré comme un métal ; les acides ne sont que des sels d'hydrogène.

2. Ainsi que l'indique la loi d'action de masse (loi de Guldberg et Waage).

3. Le noir de platine joue un rôle catalytique ; mais rappelons qu'un catalyseur n'agit que sur la vitesse des réactions et ne change jamais le sens de celles-ci.

4. Remarquons à ce sujet que le potentiel électrolytique manifesté

dans l'alliage<sup>1</sup> et que la densité de courant anodique soit faible<sup>2</sup>.

On voit donc qu'à condition d'employer des densités de courant suffisamment basses, on pourra faire passer *successivement* en solution les divers métaux qui constituent l'alliage et, au besoin, laisser à l'état indissous les métaux dont la tension électrolytique de dissolution est la moins grande.

Pratiquement, ces derniers corps tomberont souvent à l'état de boue dans le voisinage de l'anode, parce que celle-ci se désagrège en même temps qu'elle se dissout.

Considérons maintenant le cas général d'une anode-alliage contenant non seulement des métaux à l'état libre mais aussi des combinaisons métalliques et des solutions solides. Ces combinaisons et ces solutions solides se comportent comme des métaux de faible tension électrolytique de dissolution ; ils resteront donc très souvent indissous, dans le résidu anodique.

5. SÉPARATION ÉLECTROLYTIQUE DES MÉTAUX. — PHÉNOMÈNES CATHODIQUES. — Considérons une solution renfermant des sels de deux métaux différents  $M_1$

au contact de la solution par une électrode du type de celle que nous étudions est à peu près le même que celui que présenterait au contact du même liquide le métal qui a la plus grande tension électrolytique de dissolution (à condition, bien entendu, que ce métal n'existe pas dans l'alliage en quantité trop minime).

1. Si le métal considéré est peu abondant dans l'alliage, ses particules peuvent être protégées mécaniquement par les autres métaux qui l'entourent ; ce sont alors ces derniers qui se dissoudront.

2. Quand la densité de courant est trop élevée, les particules du premier métal peuvent ne plus suffire à assurer le passage du courant ; alors, il y a aussi dissolution des métaux suivants. (Ce phénomène s'accompagne d'une élévation de la tension anodique).

et  $M_2$ . Soient  $V_1$  et  $V_2$  les potentiels de décharge de ces métaux. Supposons par exemple que l'on ait :

$$V_1 < V_2.$$

Faisons agir une tension cathodique  $V$  telle que :

$$V_1 < V < V_2.$$

Si au même instant la tension anodique permet la décharge d'anions (quelconques), le métal  $M_1$  se déposera sur la cathode tandis que le métal  $M_2$  ne sera pas libéré.

**Remarque.** — A mesure que le métal  $M_1$  se raréfie dans la solution, la pression osmotique  $h_1$  des ions de ce métal s'abaisse et, par conséquent, son potentiel de décharge s'élève ainsi que l'indique la formule :

$$V_1 = \frac{RT}{v_1 F} \log_e \frac{P_1}{h_1}.$$

Il résulte de là que si l'électrolyse est longtemps prolongée,  $V_1$  finira par devenir égal à  $V_2$ . A partir de ce moment, la séparation électrolytique sera impossible. Mais remarquons que dans beaucoup de cas on aura pu éliminer avant cet instant la presque totalité du métal  $M_1$ . Observons d'autre part que, dans la plupart des applications industrielles et notamment dans l'affinage électrolytique, le but poursuivi n'est pas l'extraction complète du métal  $M_1$ , mais simplement l'obtention de ce métal à l'état de pureté.

**Cas particulier. — Dépôt d'un métal en solution acide.** — Les ions  $\overset{+}{\text{H}}$  vont évidemment se comporter comme des cations métalliques. Deux cas sont alors à envisager.

**1<sup>er</sup> Cas.** — On a :  $V_M < V_H$ .

( $V_M$  représentant le potentiel de décharge du métal et  $V_H$  celui de l'hydrogène.)

Dans ce premier cas, c'est le métal qui se dépose et, en principe, il ne se produit pas de dégagement d'hydrogène.

**Remarque I.** — De l'hydrogène pourra cependant se dégager si la densité de courant cathodique devient trop considérable. En effet, on sait que l'appauvrissement faradique se localise dans le voisinage des électrodes (ce qui résulte du phénomène de Hittorf). *Si la densité de courant est élevée, la diffusion ne suffit plus à combattre celle localisation de la perte faradique.* Alors, la pression osmotique  $h_M$  des ions du métal diminue beaucoup auprès de la cathode <sup>1</sup> et l'on voit, d'après la formule :

$$V_M = \frac{RT}{vF} \log_e \frac{P_M}{h_M}$$

que le potentiel de décharge du métal s'élève. Cela favorise évidemment la décharge des ions  $\overset{+}{\text{H}}$ .

On pourrait dire, plus élémentairement, que les

1. La pression osmotique des ions du métal diminue aussi auprès de l'anode, à moins qu'elle ne soit soluble ; mais ce fait n'intervient pas ici.

ions M faisant défaut dans le voisinage immédiat de la cathode, ils sont suppléés par des ions  $\text{H}^+$  pour la décharge électrique qu'implique le passage du courant.

**Remarque II.** — Dans certains cas, il se forme des hydrures métalliques (lesquels paraissent être plus nombreux que ne l'a indiqué jusqu'à présent la chimie classique). Ces hydrures n'exigent très souvent pour se former qu'une tension cathodique inférieure à celle qui serait nécessaire pour avoir un dégagement d'hydrogène.

2<sup>e</sup> Cas. — On a :  $V_{\text{H}} < V_{\text{M}}$ .

Alors, c'est l'hydrogène qui, en principe, se dépose tandis que le métal reste en solution.

On pourra cependant arriver à déposer ce métal ; il y aura lieu de tenir compte des faits suivants :

A. On peut abaisser  $V_{\text{M}}$  en élevant  $h_{\text{M}}$ , c'est-à-dire en augmentant la concentration du sel métallique ainsi qu'il résulte de la formule :

$$V_{\text{M}} = \frac{RT}{vF} \log_e \frac{P_{\text{M}}}{h_{\text{M}}}$$

B. On peut élever  $V_{\text{H}}$  en diminuant  $h_{\text{H}}$ , c'est-à-dire en diminuant la concentration en acide ; c'est ce que montre la formule :

$$V_{\text{H}} = \frac{RT}{F} \log_e \frac{P_{\text{H}}}{h_{\text{H}}}$$

C. Enfin, une forte densité de courant déterminera

autour des électrodes une raréfaction des ions  $H^+$  ; les ions M seront alors déposés. L'explication est analogue à celle qui a été donnée à la remarque I ci-dessus. On peut d'ailleurs généraliser le résultat en disant :

*Les fortes densités de courant tendent à libérer des ions qui, en principe, ne devraient pas se déposer par suite de la valeur élevée de leur potentiel de décharge<sup>1</sup>.*

Par l'emploi de ces moyens A, B, C, on arrivera souvent à déposer quand même le métal ; mais il se produira simultanément un dégagement d'hydrogène.

#### 6. AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DES MÉTAUX. —

L'opération repose essentiellement sur les phénomènes de séparations anodique et cathodique que nous venons d'étudier. L'anode est constituée par le métal brut à affiner. On s'arrange de telle manière que ce métal se dépose à l'état pur sur la cathode.

#### 7. EXTRACTION ÉLECTROLYTIQUE DES MÉTAUX DE LEURS MINÉRAIS. —

Pour la voie humide, on a proposé deux méthodes :

1<sup>o</sup> Emploi du minerai comme anode soluble. —

Cette méthode comporte de très graves inconvénients : trop grande résistivité de la plupart des minerais, désagrégation rapide des anodes, difficulté de leur dissolution, passage dans le bain d'une grande proportion d'impuretés dont l'élimination sera très compliquée. Pour ces diverses raisons, cette première

1. Cette libération des ions à potentiel de décharge supérieur s'accompagne d'une élévation de la tension cathodique.

méthode n'a pas réussi dans l'industrie <sup>1</sup>.

2° Attaque chimique du minerai, permettant de le faire passer en solution et électrolyse de cette solution. — C'est la méthode actuellement pratiquée.

L'extraction des métaux par électrolyse ignée sera, pour ce qui est des principes généraux, étudiée au chapitre III.

8. GALVANOSTÉGIE. — On appelle galvanostégie (du grec : *slego*, je couvre, je protège) l'opération qui consiste à recouvrir un objet métallique d'un autre métal, au moyen de l'électrolyse.

Les applications de la galvanostégie sont très nombreuses et quelques-unes ont une grande importance. Citons, par exemple, le cuivrage, le zingage, le nickelage, l'argenture, la dorure, etc. Ces diverses applications seront étudiées spécialement ; mais nous donnons dès maintenant un certain nombre de directives générales.

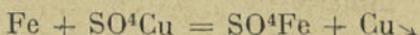
En principe, pour effectuer une opération galvanostégique, on électrolyse un sel du métal à déposer en faisant usage d'une anode soluble ; la cathode est constituée par l'objet à recouvrir.

#### 9. QUALITÉ DES DÉPÔTS MÉTALLIQUES OBTENUS PAR VOIE ÉLECTROLYTIQUE.

1° *Influence de la nature du métal sous-jacent.* — Il apparaît souvent une difficulté provenant de ce que le métal de l'objet déplace de ses sels le métal à dépo-

1. Les tentatives d'emploi de produits intermédiaires, tels que des mattes, comme anodes solubles ont également échoué (Voir, par exemple n° 98).

ser. C'est ce qui a lieu par exemple pour le cuivrage du fer, puisqu'on a :



L'électrolyse effectuée sans précautions spéciales ne donnerait alors qu'un dépôt boueux.

On peut dans ce cas recouvrir l'objet d'un vernis qu'on rend superficiellement conducteur par métallisation (Voir n° 23, 2°) ; mais le cuivre ainsi déposé ne tient pas solidement sur l'objet.

Une autre méthode, très générale, consiste à procéder à l'électrolyse dans une solution de sel complexe (Voir 3° B, ci-dessous).

Signalons pour terminer que très souvent on dépose sur l'objet un premier métal convenablement choisi et dont la présence permettra d'obtenir plus facilement le dépôt demandé. C'est ainsi que l'on cuivre le zinc destiné à être doré, argenté ou nickelé.

2° *État de la surface à recouvrir.* — En règle générale, la surface du métal à recouvrir doit avoir été polie, dégraissée et décapée.

Remarquons à ce sujet que l'adhérence d'un dépôt peut provenir de trois causes :

- a) Il se forme une combinaison métallique ;
- b) Il se forme une solution solide ;
- c) Il y a adhérence moléculaire.

Pour que les causes *a* et *b* puissent intervenir, il faut que le métal soit parfaitement mis à nu, sans couche de graisse ni d'oxyde. Quant à l'adhérence moléculaire, elle est favorisée par le poli de l'objet.

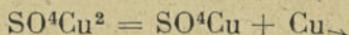
Exceptionnellement, aucune des trois causes *a*, *b*, *c*,

n'intervient ; on doit alors créer (par sablage), sur la surface de la pièce, des creux et des saillies auxquels le métal à déposer viendra s'agripper. C'est ce qui a lieu dans le nickelage *de l'aluminium*.

### 3° *Choix du sel électrolysé.*

A. En principe, le métal doit avoir sa valence maximum dans l'électrolyte. Cela résulte des faits suivants :

a) Certains sels dans lequel le métal a sa valence minimum donnent parfois, de façon presque spontanée, un précipité pulvérulent du métal ; ce précipité peut être nuisible à la qualité du dépôt. Par exemple, on a facilement :



b) D'autre part, les sels dans lesquels le métal a sa valence maximum agissent comme oxydants. Ce fait est très important, ainsi qu'il sera expliqué au paragraphe 9° ci-dessous.

**Remarque.** — Il y a cependant des cas où l'emploi d'un électrolyte contenant le métal avec sa valence maximum n'est pas recommandable. C'est ainsi que pour obtenir les dépôts de fer on emploie non pas les sels ferriques mais les sels ferreux. La plupart des sels ferriques sont en effet très notablement hydrolysables, ce qui constitue un sérieux inconvénient, le bain ne devant pas être acide.

B. Les *sels complexes* donnent très souvent des dépôts bien meilleurs que ceux qu'on obtient avec les sels ordinaires.

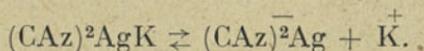
Par sels complexes, il faut entendre <sup>1</sup> les sels doubles du métal à déposer et d'ammonium, de potassium, de sodium, etc. ; ces sels doubles seront souvent choisis à acide organique (tartrique, citrique, oxalique, etc.) ; plus fréquemment encore, ce seront des sels cyanurés.

Les propriétés des dépôts métalliques obtenus en milieu complexe s'expliquent par les raisons suivantes :

a) Le métal déposé provient d'un ion complexe au lieu de provenir d'un ion métallique simple.

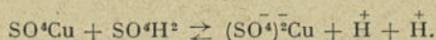
Ainsi, considérons par exemple l'électrolyse du cyanure double d'argent et de potassium :

L'analyse du bain dans les régions anodique et cathodique montre que le potassium migre vers la cathode tandis que l'argent migre vers l'anode. On conclut de là que la dissociation électrolytique (ionisation) était de la forme :



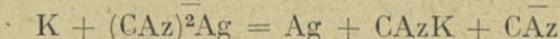
Dès qu'il a perdu sa charge électrique au contact de la cathode, le potassium décompose les ions  $(\text{CAz})^{\bar{2}}\text{Ag}$  ambiants.

1. On pourrait adopter comme définition : *Un sel complexe est celui qui est capable d'engendrer des ions complexes.* Mais cette définition, toute théorique, pourrait amener une certaine confusion. Par exemple, le sulfate cuivrique, que personne ne considère comme sel complexe, peut donner cependant, en présence de l'acide sulfurique, l'ion complexe  $(\text{SO}_4)^{\bar{2}}\text{Cu}$ , le mécanisme de l'ionisation étant :



Remarquons d'ailleurs, pour ce qui concerne ce cas particulier, que le mécanisme d'ionisation qui vient d'être indiqué n'est pas le phénomène dominant. Il se produit surtout des ions  $\overset{++}{\text{Cu}}$ .

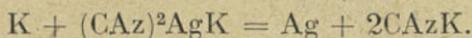
On a :



(le cyanure de potassium ainsi engendré étant lui-même plus ou moins dissocié en ions).

L'argent libéré se dépose sur la cathode à la place du potassium.

On peut encore admettre que le potassium libéré décompose les molécules de cyanure double :



Ce second mécanisme est d'ailleurs moins vraisemblable que le précédent.

Le lecteur trouvera au n° 77, 3°, II l'exposé de phénomènes analogues se produisant dans un bain de sulfate double.

**Remarque I.** — Les bains cyanurés contiennent assez souvent un excès de cyanure alcalin libre. Mais plusieurs métaux, par exemple le cuivre, se déposent mal ou même ne se déposent pas du tout, si cet excès de cyanure simple est tant soit peu considérable ; il se produit alors à la cathode un dégagement d'hydrogène, avec formation de potasse caustique <sup>1</sup>.

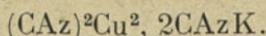
**Remarque II.** — Un grand nombre de métaux

1. Au contraire, l'argent se dépose même en présence d'un grand excès de cyanure de potassium. Ce fait résulte apparemment du rang peu élevé occupé par l'argent dans la série des tensions.

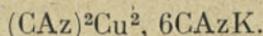
Signalons que d'autres métaux, comme le fer, ne se déposent jamais en bain cyanuré. Cela provient certainement de la stabilité de l'ion complexe  $Fe(CAz)^6$ , stabilité que met d'ailleurs en évidence l'existence de l'acide ferrocyanhydrique  $Fe(CAz)^6H^4$ .

peuvent fonctionner comme anodes solubles en milieu cyanuré. C'est par exemple ce qui a lieu pour le cuivre et l'argent <sup>1</sup>.

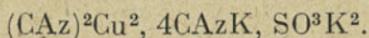
**Remarque III.** — Certains cyanures doubles sont insolubles dans l'eau. C'est le cas de :



D'autres sont déliquescents, ce qui rend leur emploi incommode. Tel est :



On remplace ces cyanures doubles par des *sulfitocyanures*, lesquels sont en général très solubles et non déliquescents. C'est ainsi qu'on emploie de plus en plus le sulfitocyanure de cuivre <sup>2</sup> :



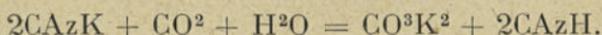
On utilise aussi les sulfitocyanures d'argent, d'or et de zinc.

**Remarque IV.** — Les bains cyanurés s'altèrent très appréciablement ; l'altération affecte un peu les cyanures doubles et beaucoup le cyanure de potassium libre.

1. Certains métaux comme le platine qui, avec le courant continu fonctionnent comme anodes à peu près insolubles, se dissolvent avec le courant alternatif. Le platine forme alors des platinocyanures.

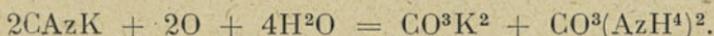
2. Ce corps se prépare très simplement en dissolvant de l'oxyde cuivreux dans du cyanure de potassium et en traitant la liqueur ainsi obtenue par l'anhydride sulfureux. Celui-ci sature la potasse libre que la réaction précédente avait engendrée.

α) Le cyanure pourra être décomposé par l'anhydride carbonique de l'air :

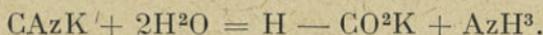


L'acide cyanhydrique ainsi engendré ne tarde pas à s'éliminer.

β) A chaud, le cyanure de potassium est oxydé par l'air :



γ) Enfin, toujours à chaud, le cyanure peut être hydraté :



La production de formiate étant relativement peu abondante il est surtout utile de décarbonater la solution (Voir n° 121, Remarque III).

b) Certains sels complexes sont moins hydrolysables que les sels ordinaires du même métal ; cette propriété peut être utilisée lorsqu'il convient d'éviter que le bain soit acide.

#### 4° Acidité du bain <sup>1</sup>.

a) En principe, l'acidité du bain n'est pas défavorable à la qualité du dépôt lorsque le potentiel de décharge de l'hydrogène est supérieur à celui du métal.

b) L'absence totale d'acide peut avoir pour effet de donner un dépôt métallique souillé de l'oxyde du métal <sup>2</sup>.

1. L'influence de l'acidité sur les rendements sera étudiée au n° 11.

2. Signalons à cette occasion que l'excès d'acide provoque quel-

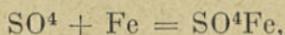
c) L'acidité influe en général beaucoup sur l'aspect (brillant ou terne) du dépôt ; mais il n'est pas possible de donner une règle générale.

**Remarque I.** — L'acidité du bain peut provenir des causes suivantes :

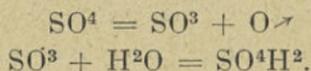
α) Addition volontaire d'une certaine quantité d'acide à la solution.

β) Hydrolyse du sel dissous.

γ) Enfin, l'acidité résulte souvent d'un état de passivité de l'anode soluble. Ainsi une anode de fer devient très difficilement attaquable par l'ion  $\text{SO}^4$  lorsque la densité du courant prend une valeur considérable. Il se produit bien :



mais on a en même temps :



On peut ordinairement faire disparaître la passivité anodique en modifiant la composition du bain. Ainsi, dans l'exemple ci-dessus, la passivité de l'anode de fer disparaît en présence des ions  $\bar{\text{Cl}}$ .

Signalons que d'une manière générale les anodes en métal fondu sont moins facilement passives que les anodes en métal laminé.

**Remarque II.** — Théoriquement, il est possible de

quelquefois le dépôt d'une partie du sel dissous et cela, tout particulièrement sur les anodes.

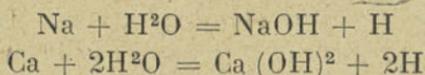
neutraliser l'acide au fur et à mesure de sa formation par des additions d'hydrates, d'oxydes, de carbonates<sup>1</sup> ou de bicarbonates alcalins ou alcalino-terreux. Mais, en réalité, il y a souvent des difficultés :

α) L'addition d'un excès d'alcali produit un précipité permanent de l'hydrate du métal à déposer. — Si l'alcali n'est pas en excès, l'hydrate formé doit se redissoudre dans l'acide ; mais quelquefois, cette dissolution n'est pas aussi rapide qu'il conviendrait.

β) Les carbonates alcalins donnent un précipité avec la plupart des métaux en solution saline ; les observations α sont alors applicables.

γ) Les composés alcalino-terreux sont ou donnent généralement des corps insolubles dont la présence trouble le bain.

Un procédé de neutralisation fréquemment employé consiste à ajouter au sel électrolysé un sel alcalin ou alcalino-terreux qui, en participant à la décomposition électrolytique, engendrera régulièrement une base forte :



Mais cela implique une libération d'hydrogène et, en général, c'est précisément ce qu'on se proposait d'éviter par la suppression de l'acidité. — Nous verrons au 10<sup>o</sup> ci-dessous qu'on peut donner une autre interprétation du rôle des sels alcalins ou alcalino-terreux.

1. Rappelons que certains acides, notamment l'acide cyanhydrique, ne décomposent pas les carbonates. — La neutralisation ne présente d'ailleurs pas d'intérêt dans ce cas.

Enfin, la neutralité peut, dans certains cas, être maintenue par addition du carbonate, de l'hydrate, de l'oxyde du métal à déposer ou même par addition de ce métal lui-même.

5° *Concentration du sel électrolysé.* — Elle abaisse le potentiel de décharge du métal relativement à celui de l'hydrogène et par conséquent augmente la compacité du dépôt.

6° *Agitation du bain*<sup>1</sup>. — On sait que l'appauvrissement faradique tend à se localiser dans le voisinage des électrodes. Il résulte de ce fait et de ce qui vient d'être dit au 5° que l'agitation du bain rendra le dépôt plus compact.

7° *Température.* — L'élévation de la température produisant un accroissement des vitesses de diffusion augmentera aussi, d'après ce qui précède, la compacité du dépôt.

8° *Densité de courant à la cathode (dans le cas où le potentiel de décharge du métal est inférieur à celui de l'hydrogène).* — Lorsque la densité de courant est considérable, le dépôt devient spongieux à cause d'une abondante libération d'hydrogène (Voir n° 5, cas particulier).

Remarquons encore qu'un dépôt obtenu dans ces conditions sera peu adhérent. Pour avoir une bonne adhérence, il faut employer une densité de courant faible, surtout au début de l'électrolyse.

Enfin, une densité de courant trop élevée favorise (surtout si l'électrolyte est immobile et froid) l'inégale

1. L'agitation de l'électrolyte peut être réalisée non seulement mécaniquement (insufflation d'air, emploi d'agitateurs, etc.), mais encore électromagnétiquement.

répartition du dépôt sur la surface, quand celle-ci présente des creux et des saillies, et la formation des excroissances métalliques.

9° *Présence de corps oxydants.* — Ils exerceront une action favorable, car ils pourront détruire l'hydrogène dégagé à la cathode <sup>1</sup>.

C'est ainsi qu'on ajoute quelquefois un peu d'acide azotique aux bains (sulfuriques) de cuivrage <sup>2</sup>. Voir aussi l'emploi de l'oxyde ferrique dans le procédé Cowper-Cowles pour l'affinage électrolytique du fer.

10° *Présence de sels capables de relever le potentiel de décharge de l'hydrogène.* — La présence de tels sels sera évidemment favorable.

Le relèvement du potentiel de décharge de l'hydrogène résulte de ce que cet élément se trouve alors engagé dans un ion complexe.

Exemple I. — Dépôt du zinc en présence de sulfate de sodium. — Selon M. Hollard, l'hydrogène de l'acide passe à l'état de sel complexe. — Cela est sans doute exact, mais il est bon de remarquer que le zinc est lui aussi engagé dans un ion complexe, ce qui peut contribuer à expliquer les faits constatés.

Exemple II. — Dépôt du nickel en présence de sulfate de magnésium.

11° *Présence de colloïdes.* — Ils peuvent modifier considérablement la texture des dépôts électrolytiques. C'est ainsi qu'on améliore beaucoup de dépôts par

1. Remarquons bien que l'oxydant brûle l'hydrogène, mais qu'il favorise la libération des ions  $H^+$  en abaissant leur potentiel de décharge).

2. Mais ici, cet acide a aussi pour rôle d'entraver la formation du sulfate cuivreux. Celui-ci chargerait d'oxyde cuivreux le dépôt métallique. (Voir n° 99).

l'addition à l'électrolyte de tanin, de réglisse et surtout de gélatine.

On admet souvent que les colloïdes agissent en diminuant les vitesses de cristallisation.

L'excès de matière colloïdale peut présenter des inconvénients (Voir par exemple n° 62, 3° D).

12° *État de pureté du bain.* — Le bain ne doit absolument contenir que les substances jugées utiles, à l'exclusion de toute impureté. Notamment, les particules solides de diamètre notable pouvant se trouver en suspension dans le liquide ont le plus souvent une influence très fâcheuse sur la qualité du dépôt, en particulier sur sa résistance mécanique.

13° *Actions mécaniques exercées sur le dépôt en cours de formation.* — On obtient des dépôts plus homogènes et plus solides en les comprimant pendant leur formation (à l'aide de brunissoirs mobiles, par exemple. — Voir n° 110).

On peut arriver aussi à d'excellents résultats en donnant au dépôt en formation un mouvement rapide par rapport à la solution (à l'aide d'une cathode tournante. — Voir n° 111). Ce mouvement relatif produit évidemment un appréciable frottement du métal déposé contre le liquide ambiant. Mais la remarquable qualité des dépôts obtenus de cette manière s'explique aussi par l'agitation imprimée au bain.

14° *Contact de l'électrolyte avec l'air.* — D'une manière générale, ce contact est sans inconvénient. Mais il y a des cas assez fréquents où la solution subit une altération nuisible. (Voir par exemple ci-dessus, au 3° B, Remarque IV, ce qui concerne les bains cyanurés. — Voir aussi au chapitre VI de la seconde

partie, ce qui est relatif aux solutions de sels ferreux.)

Remarquons qu'en affinage électrolytique, on effectue souvent une insufflation d'air pour précipiter certaines impuretés.

10. NOTE SUR LES DIFFÉRENTS PROCÉDÉS DE MÉTALLISATION. — Ces procédés peuvent être classés en trois grandes catégories : métallisation par le métal à l'état libre, métallisation chimique, métallisation électrochimique.

1<sup>o</sup> *Métallisation par le métal à l'état libre.* — On peut employer :

A. L'immersion de l'objet dans le métal fondu (procédé dit *au feu*). C'est ce qui est couramment pratiqué pour l'étamage et pour le zingage.

D'une manière générale, c'est la métallisation « au feu » qui donne les dépôts les plus épais (mais irréguliers et plutôt grossiers). — Cette méthode A est économique, mais elle ne peut pas être appliquée pour déposer tous les métaux, surtout ceux qui sont peu fusibles ; déjà, les pièces sortant des bains de zinc sont appréciablement recuites et déformées.

B. La pulvérisation (procédé Schoop). — On projette sur l'objet à recouvrir le métal fondu, à l'état de fines gouttelettes.

Ce procédé (qu'on a appliqué au cuivrage, au zingage, à l'étamage, à l'aluminage et même au nickelage) donne rapidement des dépôts irréguliers mais épais. Il peut être employé pour métalliser des objets de substance quelconque (même très fusible). Mais le prix de l'installation du poste de pulvérisation est relativement élevé. L'irrégularité et l'épaisseur

souvent excessive des dépôts peuvent aussi présenter de sérieux inconvénients.

C. La cémentation de l'objet (métallique) dans la poussière chauffée du métal à déposer.

Exemple. — Zingage du fer par *shérardisation*.

D. Application sur l'objet d'une mince feuille du métal et fixation de cette feuille par chauffage (exemple : argenture) ou par collage (exemple : dorure).

On peut rattacher à ce groupe D quelques procédés secondaires tels que la dorure au bouchon.

2° *Métallisation chimique*. — Il y a lieu de distinguer ici trois groupes de procédés :

A. Le métal à déposer est libéré par *déplacement*. — Cette méthode suppose que l'objet est constitué par un métal de plus grande tension électrolytique de dissolution que le métal à déposer (Voir n° 3, Remarques).

Exemple. — On peut argenter un objet en cuivre en le plongeant dans une solution de cyanure double d'argent et de potassium.

On n'obtient par cette méthode A que des dépôts de très faible épaisseur ; en effet, le déplacement s'arrête dès que le métal à déposer s'est substitué au métal de l'objet dans le contact avec la solution.

**Remarque.** — Quelquefois, au lieu de plonger l'objet dans la solution, on le frotte avec une pâte humide contenant le sel du métal à déposer. C'est ce qu'on appelle la *métallisation par friction*.

B. Le métal à déposer peut être libéré par *réduction* du sel métallique (généralement au moyen d'un

composé organique et avec l'aide de la chaleur. — Ici la matière de l'objet n'intervient donc pas (Exemple : argenture du verre).

**Remarque I.** — Lorsque les procédés 2° A et 2° B sont pratiqués par immersion dans une solution, on les réunit souvent sous la même appellation de « métallisation *au trempé* ».

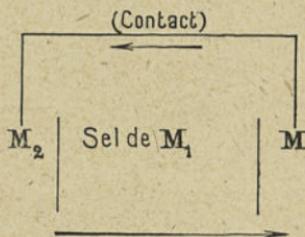
**Remarque II.** — Fréquemment, lorsqu'on cherche à augmenter l'épaisseur d'un dépôt métallique obtenu « au trempé », ce dépôt s'écaille et se détache plus ou moins complètement de l'objet.

C. Le métal à déposer est libéré par *décomposition d'un amalgame* (à l'aide de la chaleur). — Ce procédé a l'inconvénient d'être coûteux et surtout très malsain.

Exemple : Dorure au mercure.

3° *Métallisation électrochimique.*

A. Quelquefois, on met au contact du métal M de l'objet et en même temps, au contact de la solution du métal  $M_1$  à déposer, un autre métal  $M_2$ , *haut placé dans la série des tensions*. On forme ainsi la chaîne galvanique :



dans laquelle le courant électrique a le sens indiqué

par les flèches (théorie générale des piles <sup>1</sup>).

Le métal  $M_1$  se dépose donc sur l'objet M. — *Théoriquement*, le dépôt peut prendre une épaisseur quelconque.

Ce procédé porte le nom de métallisation *par contact*. Il est par exemple utilisé pour l'étamage des petits objets en fer. On les met en contact, dans la solution, avec du zinc (Voir n° 85). — (Bien entendu, il convient d'agiter constamment, sans quoi, l'étain ne se déposerait pas aux points où les objets se touchent entre eux ou touchent le zinc.)

D'une manière générale, le procédé par contact présente, indépendamment de son irrégularité, un grave inconvénient : Le métal  $M_2$  se dissout et souille rapidement la solution.

*B. Galvanostégie ordinaire.* — Elle a été étudiée précédemment pour ce qui est de ses principes généraux et le sera plus loin pour les faits particuliers aux divers métaux.

11. ÉNERGIE DÉPENSÉE DANS UNE ÉLECTROLYSE.  
— RENDEMENTS. — Soient :

$E$ , la force électromotrice appliquée aux bornes d'un électrolyseur.

$e$ , la tension de décomposition électrolytique.

$I$ , l'intensité du courant.

$R$ , la résistance de l'électrolyte.

$t$ , le temps pendant lequel on fait passer le courant.

On a évidemment :

*énergie électrique dépensée = travail chimique + énergie transformée en chaleur dans l'électrolyte,*

1. Voir l'Électrochimie et l'Électrometallurgie.

c'est-à-dire :

$$EIt = eIt + RI^2t.$$

Le rapport :

$$\frac{\text{Travail chimique}}{\text{Énergie électrique dépensée}}$$

est appelé *rendement chimique total*. Il a évidemment pour expression :

$$\frac{eIt}{EIt} = \frac{e}{E} = \frac{e}{e + RI}.$$

Nous remarquerons que dans beaucoup d'opérations de métallurgie électrolytique, ce rendement chimique total est nul pour l'excellente raison qu'il n'y a pas de travail chimique. (Il est d'ailleurs évident que ce fait est avantageux au point de vue économique.) Par exemple, lorsqu'on dépose un métal, en faisant usage d'une anode soluble, l'énergie dépensée se réduit à l'effet Joule  $RI^2t$  résultant du passage du courant ou si l'on veut des phénomènes de transport (notamment transport du métal de l'anode à la cathode <sup>1</sup>).

1. En pratique, le travail chimique n'est jamais rigoureusement nul. Cela proviendra par exemple des faits suivants :

Dégagement d'hydrogène à la cathode.

Passivité partielle de l'anode et dégagement corrélatif d'oxygène, de chlore, etc.

Réactions secondaires dans les cas où l'on électrolyse un sel complexe  
Différences de composition (inégaie pureté) de l'anode et de la cathode, etc.

Signalons encore à titre de curiosité que si l'on dépose un métal suffisamment lourd sur une cathode située au-dessus de l'anode soluble, il apparaîtra une force contre-électromotrice (pratiquement négligeable) correspondant au travail de pesanteur. — Une force contre-électromotrice pourra aussi résulter de l'inégale répartition de la perte faradique entre les deux régions anodique et cathodique (phénomène de Hittorf), ce qui forme une sorte de pile de concentration.

Revenons pour un instant au cas général. Le travail chimique peut comprendre l'accomplissement de réactions parasites ; il y a donc lieu de resserrer la notion de rendement. Le rapport :

$$\frac{\text{Travail chimique utile}}{\text{Travail chimique total}}$$

est souvent appelé *rendement de courant* et le rapport :

$$\frac{\text{Travail chimique utile}}{\text{Énergie électrique dépensée}}$$

est appelé *rendement de l'énergie* (ou *rendement industriel*).

Ces définitions sont évidemment inapplicables aux opérations électrométallurgiques qui ne comportent pas de travail chimique. C'est pourquoi *en métallurgie électrolytique on appelle rendement du courant le rapport du poids de métal réellement déposé au poids théorique*<sup>1</sup> qui correspondrait à la quantité d'électricité dépensée<sup>2</sup>.

La notion de l'utilisation plus ou moins bonne de l'énergie subsiste évidemment dans tous les cas ; mais avec les opérations sans travail chimique, cette notion n'a plus le caractère d'un rendement, c'est-à-dire d'un rapport, puisqu'alors l'énergie consommée a pour minimum théorique zéro. Cependant, *on appelle souvent rendement de l'énergie ou rendement industriel le poids de métal obtenu par kilowatt-heure.*

1. Déterminé d'après la loi de Faraday.

2. La différence peut résulter d'un dégagement d'hydrogène, de la redissolution d'une partie du métal déposé, de sa recombinaison avec les produits anodiques, etc.

**Influence de l'acidité des bains sur les rendements.**

a) Tant que le potentiel de décharge du métal reste inférieur à celui de l'hydrogène, l'acidité du bain améliore le rendement industriel de l'opération parce qu'elle augmente la conductivité de l'électrolyte.

b) Mais si le potentiel de décharge de l'hydrogène est plus petit que celui du métal, l'acidité du bain diminue toujours le rendement du courant (à cause du dégagement d'hydrogène) et très souvent aussi le rendement industriel (pour la même raison).

**Remarque.** — On augmente fréquemment la conductivité du bain, non plus par addition d'acide, mais par addition de sels conducteurs convenablement choisis.

Rappelons ce fait très général que les ions qui assurent le transport du courant dans l'électrolyte ne sont pas nécessairement les mêmes que ceux qui sont libérés aux électrodes.

**Cas des bains alcalins**<sup>1</sup>. — C'est encore de l'hydro-

1. Ce cas est exceptionnel. — Citons comme exemples :

1° L'ancien bain Weil pour le cuivrage de la fonte. — La solution contenait du sulfate de cuivre, du tartrate double de potassium et de sodium (sel de Seignette) et de la soude caustique en excès.

2° L'ancien bain Fontaine pour l'étamage des fils de cuivre. Ce bain comprenait :

Chlorure d'étain .....	60 grammes
Cyanure de potassium .....	100 —
Potasse caustique.....	3 kilogrammes
Eau .....	250 litres.

On trouvera encore quelques autres exemples de bains alcalins dans la seconde partie de ce livre.

gène qui, par réaction secondaire, peut être mis en liberté. L'alcalinité des bains tend donc à entraver le dépôt du métal de la même manière que l'acidité<sup>1</sup>.

1. Un excès de sel alcalin ou alcalino-terreux ajouté au sel métallique principal au-delà de ce qui suffit à former un sel double pourrait théoriquement produire le même effet, au point de vue qui nous occupe, qu'un excès d'alcali. En pratique, cela n'a guère lieu qu'avec le cyanure de potassium.

---

## CHAPITRE II

### MATÉRIEL, OPÉRATIONS AUXILIAIRES ET APPLICATIONS SPÉCIALES DE L'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE PAR VOIE HUMIDE.

#### SECTION I. — MATÉRIEL

##### 12. CUVES.

A. *Matière constitutive.* — Les cuves peuvent être construites en diverses substances dont les plus fréquemment employées sont :

Le bois (pitchpin, sapin rouge, chêne). Les madriers constituant ces cuves sont ordinairement serrés par des tirants à écrous. — Si la solution doit être notablement acide, la cuve en bois sera garnie de plomb antimonié (spécialement pour l'acide sulfurique) ou de gutta, de résine, de poix, d'asphalte, etc.

L'ardoise <sup>1</sup> (avec des joints en asphalte).

Le ciment armé (imperméabilisé par exemple au moyen d'une couche de paraffine recouvrant la surface intérieure).

1. Rappelons que l'ardoise est un silicate d'aluminium impur.

La fonte émaillée (pour les opérations s'effectuant à chaud).

La tôle de fer (généralement protégée par un garnissage intérieur).

Le grès. — Il importe d'observer que plusieurs variétés de grès ne sont pas imperméables. — D'autre part, ce corps étant assez fragile, il convient de protéger les cuves de grandes dimensions par des planches disposées sur les faces extérieures

Beaucoup plus rarement, le granit, la lave de Volvic (habituellement émaillée).

Enfin, pour les électrolyseurs de petites dimensions et exceptionnellement on utilise la porcelaine ou même quelquefois le verre.

B. *Disposition des cuves dans la salle d'électrolyse.* — On aura soin de placer les cuves sur des supports isolants, afin d'éviter les pertes de courant dans la terre.

Le lecteur trouvera un exemple assez détaillé d'une telle installation au n° 101.

13. DIAPHRAGMES <sup>1</sup>. — Ils peuvent avoir pour rôle :

- 1° De ralentir les phénomènes de diffusion ;
- 2° De retenir les particules solides (sels insolubles, métaux précieux, etc.) libérées par la dissolution des anodes.

On emploie souvent comme diaphragmes la toile

1. L'emploi des diaphragmes en électrometallurgie est plutôt exceptionnel. — Signalons en passant que cet emploi n'aurait aucune raison d'être en galvanostégie ou en galvanoplastie.

La présence d'un diaphragme augmente la résistance de l'électrolyseur au passage du courant.

d'amiante <sup>1</sup>, la porcelaine poreuse, le ciment poreux la toile ordinaire (souvent toile à voile), le drap, la flanelle, la mousseline, etc.

Les étoffes employées comme diaphragmes sont fréquemment paraffinées, ce qui leur donne une certaine inaltérabilité chimique.

Les diaphragmes destinés à jouer le rôle 2<sup>o</sup> ci-dessus sont très souvent disposés en sacs entourant les anodes.

14. DISPOSITIFS D'AGITATION DES BAINS. — Cette agitation peut être réalisée par les moyens suivants :

1<sup>o</sup> Insufflation d'air. — Cela peut présenter certains inconvénients :

a) La décomposition des solutions altérables par l'air (par exemple les solutions cyanurées) sera plus rapide.

b) Dans quelques cas, l'insufflation d'air favorise la redissolution du métal déposé, d'où une diminution du rendement (Cela a lieu par exemple pour le cuivre).

2<sup>o</sup> Agitation des cathodes. — On obtient ainsi d'excellents résultats. (Voir n<sup>o</sup> 16, 3<sup>o</sup>).

C'est sur les cathodes cylindriques tournant à grande vitesse que se produisent les meilleurs dépôts (mais cela résulte aussi du frottement contre le liquide).

3<sup>o</sup> Emploi d'un agitateur rotatif à palettes (lorsqu'on fait usage de très fortes densités de courant).

4<sup>o</sup> Circulation de l'électrolyte d'un appareil à l'autre <sup>2</sup> (cette circulation étant souvent produite par une pompe centrifuge).

1. Rappelons que l'amiante est un silicate de magnésium et de calcium.

2. D'une cuve à l'autre, des cuves aux réchauffeurs, etc.

5° Emploi d'un électro-aimant, mettant l'électrolyte en mouvement (rotatoire) par action électromagnétique.

6° Enfin, il convient de remarquer que le dégagement de gaz aux électrodes contribue à agiter le bain <sup>1</sup>.

**Remarque.** — L'agitation du bain empêche évidemment les particules solides de se déposer au fond des cuves. Ces particules solides (qui proviennent généralement des anodes) pourront alors être insérées mécaniquement dans le dépôt. On évitera ce fait nuisible en enveloppant les anodes dans des sacs, comme il a été dit au n° 13.

15. DISPOSITIFS DE CHAUFFAGE DES BAINS. — Ce chauffage peut être obtenu :

1° Par le courant. — C'est incommode et généralement coûteux <sup>2</sup>.

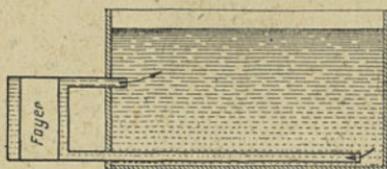


FIG. 1.

2° Par l'électrolyte chauffé à l'extérieur du bain et circulant suivant le principe du thermo-siphon (*fig. 1*).

3° Par l'électrolyte chauffé à l'extérieur du bain et mis en circulation par une pompe (généralement centrifuge) <sup>3</sup>.

1. D'une manière générale, il ne saurait être question de produire délibérément un dégagement gazeux dans un but d'agitation. Mais, dans certains cas particuliers (notamment en analyse électrolytique), on utilise l'action mécanique de l'échappement des bulles. — La forme des cathodes peut être prévue en conséquence.

2. Mais il est évident qu'indépendamment de toute disposition spéciale, le courant produit toujours un chauffage.

3. Voir par exemple n° 101.

4° Les cuves en métal peuvent être chauffées directement à feu nu.

5° Très souvent on chauffe les bains au moyen de vapeur ou d'eau chaude circulant :

a) Dans des doubles-fonds ou des doubles-parois portés par les cuves ;

b) Dans des serpentins plongés dans la solution.

## 16. ÉLECTRODES.

1° *Matière constitutive.* — Les anodes solubles seront formées par le métal brut à affiner ou par le métal pur à déposer.

Les anodes insolubles sont généralement en carbone (graphitisé), en plomb ou en peroxyde de plomb. Très exceptionnellement, on utilise le platine (parfois iridié) ou le fer.

Les cathodes seront constituées :

a) Par l'objet sur lequel on veut produire un dépôt métallique (galvanostégie, galvanoplastie).

b) Par des lames du métal (pur) dont on effectue l'affinage ou l'extraction.

c) Quelquefois par un métal différent (Exemples : mandrin d'acier du procédé Elmore pour l'obtention des tubes de cuivre, cathodes d'aluminium dans l'affinage électrolytique du zinc.) — La tension d'électrolyse et par conséquent l'énergie consommée sont ici plus grandes que dans le cas précédent, mais seulement au début de l'opération.

On verra dans chaque cas particulier les procédés qu'il peut y avoir lieu d'employer pour faciliter la séparation du dépôt.

2° *Montage des électrodes immobiles dans l'affinage*

*électrolytique.* — Elles peuvent fonctionner soit comme électrodes unipolaires, soit comme électrodes bipolaires. Une électrode unipolaire est exclusivement anode ou cathode. Au contraire, une électrode bipolaire joue le rôle d'anode par une face et le rôle de cathode par l'autre ; ce mode de fonctionnement se comprendra immédiatement par l'examen de la figure 2 dans laquelle on considérera chaque compar-

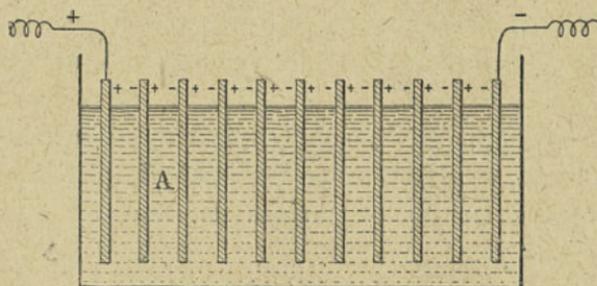


FIG. 2.

timent tel que A comme un électrolyseur particulier et l'ensemble comme un système d'électrolyseurs en série. Chaque plaque est traversée par le courant ; la face par laquelle celui-ci entre dans le compartiment A, par exemple, fonctionne comme électrode positive et la face (de la plaque suivante) par laquelle le courant sort de ce même compartiment fonctionne comme électrode négative.

Remarquons que la tension entre deux électrodes consécutives doit être au moins égale à la tension de décomposition électrolytique, sans quoi les plaques pourraient se comporter comme des isolants. Mais cette observation, importante en électrochimie, n'a

guère d'application en électrometallurgie, car ici le système est approximativement impolarisable et par conséquent la tension de décomposition électrolytique, très voisine de zéro.

La question du meilleur montage à adopter (électrodes unipolaires ou bipolaires) sera étudiée et discutée sur un exemple concret au n° 100.

3° *Cathodes mobiles*<sup>1</sup>. — Un dispositif assez souvent employé consiste à suspendre les objets catho-

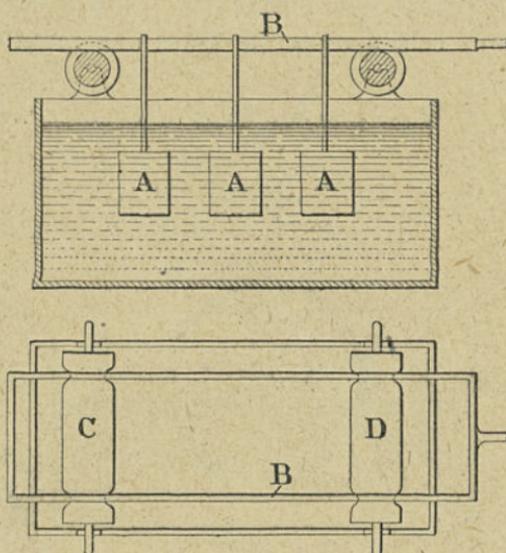


FIG. 3.

diques A à un cadre B reposant sur des rouleaux à gorge C et D et à imprimer à ce cadre B un mouvement alternatif au moyen d'un mécanisme extérieur quelconque (fig. 3).

1. Les mandrins tournants employés pour la fabrication des tubes sans soudure seront étudiés spécialement (n° 110 et 111).

*Galvanostégie au tonneau*<sup>1</sup>. — Ce procédé a pour but d'éviter la perte de temps et la dépense de main-d'œuvre que nécessiterait l'accrochage et le décrochage d'un grand nombre de petites pièces à recouvrir d'un dépôt galvanique. — On a d'abord pensé à disposer ces objets en un tas relié au pôle négatif de la source de courant ; le courant traverse bien toutes les pièces puisqu'elles sont métalliques ; mais le dépôt ne se produit pas aux points de contact. On est alors conduit à changer constamment ces points de contact et pour cela à agiter le tas d'une manière continue.

Les pièces sont placées dans une sorte de caisse

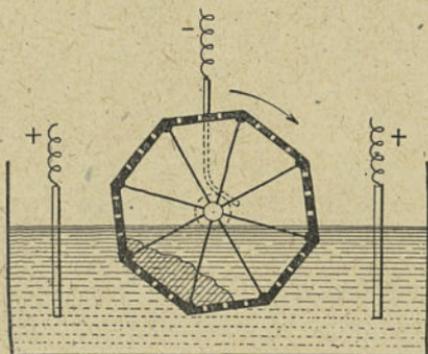


FIG. 4.

tournante (appelée tonneau) qui est reliée à la source négative (*fig. 4*). — Ce tonneau doit être percé de trous nombreux et larges afin de diminuer la résistance au passage du courant. Cependant le diamètre

1. Pour les opérations de peu d'importance, le procédé au tonneau est parfois remplacé par le procédé primitif dit à *la corbeille* qui repose sur le même principe.

de ces trous ne doit pas être tel que des objets puissent s'y engager (même partiellement, car la région dépassant à l'extérieur recevrait un dépôt excessif). — Si les objets sont très petits, on prendra un tonneau à grands trous mais garni par une toile.

**Tonneaux à commutation rationnelle.** — Il y a intérêt à ce que les barres d'amenée de courant ne jouent pas continuellement le rôle de cathodes afin qu'elles se recouvrent le moins possible du métal déposé. On a imaginé dans ce but des commutateurs ne mettant en circuit que les barres qui, à l'instant considéré, sont en contact avec les pièces à recouvrir du dépôt. C'est ce qui a lieu dans l'appareil représenté par la figure 5.

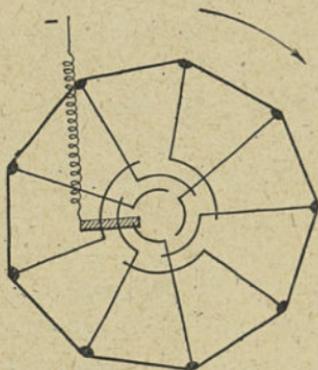


FIG. 5.

**Tonneaux à anode centrale.** — La résistance élec-

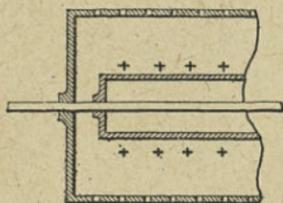


FIG. 6.

trique d'un électrolyseur muni d'un tonneau tel que ceux que nous venons de décrire est toujours élevée. Cet inconvénient disparaît si l'anode est disposée à l'intérieur même du tonneau (fig. 6).

**Autres perfectionnements.** — Le tonneau est ordi-

nairement muni, dans sa région cylindrique, d'une porte par laquelle se font le chargement et le déchargement des objets.

Un dispositif spécial permet de soulever le tonneau hors du bain au moment d'effectuer ces opérations.

Les tonneaux en bois s'usent très rapidement. On les remplace quelquefois par des tonneaux en ébonite, plus coûteux mais plus durables. Très souvent le tonneau est en aluminium.

**Vitesse de rotation.** — Elle est habituellement comprise entre 20 et 60 tours par minute (et peut être d'autant plus grande que les objets sont plus petits et de forme plus arrondie.)

**Effet de polissage.** — Le frottement des pièces les unes contre les autres peut suffire à leur donner un certain poli, surtout si l'on introduit dans le tonneau de la grenaille du métal à déposer. Il est alors possible de supprimer l'avivage final.

#### *Galvanostégie des fils métalliques.*

**1<sup>er</sup> Procédé.** — Les couronnes de fil peuvent être placées sur une tringle cathode, reposant sur les bords du bac. L'ouvrier les fera tourner de façon à immerger successivement leurs diverses parties (ou de préférence, la tringle cathode aura une forme telle que les couronnes soient entièrement plongées dans l'électrolyte.)

**2<sup>e</sup> Procédé.** — Le fil circulant de façon continue entre des cylindres rainurés traverse successivement

plusieurs cuves ou emplacements où il est soumis au décapage, au dégraissage, à un premier rinçage, à l'électrolyse produisant le dépôt, à un second rinçage et finalement au séchage. Le fil s'enroule ensuite sur une bobine.

La vitesse de circulation du fil est réglée d'après l'épaisseur à donner au dépôt.

4° *Répartition de la densité de courant.* — *Dispositions des électrodes tendant à uniformiser celle répartition.* — Il est essentiel que la densité de courant ait une valeur constante en tous les points de l'objet cathodique. En effet :

a) La qualité du dépôt dépend beaucoup de la densité de courant utilisée.

b) Si la répartition du courant n'est pas uniforme, l'épaisseur du dépôt ne sera pas constante.

Pour que la densité de courant ait partout la même valeur, il faudrait que les électrodes (planes) occupent la totalité de la section de la cuve. Cette condition n'est généralement pas réalisable.

On constate alors que, lorsque les électrodes ne touchent pas les parois de la cuve, la densité de courant est maximum sur les bords. C'est ce qui fait que des excroissances du dépôt métallique se produisent sur les bords des cathodes, le centre se chargeant relativement peu<sup>1</sup>; la même raison explique aussi pourquoi les anodes solubles sont surtout rongées sur les bords.

La répartition de la densité de courant sera encore très inégale si la cathode présente des creux et des

1. Suspendons à une barre cathodique parallèle à la surface de l'anode trois objets conducteurs A, B, C, l'objet B occupant le milieu et les

saillies et si elle est placée à peu de distance de l'anode <sup>1</sup>.

Il peut être nécessaire d'augmenter la densité de courant à l'intérieur de certains objets creux <sup>2</sup>, par exemple des tubes. On y parviendra en introduisant dans ces objets des anodes enfilées dans des rondelles isolantes, ainsi que l'indique la figure 7 ci-contre. On

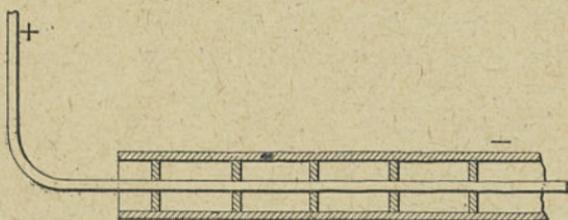


FIG. 7.

n'oubliera pas de déplacer le système afin d'éviter l'absence de dépôt aux points de contact.

Dans quelques cas, il peut être utile de diminuer la densité de courant en certains points de l'objet à

deux autres étant très rapprochés de lui et par conséquent éloignés des parois de la cuve (fig. 8).

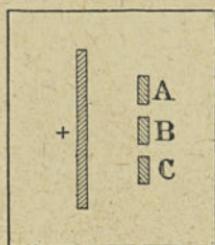


FIG. 8.

Dans ces conditions A et C recevront beaucoup plus de dépôt que B. Pour obtenir des dépôts égaux, il faudra rapprocher A et C des parois du bac.

De même, dans le cas assez général des anodes plongeant verticalement jusqu'à la moitié environ de la profondeur du bain, un objet cathodique reçoit d'autant plus de courant sur son bord inférieur que celui-ci est plus éloigné du fond.

1. La répartition serait encore plus inégale si l'on plaçait plusieurs objets cathodiques l'un devant l'autre.

2. Dans un tout autre ordre d'idées, remarquons qu'il faut encore avoir soin, avec de tels objets, d'assurer le libre dégagement des gaz ; la présence de ceux-ci empêcherait évidemment le dépôt de se produire.

recouvrir. Ce résultat sera atteint soit par l'interposition de plaques isolantes, généralement en verre (et appelées improprement *diaphragmes*), soit de préférence par l'interposition d'une *cathode de garde* (appelée encore *pare-feu*, parce qu'elle évite le « brûlage »). C'est une simple tige destinée à prendre une partie du courant et que l'on placera près de la région où la densité de celui-ci doit être diminuée.

17. ACCROCHAGE DES ÉLECTRODES ET DES OBJETS CATHODIQUES. — CONDUCTEURS. — L'accrochage se fait généralement à des barres de cuivre ou de laiton, reposant sur les bords des cuves.

Pour que les dépôts s'effectuent également, il faut que les contacts des prises de courant présentent tous la même résistance. *On veillera donc à ce que les barres d'aménée de courant et les crochets de suspension soient mainlenus parfaitement propres.*

Les conducteurs seront constitués de préférence par des barres de cuivre *plates*. Ils sont généralement nus (en raison des basses tensions employées), mais protégés contre l'oxydation par une couche de peinture.

18. SOURCES DE COURANT. — La petite industrie emploie encore les piles et les accumulateurs.

La moyenne et la grande industrie font usage de dynamos à basse tension <sup>1</sup> (ce qui est beaucoup plus

1. Ces dynamos devant débiter de fortes intensités porteront le plus grand nombre possible de balais. On a longtemps utilisé ici des balais métalliques à cause de leur faible résistance particulièrement précieuse en raison du bas voltage; mais ils ont le grave inconvénient d'user rapidement le collecteur, ce qui fait qu'on leur préfère maintenant les balais en charbon. Enfin, les dynamos d'électrolyse sont sou-

recommandable). Mais l'emploi d'accumulateurs peut alors rester utile pour permettre de continuer l'électrolyse pendant les heures de fermeture des ateliers (par exemple pendant la nuit). Il est d'autre part évident que, grâce à la présence d'une réserve d'accumulateurs chargés, on pourra éviter l'arrêt de la fabrication en cas de panne du groupe électrogène ou encore fournir l'excès de courant qui pourrait être demandé par des circonstances exceptionnelles. Enfin, les accumulateurs permettront d'obtenir l'excès de tension qui peut être indispensable pour réaliser certaines opérations.

La batterie d'accumulateurs sera généralement montée suivant le système classique dit « batterie-tampon ».

*Les dynamos d'électrolyse sont généralement excitées en dérivation. Quelquefois on emploie aussi :*

a) L'excitation séparée (lorsqu'on dispose d'une source de courant convenable, par exemple du continu sous 110 volts). — Le réglage de la tension d'électrolyse peut alors se faire plus économiquement qu'au moyen des rhéostats. Mais ceux-ci restent indispensables si la dynamo alimente plusieurs bains qui ne doivent pas fonctionner sous la même tension.

b) L'excitation compound. — Elle permet de maintenir automatiquement constante la tension aux bornes de la machine <sup>1</sup>. Mais cela ne présente pas ici autant d'intérêt qu'on pourrait le supposer *a priori*,

vent construites avec deux collecteurs, situés de part et d'autre de la machine.

1. Pour maintenir automatiquement constante la tension aux bornes d'une cuve, il faudrait employer une dynamo hypercompound, calculée spécialement en fonction de la résistance des conducteurs.

car, en principe, chaque bain est muni d'un rhéostat permettant le réglage de la tension. — Les dynamos compound ne sont utilisées qu'en galvanotypie.

**Cas où l'énergie électrique est fournie par un réseau extérieur.**

1° *Ce réseau est à courant continu.* — Le voltage sous lequel l'électricité est débitée est toujours très supérieur aux tensions d'électrolyse. Dans ces conditions, on pourra :

a) Monter un grand nombre de cuves en série.

(Cela suppose évidemment qu'elles utilisent toutes la même intensité.)

b) Déterminer une grande chute de tension par l'emploi d'un rhéostat de résistance considérable (généralement, rhéostat de lampes ou rhéostat liquide).

c) Utiliser l'énergie électrique fournie par le réseau pour faire fonctionner un moteur<sup>1</sup> actionnant une dynamo à basse tension.

2° *Le réseau est à courant alternatif.* — Ce courant pourra être transformé en continu au moyen des dispositifs suivants :

a) Groupe convertisseur (moteur à courant alternatif et génératrice à courant continu).

b) Commutatrice.

c) Redresseur électrolytique<sup>2</sup>. — Cet appareil est

1. On choisira un moteur shunt avec rhéostats de démarrage et d'excitation.

2. Rappelons qu'un redresseur électrolytique repose essentiellement sur la propriété que possède une électrode d'aluminium d'arrêter le courant lorsqu'elle fonctionne comme anode. (Elle se recouvre alors

peu pratique. Remarquons d'ailleurs qu'il débite le courant sous une tension variant périodiquement en fonction du temps.

d) Redresseur-lampe à vide. — Le principe fondamental est le même que celui des lampes amplificatrices (audions). — On trouve dans le commerce sous le nom de *Tungar* des lampes <sup>1</sup> permettant de redresser un courant de plusieurs ampères sous une tension de 110 volts environ et qui sont ordinairement utilisées pour charger de petites batteries d'accumulateurs sur des réseaux à courant alternatif. Mais, autant qu'on puisse en juger à l'heure actuelle, ces appareils paraissent peu susceptibles d'être employés en grand dans les installations importantes. Remarquons d'ailleurs que, comme les redresseurs électrolytiques, ils débitent le courant sous une tension qui varie périodiquement.

e) Redresseur à vapeur de mercure. — Cet appareil paraît avoir un très grand avenir et il semble capable de remplacer avantageusement les commutatrices.

d'une mince couche d'alumine ou de sel basique ; cette couche isolante est détruite lorsque l'électrode devient négative.)

La tension que peut arrêter le dépôt dépend de sa nature et de son épaisseur et ces qualités du dépôt varient avec l'électrolyte utilisé. Ainsi une solution aqueuse d'acide sulfurique ne peut pas servir pour des tensions dépassant une vingtaine de volts. On peut arrêter jusqu'à 200 volts avec le phosphate de potassium et jusqu'à 500 volts avec le citrate. Remarquons encore que le courant n'est arrêté complètement que si la densité de courant sur l'aluminium est faible. Enfin,

certains ions, par exemple les ions Cl, nuisent au phénomène de redressement.

La contre-électrode sera en charbon ou en plomb.

1. Les *Tungar* renferment une petite quantité d'argon. Cette non-réalisation du vide extrême permet d'augmenter l'intensité du courant qui traverse l'appareil. Dans ces conditions, le courant passe sous la forme d'un arc.

Remarquons qu'en décalant et en superposant convenablement un certain nombre de phases primaires, il sera possible d'obtenir un courant secondaire débité sous une tension sensiblement constante.

## SECTION II. — OPÉRATIONS AUXILIAIRES DE LA GALVANOSTÉGIE

19. POLISSAGE. — Avant d'effectuer un dépôt électrolytique sur un objet métallique, il est généralement très utile de polir cet objet.

Les pièces fondues seront d'abord ébarbées à la meule ; ensuite, on procède au polissage proprement dit.

Celui-ci s'obtient généralement en présentant les pièces à une succession de disques tournants portant des grains d'émeri de moins en moins gros. On termine l'opération en brossant l'objet avec de la potée d'émeri mélangée d'un peu d'huile.

D'une manière générale, l'émeri employé doit être d'autant plus fin que le métal est plus mou. — Il est recommandable de faire usage des compositions à polir vendues sous forme de pains et constituées par un mélange bien homogène de substance abrasive et de corps gras.

Fréquemment on remplace, pour le fer et la fonte, tout ou partie des manipulations précédentes par l'action du jet de sable.

**Cas des petits objets.** — Leur polissage s'effectue souvent « au tonneau ». Celui-ci est alors constitué

par une caisse tournante dans laquelle on place les pièces à polir avec la moitié environ de leur poids de sable fin, le tout étant additionné d'une petite quantité d'eau<sup>1</sup>. Lorsque le polissage est achevé, les objets sont désablés par lavage à l'eau sur un tamis. Enfin, ils sont séchés dans de la sciure chaude.

### Matériel de polissage.

A. *Meules*. — Elles sont ordinairement en émeri, carborundum, etc., agglomérés par une substance convenable. Ces meules ont presque toujours un faible diamètre et sont animées d'une grande vitesse angulaire.

On appelle *lapidaire* une meule travaillant non pas par sa tranche mais par sa face<sup>2</sup>.

B. *Disques à polir*, portant la matière abrasive (fixée par de la colle ou maintenue par un corps gras tel que le suif).

Ces disques sont le plus souvent :  
en bois recouvert de buffle,  
en cuir de morse,  
en feutre (très souvent « feutre américain »),  
en peau ou en chiffon (rondelles superposées). — Ces « disques-chiffons » sont employés pour polir les objets de forme très compliquée.

C. *Rubans à polir*. — Ils sont ordinairement constitués par une bande de buffle portant la substance abrasive et montée sur deux poulies.

1. Quand les pièces sont en fer et rouillées, on ajoute souvent un peu d'acide sulfurique qui effectue un décapage.

2. Il n'est pas rare que les lapidaires soient en fonte et simplement garnies de papier émeri fixé par collage.

D. *Disques-brosses*. — Ce sont des brosses circulaires, à fils d'acier, de laiton, de tampico (crin végétal), etc.

Suivant que le diamètre de la partie en bois qui porte les fils est plus ou moins grand, ces disques-brosses reçoivent les noms de « roues » ou de « moignons ».

E. *Brosses* (généralement maniées à la main).

F. *Gralle-bosses*. — On nomme ainsi des faisceaux de fils de laiton écrouis.

G. Il existe des machines spéciales destinées au polissage des métaux en feuilles, des tubes, etc.

H. *Tonneaux de polissage*. — Leur fonctionnement a été décrit ci-dessus.

**Remarque.** — Il importe d'assurer une bonne ventilation de l'atelier de polissage. Ainsi, on fera bien de prévoir une chape d'aspiration pour chacune des places de travail. Enfin, on fait souvent passer l'air aspiré dans l'installation à travers un collecteur de poussières.

## 20. DÉGRAISSAGE.

### Dégraissage ordinaire.

1° Les pièces sont d'abord plongées dans un récipient contenant de l'essence ou de la benzine (ou quelquefois du pétrole) et soigneusement brossées au sortir du liquide (dont elles ont entraîné une certaine quantité). On enlève ainsi la plus grande partie des graisses.

Les objets sont alors soumis à un essuyage dans de la sciure.

2° Comme les pièces ne devront plus être touchées avec les mains lorsque le dégraissage sera complètement terminé, on procède à leur attachage avec des fils métalliques qui serviront à les transporter, à les suspendre dans les électrolyseurs et à leur donner le courant électrique<sup>1</sup>.

3° On effectue enfin le dégraissage final en immergeant les objets pendant un temps<sup>2</sup> pouvant varier de dix minutes à deux heures et demie dans une solution bouillante ou presque bouillante de soude caustique au  $\frac{1}{10}$ .

**Renseignements divers.** — I. — Cette solution est habituellement contenue dans un récipient en fer.

II. — On peut remplacer la soude caustique par une solution de carbonate neutre de sodium additionnée d'un lait de chaux.

III. — En sortant du bain alcalin, les pièces sont immergées dans de l'eau chaude, puis lavées à grande eau.

IV. — Assez fréquemment, on complète ces opérations en brossant les objets avec un lait de chaux concentré mélangé de ponce pulvérisée.

1. Fréquemment les pièces percées et de petites dimensions sont simplement enfilées. Il peut être utile de les séparer les unes des autres en interposant des perles de verre.

2. Si l'objet est en zinc ou s'il comporte des soudures à l'étain, il ne doit évidemment séjourner que quelques instants dans la solution ci-dessus. Alors il vaut mieux terminer le dégraissage des pièces (préablement polies) en les nettoyant avec de la craie ou avec de la chaux.

Observons à cette occasion que le dégraissage final par nettoyage à la chaux est souvent utilisé pour le fer, le cuivre ou le laiton *en feuilles*.

### Dégraissage électrolytique<sup>1</sup>.

1<sup>er</sup> *Procédé*. — On peut faire fonctionner la pièce comme cathode dans une solution<sup>2</sup> de soude caustique à 15 0/0, additionnée de 2 grammes de chaux éteinte par litre<sup>3-4</sup>. — Le dégagement d'hydrogène favorise le dégraissage et l'opération dure seulement quelques minutes.

2<sup>e</sup> *Procédé*. — La solution précédente est quelquefois remplacée par une liqueur contenant 12 0/0 de soude caustique et 4 0/0 de cyanure de potassium.

3<sup>e</sup> *Procédé*. — On peut enfin faire fonctionner la pièce comme cathode dans une solution de sulfate neutre de sodium. Nous reviendrons sur ce point au n<sup>o</sup> 21 ci-dessous.

## 21. DÉCAPAGE.

### 1<sup>o</sup> Décapage chimique<sup>5-6</sup>

A. *Décapage du fer*. — On utilise les acides sul-

1. Actuellement, le dégraissage électrolytique est très utilisé. Il permet une grande économie de main-d'œuvre et la valeur professionnelle de celle-ci ne conditionne plus au même degré le succès des opérations.

Remarquons encore que le brossage pratiqué avec les anciens modes de dégraissage détruisait partiellement le poli des pièces. Cet inconvénient disparaît avec le dégraissage électrolytique.

2. Froide ou chaude, mais il vaut mieux opérer à chaud.

3. Cette chaux éteinte sera soigneusement délayée dans de l'eau avant d'être ajoutée au liquide.

4. Dans ces conditions, le dégraissage produit des savons de chaux insolubles qui se rassemblent en écume à la surface du bain et qu'il est facile d'enlever.

5. Si les pièces sont plates (exemple : tôles), elles doivent pendant l'attaque être disposées sur champ.

6. Les opérations rapides s'effectuent souvent dans des passoires en grès.

furique ou chlorhydrique. — Ce dernier a l'inconvénient de favoriser davantage l'oxydation ultérieure des pièces, lorsqu'il n'a pas été complètement éliminé.

α) *Fer clair*. — On emploie par exemple une solution d'acide sulfurique du commerce à 10 0/0. Le décapage est achevé au bout de quelques minutes.

β) *Fer noir*. — On emploie généralement une solution d'acide sulfurique du commerce à 1 0/0 — 5 0/0. L'opération doit être poursuivie jusqu'à ce qu'il ne reste plus de traces de croûte noire, ce qui peut demander plusieurs heures car la couche d'oxyde des battitures <sup>1</sup> qui recouvre ici <sup>2</sup> les pièces n'est attaquée qu'assez difficilement par l'acide.

Il y a évidemment intérêt à exercer pendant l'attaque une action mécanique sur cette couche, afin d'aider à la séparation des écailles d'oxydes. C'est ce que Cowper-Cowles a cherché à réaliser en promenant dans les cuves, le long des pièces, un *collecteur magnétique de battitures*. — Plus simplement, on peut frotter les pièces avec des brosses métalliques surtout vers la fin de l'opération.

Lorsque le décapage est terminé, les pièces sont retirées, brossées, rincées, plongées dans une solution alcaline ou un lait de chaux et finalement lavées à grande eau.

#### B. *Décapage de la fonte*.

1<sup>er</sup> *Procédé*. — On procédera comme pour le fer noir.

Ici, l'acide chlorhydrique n'est jamais utilisé parce

1. Ou oxyde magnétique de fer,  $Fe^3O^4$ .

2. Dans le cas précédent (fer clair), il y avait surtout sur les objets de l'oxyde ferrique  $Fe^2O^3$  hydraté (rouille).

que la tendance à l'oxydation ultérieure du métal est aggravée par la porosité de la fonte qui rend difficile l'élimination complète de l'acide. — Observons encore que cette porosité rend plus nécessaire que pour le fer le séjour final dans une solution alcaline.

2<sup>e</sup> *Procédé*. — On emploie quelquefois l'acide fluorhydrique. Les résultats obtenus s'expliquent par le fait que la croûte de la fonte renferme ordinairement une notable quantité de silice.

#### C. *Décapage du cuivre.*

1<sup>er</sup> *Procédé (dérochage)*. — Les objets sont d'abord chauffés au rouge sombre, ce qui les recouvre d'une couche d'oxyde ; ces objets encore chauds sont alors plongés dans une solution d'acide sulfurique à 10 0/0, ce qui détruit l'oxyde. — Ce procédé n'est plus guère employé.

2<sup>e</sup> *Procédé*. — On immerge à froid les pièces dans une solution d'acide sulfurique à 10 0/0 (bain de déroche), puis, après lavage à grande eau, dans une solution d'acide azotique à 36° B., additionnée de 1 0/0 de chlorure de sodium et de 1 0/0 de suie calcinée <sup>1</sup>.

3<sup>e</sup> *Procédé*. — On remplace très fréquemment tout ou partie du procédé ci-dessus par un décapage dans une solution de cyanure de potassium <sup>2</sup> à 10 0/0.

**Remarque.** — Lorsque les objets doivent devenir

1. Le chlorure de sodium engendre de l'acide chlorhydrique qui donne à son tour du chlore et du chlorure de nitrosyle (eau régale) ; la suie réduit l'acide azotique, ce qui produit du peroxyde d'azote ; ces corps ont pour rôle d'accélérer la dissolution de l'oxyde cuivreux qui s'était formé dans le bain de déroche.

2. Le cyanure de potassium dissout plusieurs oxydes métalliques, notamment de fer et de cuivre.

très brillants ou au contraire mats, on leur fait subir, après le décapage, des traitements spéciaux : passage au *bain à briller* (ou *bain de blanchiment*), passage au *bain de mat*.

Signalons que l'aspect mat peut encore être obtenu par l'action du jet de sable (utilisé soit avant, soit plus généralement après le dépôt électrolytique).

D. *Décapage des alliages du cuivre*. — On procède généralement comme pour le cuivre lui-même.

E. *Décapage du zinc*. — Il s'effectue ordinairement dans une solution d'acide sulfurique à 30/0.

F. *Décapage de l'aluminium*. — La question sera étudiée spécialement (Voir n° 80).

2° **Décapage électrochimique**. — Il ne présente guère d'importance que pour le fer.

1<sup>er</sup> *Procédé*. — On fait fonctionner l'objet à décapier comme *cathode* dans une solution d'acide sulfurique de densité 1,25 et à la température de 60° ; la densité de courant sera relativement élevée, par exemple 7,5 ampères par dm<sup>2</sup>. — La couche d'oxyde magnétique de fer est enlevée rapidement sans attaque notable du fer sous-jacent.

2<sup>e</sup> *Procédé*. — On fait fonctionner l'objet comme anode avec une assez forte densité de courant, dans une solution de sulfate neutre de sodium à 20 0/0. Le décapage résulte alors principalement de l'action de l'acide sulfurique engendré par l'effet de la passivité partielle du fer à décapier.

**Remarque**. — La même solution peut être employée pour le dégraissage si l'on fait fonctionner l'objet

comme cathode (n° 20). De cette manière l'installation servant à effectuer les deux opérations de dégraissage et de décapage présente la plus grande simplicité.

**3° Décapage par sablage.** — Le jet de sable est ordinairement lancé par de l'air comprimé dont la pression est comprise entre 0<sup>kg</sup>,500 et 2 kilogrammes par centimètre carré. Le sable très siliceux est celui qui donne les meilleurs résultats. On le remplace quelquefois par une fine grenaille d'acier trempé.

La chambre d'opération est en tôle. Sous le plancher (en tôle ajourée) et au-dessous de chaque jet, se trouve une trémie destinée à recueillir le sable. Chaque trémie porte à sa partie inférieure un tube d'aspiration qui entraîne le sable tombé dans un séparateur où les poussières légères sont enlevées. Enfin, après avoir traversé un tamis, le sable est ramené aux lances de jet.

Celles-ci peuvent être mobiles (avec tuyau d'alimentation flexible) ou fixes ; dans ce dernier cas, l'objet se déplace sur un chariot.

Pour le décapage des grandes tôles par exemple, ce chariot est animé d'un mouvement alternatif régulier et les tôles sont généralement attaquées, sur chaque face à la fois, par un ou plusieurs jets de sable. La dépense d'énergie est évaluée à 1 cheval-heure par mètre-carré de tôle d'acier et à  $\frac{1}{5}$  de cheval-heure par mètre carré de plaque de fonte; ces chiffres sont évidemment très variables.

Les ouvriers ayant à travailler dans la chambre de

sablage porteront un casque, muni d'un tube de caoutchouc pour la prise d'air.)

#### 4<sup>o</sup> Quelques conclusions.

a) Le décapage électrochimique est relativement peu employé (et seulement pour le fer ou l'acier).

b) Le décapage chimique du fer ou de l'acier est incommode et coûteux (surtout si le métal porte de l'oxyde des battitures). — Pour la fonte, le décapage chimique est encore moins usité. — Par contre, ce mode de décapage présente le plus grand intérêt pour le cuivre et ses alliages.

c) Le décapage au jet de sable est très utilisé pour le fer et il est presque exclusivement employé pour la fonte.

**Observations diverses sur les installations de dégraissage et de décapage.** — Les cuves contenant des liquides inflammables devront être munies de couvercles et placées loin de toute flamme ou source de chaleur.

La ventilation sera très soigneusement établie pour l'ensemble de l'atelier et plus particulièrement pour les cuves à cyanure et autres cuves de décapage.

Dans certains endroits, on ne peut pas évacuer de grandes quantités de gaz nuisibles. Il convient alors de laver l'air par une pluie d'eau avant son évacuation.

**Remarque importante.** — Quand la préparation des pièces est achevée, il faut leur donner immédiatement le dépôt électrolytique sans les abandonner préalablement à l'action de l'air. Lorsqu'il est impossible

d'effectuer l'électrolyse tout de suite, on laisse les objets dans un lait de chaux ou dans une solution alcaline.

22. AVIVAGE. — On nomme ainsi le polissage auquel on procède *après* que le dépôt électrolytique a été effectué.

On pourra utiliser les tonneaux de polissage, disques-chiffons, disques-brosses, brosses et gratte-bosses.

Les disques-chiffons sont généralement garnis de chaux, de craie (blanc d'Espagne), de colcothar (rouge d'Angleterre,  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ ), de tripoli, etc. <sup>1</sup>.

Tous les appareils ci-dessus ont été décrits au n° 19. Enfin, dans certains cas (argenture et dorure), on fait usage de *brunissoirs*. Ce sont des instruments en acier ou en sanguine ( $\text{Fe}^2\text{O}^3$ ), de formes très variées, emmanchés ou quelquefois fixés sur un tour et servant à écraser le grain du métal <sup>2</sup>.

**Note sur le séchage à la sciure.** — La sciure et les objets à sécher peuvent être placés dans un tonneau tournant. — Assez souvent on se contente de sasser les pièces dans un tamis plongé dans une caisse à sciure.

On emploie très fréquemment la sciure chaude.

1. Les disques-chiffons ont besoin d'être dégrasés périodiquement ; on obtient ordinairement ce résultat en les faisant tourner au contact d'un petit cylindre de tôle perforée.

2. Le brunissage s'effectue ordinairement en présence d'un liquide émoullent.

SECTION III. — QUELQUES APPLICATIONS  
SPÉCIALES ; GALVANOPLASTIE,  
GALVANOTYPIC, ÉLECTROGRAVURE

23. GALVANOPLASTIE. — La galvanoplastie a pour but la reproduction par voie électrolytique d'un objet donné, avec un métal qui est généralement le cuivre.

Suite des opérations.

1° *Moulage*. — On commence par faire un moule de l'objet à reproduire. Les substances employées pour constituer le moule pourront être :

A. Les alliages fusibles du genre de l'alliage Darcet<sup>1</sup>. Ils ne sont utilisés que pour les petits objets dont la dépouille est très facile. (Quelques chocs légers permettent alors de séparer l'objet du moule, après refroidissement.) — Pendant le moulage, on exercera une pression modérée pour bien appliquer l'objet sur le moule.

B. La gutta-percha<sup>2</sup>. — On ramollit la gutta dans l'eau chaude et on la pétrit à la main<sup>3</sup> de façon à

1. Rappelons que cet alliage contient :

Bismuth .....	8 gr.
Plomb.....	5 gr.
Étain .....	3 gr.

Son point de fusion est voisin de 94°.

2. Cette substance reste inattaquée et indéformée même pendant un séjour prolongé dans un bain acide (ou cyanuré). Aussi l'emploi de la gutta-percha est recommandable si l'opération galvanoplastique doit avoir une grande durée. (Exemple : galvanoplastie en ronde-bosse).

3. La gutta-percha n'adhère pas à la peau lorsque celle-ci est mouillée.

chasser les bulles d'air et à retirer les impuretés solides. On forme ainsi une masse qu'on pose sur l'objet ; l'ensemble est porté dans une étuve ; la gutta se ramollit encore, s'étale peu à peu et finit par recouvrir tout l'objet sans emprisonner d'air. — On remplace souvent cette manière d'opérer par un moulage à la presse, la gutta étant alors façonnée préalablement en forme de galette. — Dans tous les cas, il convient de plombaginer et de savonner la surface de la gutta et celle de l'objet, de façon à permettre la séparation ultérieure.

C. La cire d'abeilles. — Cette substance est très employée ; mais elle ne convient bien que pour les objets de forme plate.

Le moulage peut être fait de deux façons :

α) On peut verser la cire fondue sur l'objet (légèrement chauffé à l'avance et placé dans une cuvette).

β) On peut se borner à ramollir la cire en la chauffant vers 45° et effectuer alors le moulage à la presse.

Dans l'un et l'autre cas, on aura soin de plombaginer la cire et de savonner l'objet pour permettre le démoulage.

D. La cérésine (appelée aussi ozokérite et cire minérale).

E. La stéarine.

F. La paraffine.

G. Les mélanges complexes pouvant contenir diverses proportions des substances C, D, E, F, avec encore de la térébenthine, de la colophane, de l'asphalte de Syrie, etc.

H. La colle-forte. — L'emploi de cette substance comporte des difficultés à cause de sa solubilité.

I. La gélatine. — Cette matière a l'avantage de permettre le démoulage dans les cas où celui-ci paraît impossible en raison de la présence de saillies étranglées à la base, sur l'objet à reproduire ; l'opérateur utilise alors l'élasticité de la gélatine pour effectuer ce démoulage.

On prépare vers 100° une solution contenant 300 grammes de gélatine, 100 grammes de glycérine, 100 grammes de bichromate de potassium et 1.000 grammes d'eau. Puis on coule cette solution encore fluide sur l'objet à mouler (légèrement chauffé à l'avance). Après refroidissement, on démoule et l'on expose le moule à la lumière. Grâce à la présence du bichromate, la gélatine devient alors insoluble<sup>1</sup>.

J. Le plâtre. — On le délaye avec de l'eau de façon à former une pâte peu épaisse que l'on verse sur l'objet (préalablement savonné ou huilé). La prise a lieu rapidement ; on démoule quand le plâtre est sec.

Comme cette matière est très poreuse, on a soin d'imperméabiliser le moule en le plongeant pendant un quart d'heure environ dans un mélange de stéarine et de paraffine fondues ; ce mélange doit être bien fluide, lorsqu'on retire le moule, afin que les détails de celui-ci ne soient pas empâtés.

K. Le plomb en feuilles. — Cela ne s'applique évidemment qu'aux objets plats. Le moulage est fait à la presse hydraulique (Voir n° 24).

L. Enfin, on peut employer comme moule un dépôt électrolytique obtenu comme il suit :

1. On peut encore insolubiliser le moule en l'immergeant pendant quelque temps dans une solution de tanin à 5 0/0 ou d'aldéhyde formique à 10 0/0.

L'objet est recouvert d'une *mince* couche isolante, destinée à permettre la séparation du dépôt galvanique et constituée, par exemple<sup>1</sup>, par de la paraffine. Cette couche étant rendue conductrice par métallisation (Voir 2° ci-dessous), on procède à l'électrolyse. La coquille métallique formée est détachée de l'objet, puis étamée et doublée comme un galvano (Voir n° 24). Cette coquille ainsi renforcée servira de moule galvanoplastique.

2° *Métallisation des moules*. — Cette opération a pour but de donner aux moules en substance isolante une certaine conductibilité superficielle.

La métallisation s'effectue généralement au graphite, assez souvent au cuivre et très exceptionnellement à l'argent.

A. Graphite (ou plombagine ou mine de plomb). — Il est fréquemment étalé sur le moule à la main (au moyen d'un blaireau). Mais il existe des machines à graphiter dont l'emploi est recommandable.

B. Cuivre. — On procédera par exemple de la manière suivante :

Le moule est d'abord plombaginé ; puis on le plonge dans une solution de sulfate cuivrique additionnée d'alcool. Après avoir retiré le moule de cette solution, on le saupoudre de limaille de fer dégraissée et l'on brosse. Le fer déplace le cuivre dont une partie se dépose sur la plombagine. Au bout de quelque temps, on rince sous un jet d'eau.

On peut encore recouvrir directement le moule

1. Quelquefois, on verse sur la surface de l'objet une solution concentrée de beurre de cacao dans l'alcool absolu. En s'évaporant, l'alcool laisse sur l'objet une mince couche de beurre de cacao.

d'un mélange de graphite et de cuivre pulvérulent.

C. Argent. — Ce métal sera précipité par réduction ou libéré par simple photolyse.

On peut aussi recouvrir directement le moule d'un mélange de graphite et d'argent pulvérulent.

3° *Mise au bain.* — Le moule est entouré d'un fil conducteur <sup>1</sup> destiné à le suspendre dans le bain et à lui amener le courant. On relie à ce fil d'autres conducteurs de moindre diamètre qui vont toucher le moule dans les régions éloignées du fil principal et surtout dans les cavités.

Lorsque la matière qui constitue le moule est légère, celui-ci doit être lesté.

Les régions du moule ne devant pas recevoir le dépôt sont recouvertes d'un vernis isolant, ainsi que le lest et que les parties des fils non en contact avec la surface métallisée.

Enfin, on passe celle-ci à l'alcool afin qu'elle ne retienne pas de bulles d'air.

4° *Électrolyse.* — Voir les principes généraux et les monographies des divers métaux.

5° *Opérations subséquentes.* — On procède d'abord au démoulage <sup>2</sup>; puis la pièce est lavée, ébarbée à la lime, nettoyée et séchée. — Dans certains cas, on effectue un patinage.

24. GALVANOTYPIC. — Cette opération a pour but la reproduction galvanoplastique des planches typ-

1. Quelquefois, ce fil est inséré dans le moule au moment de la préparation de celui-ci.

2. Celui-ci peut demander l'aide de la chaleur notamment si le moule est en gutta-percha.

graphiques et des gravures sur cuivre, zinc, bois, etc. Lorsque le tirage est effectué directement sur la planche, celle-ci est assez rapidement détériorée. La galvanotypie évite cela en reproduisant la planche d'une façon plus solide et autant de fois qu'il est utile, le modèle pouvant alors rester intact<sup>1-2</sup>. Remarquons aussi que les galvanos sont plus faciles à conserver, dans les grands intervalles des tirages, que les compositions typographiques.

La substance servant au moulage est ordinairement constituée par un mélange à parties égales de cire d'abeilles et de cérésine, additionnées de plombagine.

On forme avec ce mélange un gâteau bien plan que l'on passe à la mine de plomb, tandis que la planche est brossée à l'eau savonneuse. Ces deux précautions ont pour but de permettre le démoulage.

Les empreintes sont prises (souvent vers 45° et parfois à froid) à l'aide de fortes presses hydrauliques. Le moule ainsi obtenu est retouché, puis métallisé au graphite ou au cuivre.

Enfin, on effectue sur ce moule le dépôt électrolytique avec un bain contenant :

1. Les tirages trop importants pour être effectués directement sur caractères mobiles ou sur planches originales, mais n'étant cependant pas assez considérables pour nécessiter l'établissement d'un galvanotype peuvent être faits sur clichés *stéréotypés*.

Ces clichés sont obtenus en prenant à la presse l'empreinte des planches proposées au moyen d'un *flan* constitué par un ensemble de feuilles de papier de soie encollées d'un mélange d'amidon, de kaolin et de borax et en coulant dans cette empreinte, durcie par chauffage, un alliage de plomb, d'antimoine et d'étain. Avec le même flan, on peut obtenir plusieurs clichés. — Ceux-ci sont quelquefois nickelés. (Ils doivent alors subir préalablement un dégraissage, puis un très léger cuivrage en bain cyanuré chaud.)

2. Lorsque pour un tirage considérable on veut utiliser la planche originale, il faut procéder à l'aciérage de celle-ci. Voir n° 68.

Sulfate cuivrique cristallisé . . . . .	255 grammes
Acide sulfurique . . . . .	50 —
Acide azotique . . . . .	6 —
Eau . . . . . de quoi faire	1 litre.

La densité de courant atteint <sup>1</sup> et dépasse 20 ampères par dm<sup>2</sup> ; le bain doit être violemment agité. Mais la température ne peut dépasser une trentaine de degrés à cause de la fusibilité des moules.

Le dépôt électrolytique <sup>2</sup> (appelé *coquille*) a une épaisseur comprise entre 0,15<sup>mm</sup>, et 1 millimètre (selon l'importance que doit avoir le tirage). Cette coquille doit évidemment être renforcée. Pour cela, on en étame l'envers, puis on effectue le *doublage* en y coulant une épaisseur suffisante d'un alliage de plomb, d'antimoine et d'étain <sup>3</sup>.

La plaque ainsi obtenue et qui servira pour le tirage porte le nom de *galvano*. Ce galvano est retouché (de telle manière que tous les points de la surface utile soient bien situés dans un même plan). Les galvanos devant être employés sur les machines rotatives seront cintrés.

### Principales variantes du travail.

1<sup>o</sup> Assez souvent, on remplace pour la prise des empreintes le mélange de cire d'abeilles et de cérésine

1. Au début de l'électrolyse, on emploiera pendant quelques minutes une densité de courant de 3 à 4 ampères par décimètre carré.

2. On en détache ordinairement la substance de moulage au moyen d'un jet d'eau chaude.

3. Lorsque le tirage doit être considérable, on monte la plaque en la soudant à un bloc d'alliage plomb-antimoine-étain. Cette opération est appelée *triplage*.

par un ensemble de minces feuilles de plomb superposées ; l'action de la presse donne le résultat demandé. Les arrachements sont moins à craindre qu'avec les cires. D'autre part, la métallisation du moule devient évidemment superflue.

2° Dans les deux cas suivants :

a) Tirage très considérable ;

b) Tirage employant des couleurs attaquant le cuivre,

on procède au nickelage ou à l'aciérage du galvano (Voir nos 67 et 68). — La couche déposée doit évidemment être très mince.

3° Enfin, lorsque le tirage doit être extrêmement important, et lorsqu'il s'agit d'imprimer des dessins d'une grande finesse, on fait directement le galvano en nickel.

25. ÉLECTROGRAVURE<sup>1</sup>. — Dans cette opération, on utilise comme anode la planche métallique à graver. Celle-ci a été préalablement recouverte d'une couche de cire ou de laque qu'on a enlevée aux endroits où l'on voulait produire l'érosion.

L'électrolyte est constitué par une solution de chlorure d'ammonium pour le fer et par une solution acide de sulfate cuivrique pour le cuivre.

Cette méthode donne des traits d'une grande netteté. Elle est parfois employée en cartographie.

**Remarque.** — Il n'est pas impossible d'obtenir des

1. On sait qu'il existe un grand nombre d'autres procédés de gravure ; ces procédés étant très suffisamment connus, nous ne les exposerons pas ici.

figures dégradées. C'est ce que réalise le procédé Rieder dans lequel la plaque anode est disposée au-dessus du bain, parallèlement à la surface du liquide et en contact avec un bloc de plâtre portant le relief à graver en creux. Le plâtre étant poreux se trouve imprégné par l'électrolyte. Mais l'attaque de la plaque n'a d'abord lieu qu'aux points les plus saillants du bloc puisque ce sont les seuls points de contact. Puis, le métal se dissolvant, les points de contact se multiplient et finalement, tous les points de la face supérieure du bloc de plâtre sont touchés par la plaque de fer ; l'opération est alors terminée.

---

## CHAPITRE III

### MÉTALLURGIE ÉLECTROLYTIQUE PAR VOIE SÈCHE

#### 26. RAPPEL DES FAITS FONDAMENTAUX DE L'ÉLECTROLYSE IGNÉE.

1° Les ions contenus dans les sels fondus ont la même polarité, la même valence et portent la même charge électrique que les ions présents dans les solutions. Les lois de Faraday sont donc applicables à l'électrolyse ignée ;

2° La conductivité des sels fondus est généralement plus grande que celle des électrolytes dissous. — Elle augmente rapidement avec la température, — La conductivité d'un mélange de sels fondus peut être calculée approximativement par la formule de Lucien Poincaré :

$$c = \frac{v_1 c_1 + v_2 c_2}{v_2 + v_1}$$

dans laquelle  $c_1$  et  $c_2$  sont les conductivités de chacun des sels à la température de l'expérience et  $v_1$  et  $v_2$  les volumes de ces sels présents dans le mélange.

3° En électrolyse ignée, on n'a pas encore les moyens de calculer *a priori* les tensions de décomposition électrolytique.

On sait cependant que l'ordre de décharge des différents ions est à peu près le même que dans les solutions. — Les séparations électrolytiques sont réalisables.

#### 27. RENDEMENTS DE COURANT.

1° Le rendement du courant diminue en général rapidement quand la température s'élève. — Cela résulte des faits suivants : Les métaux libérés se répandent à l'état de particules liquides dans la masse d'électrolyte environnant la cathode (*brouillard métallique*). Les phénomènes de convection (d'autant plus importants que la température est plus élevée) amènent alors des particules métalliques auprès de l'anode et les produits de la décomposition peuvent se recombinaer.

2° Le rendement du courant augmente avec l'écartement des électrodes.

3° En général, quand la densité de courant s'élève, le rendement du courant augmente d'abord très rapidement, puis très lentement.

#### 28. FUSIBILITÉ DES MÉLANGES DE SELS. —

Le point de solidification est toujours plus bas que celui du sel le moins fusible et parfois même que celui du sel le plus fusible existant dans le mélange.

#### 29. COMPARAISON DES MÉTALLURGIES ÉLECTROLYTIQUES PAR VOIE HUMIDE ET PAR VOIE SÈCHE.

La voie humide présente les inconvénients suivants :

1° Lenteur des fabrications (à cause de l'impossibilité d'employer de très fortes densités de courant);

2° Encombrement de l'installation (à cause de la lenteur des fabrications et du volume considérable occupé par les solutions);

3° Grande importance *relative* du capital immobilisé sous forme de matériel et sous forme de métal en traitement dans les bains (Cela résulte des observations précédentes).

Par contre, la voie humide a pour avantages :

1° La grande pureté du métal obtenu ;

2° La possibilité de recueillir les impuretés payantes (métaux précieux, etc.).

La voie sèche effectue les fabrications rapidement, avec un encombrement restreint, et une faible importance relative du capital immobilisé. Mais elle comporte comme inconvénients :

1° La nécessité de dépenser une assez grande quantité d'énergie pour amener et maintenir les corps à l'état de fusion ;

2° L'usure rapide d'une partie du matériel (électrodes et garnissage des fours);

3° La pureté ordinairement moindre du métal obtenu;

4° L'impossibilité pratique de recueillir les impuretés payantes, le cas échéant.

Remarquons d'ailleurs que l'électrolyse ignée ne concourt que très rarement avec l'électrolyse aqueuse (on en verra pourtant un exemple à propos du zinc). En général, les propriétés du métal à obtenir et la nature de la matière première imposent nettement la méthode à employer.



SECONDE PARTIE

**Monographies des principales métallurgies.**



## CHAPITRE PREMIER

### SODIUM

30. PRINCIPALES MÉTHODES DE FABRICATION. — Nous nous bornerons à rappeler qu'il existe un certain nombre d'anciens procédés permettant la préparation purement chimique du sodium ; tous ces procédés sont complètement abandonnés.

On n'utilise plus actuellement que les méthodes électrolytiques. Celles-ci peuvent être classées d'une part selon la forme sous laquelle le sodium est obtenu à la cathode et d'autre part suivant la nature de l'électrolyte employé. Nous nous placerons d'abord au premier point de vue.

1° On peut faire usage d'une cathode mercurielle (comme dans l'ancien procédé Davy <sup>1</sup>).

Il se forme un amalgame dont on extrait le sodium par distillation dans un gaz convenablement choisi.

Les rares tentatives récentes d'exploitation de ce principe n'ont pas eu de succès industriel.

2° On peut employer une cathode de plomb fondu <sup>2</sup>. Il se forme alors un alliage de plomb et de sodium.

1. L'électrolyte était constitué par de la soude caustique humide.

2. L'électrolyte est un mélange de chlorures fondus (procédés Hulin, Vautin, Acker, Aschroft, etc.).

Quelquefois, cet alliage est amené (toujours à l'état de fusion) dans une autre région de l'appareil où on lui fait jouer le rôle d'anode en face de cathodes en fer. L'émission de charges positives par l'alliage-anode se manifeste alors sous la forme d'une émission d'ions  $\text{Na}^+$  qui vont se déposer sur les cathodes (procédé Aschroft).

La méthode 2<sup>o</sup> ne paraît vraiment intéressante que dans les cas où l'on ne désire obtenir le sodium qu'à l'état d'alliage <sup>1</sup>.

3<sup>o</sup> Enfin, le sodium peut être recueilli à l'état libre <sup>2</sup>.

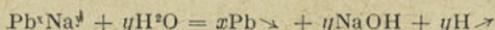
C'est ce qui est généralement pratiqué à l'heure actuelle.

### Constitution de l'électrolyte.

A. Il paraît avantageux, *a priori*, de faire usage de chlorure de sodium pur en raison du bas prix de ce sel. Mais le chlorure de sodium ne fond que vers 790° et, à cette température, le sodium libéré est volatilisé <sup>3</sup>.

B. Il est possible d'employer un mélange de chlorures ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  et  $\text{CaCl}_2$ ). Mais le calcium a un potentiel de décharge inférieur à celui du sodium (à condition toutefois que la concentration du métal alca-

1. Les alliages plomb-sodium peuvent remplacer le sodium dans quelques applications. Signalons qu'ils permettraient d'obtenir directement, par réaction sur l'eau, de la soude caustique en solution concentrée :



2. Cela impose évidemment l'emploi de la voie sèche.

3. Le sodium gazeux peut être recueilli, mais ce n'est guère pratique d'autant plus qu'il entraîne une certaine quantité de chlorure.

lino-terreux soit suffisante) et le sodium libéré peut contenir du calcium. Il renferme même une petite proportion de potassium (à moins que la densité de courant ne soit extrêmement faible, ce qui ne serait pas pratique.)

C. Actuellement, on électrolyse surtout la soude caustique fondue. Le point de fusion de l'alcali est seulement 312°. Remarquons d'ailleurs qu'il importe de ne pas dépasser pendant l'opération la température de 330°, car la solubilité du sodium dans l'électrolyte augmente quand la température s'élève, en même temps que les phénomènes nuisibles de dissémination et de convection du métal libéré prennent une grande importance.

31. QUELQUES RENSEIGNEMENTS GÉNÉRAUX SUR LES APPAREILS. — Nous ne nous occuperons que des électrolyseurs dans lesquels le sodium est recueilli à l'état libre.

1<sup>er</sup> Cas. — *Électrolyse des chlorures.* — Le creuset ne peut pas être construit en une matière unique, car il n'existe pas de substance qui, dans les conditions de l'opération, soit capable de bien résister à la fois au chlore et au métal alcalin. On construit par exemple la région anodique en terre réfractaire et la région cathodique en fer<sup>1</sup>.

Il apparaît alors une difficulté qui consiste dans la nécessité d'assurer un joint étanche entre les deux

1. Si l'électrolyseur était tout entier en terre réfractaire, la région cathodique serait attaquée par le sodium ; s'il était tout entier en fer, la région anodique serait attaquée par le chlore.

parties de l'électrolyseur. Dans l'appareil Borchers, on obtenait cette étanchéité en solidifiant une couche de chlorures sur les parois internes du joint au moyen d'une réfrigération par circulation d'eau.

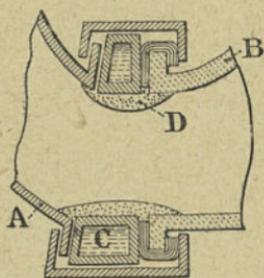


FIG. 9.

A, vase cathodique en fer ;  
B, vase anodique en terre  
réfractaire ; C, anneau mé-  
tallique avec circulation  
d'eau ; D, chlorure solidifié.

La figure 9 et sa légende montrent la disposition de ce joint qui est d'ailleurs la seule particularité intéressante de l'électrolyseur Borchers <sup>1</sup>.

2<sup>e</sup> Cas. — *Électrolyse de la soude.*

**A. Chauffage.** — Quelquefois on chauffe le creuset extérieurement (au moyen de gaz chauds par exemple). Actuellement, on tend de plus en plus à n'effectuer le chauffage que par l'effet Joule<sup>2</sup> (en limitant les pertes de chaleur par des enveloppès calorifuges).

**B. Substance du creuset.** — Il est ordinairement en fer.

**C. Substance anodique.** — Elle est habituellement constituée soit par le fer, soit par le nickel. Le fer résistant mal à l'attaque par l'oxygène quand la densité de courant anodique est faible, on choisit souvent le nickel.

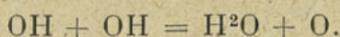
1. Cet appareil n'ayant pas réussi industriellement, nous estimons inutile d'en donner la description complète.

2. On peut alors faire usage d'un courant auxiliaire passant dans une résistance chauffante.

**D. Substance cathodique.** — C'est généralement le carbone ou le cuivre.

*Observation importante.* — L'expérience montre que le rendement de courant s'abaisse très notablement lorsque des impuretés <sup>1</sup> se sont déposées sur la cathode. Nous verrons aux n<sup>os</sup> 32 et 33 une conséquence de ce fait et un moyen employé pour y porter remède.

**E. Diaphragme.** — La présence d'un tel organe est ici très utile pour améliorer le rendement de courant. — Ce diaphragme, constitué par une toile métallique (nickel), entrave en effet, dans une large mesure, la convection nuisible du sodium libéré. Cependant cette convection subsiste très appréciablement et une notable proportion de particules de sodium viennent auprès de l'anode où elles réagissent soit avec l'oxygène, soit avec l'eau, engendrés par la combinaison classique des ions  $\bar{\text{O}}\text{H}$  libérés :



*Remarque.* — Une certaine quantité de sodium peut aussi être oxydée au contact de l'air.

**F. Moyens employés pour recueillir le sodium.** —  
1<sup>o</sup> On dispose généralement autour et au-dessus de la cathode un *collecteur* <sup>2</sup> dans lequel le sodium vient se rassembler. Ce collecteur est souvent recouvert d'un

1. Ces impuretés provenant de la soude électrolysée, il importe d'employer un alcali aussi pur que possible.

2. Le collecteur est ordinairement d'une seule pièce avec le diaphragme et surmonte alors celui-ci. (Appareil Castner).

couvrete à joint imparfait. Le sodium qui flotte à la surface du bain se trouve alors protégé contre l'oxydation par une atmosphère d'hydrogène <sup>1</sup> et l'excès de cet hydrogène peut se dégager librement puisque le joint du couvercle n'est pas étanche <sup>2</sup>.

A intervalles réguliers, on enlève le métal alcalin au moyen d'une louche percée de trous. L'alcali s'écoule par ces trous tandis que le sodium reste dans la louche,

tout au moins en majeure partie.

2° Il est possible de recueillir le sodium par le procédé de la *carolle* (Brevet Rathenau et Suter); ce procédé sera exposé au chapitre II.

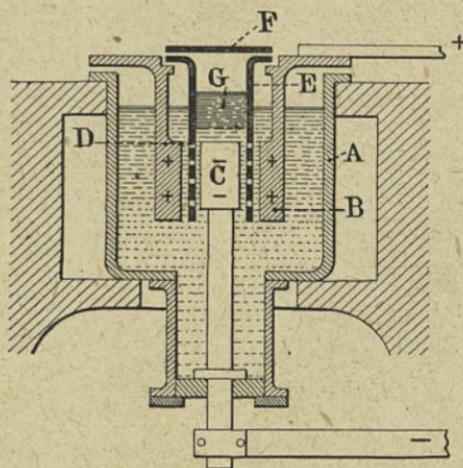


FIG. 10.

A, Creuset en fer; B, Anode en nickel; C, Cathode en carbone; D, Diaphragme en toile de nickel; E, Collecteur prolongeant le diaphragme; F, Couvercle; G, Sodium libéré.

### 32. APPAREIL CASTNER. —

La figure ci-contre se comprend aisément à l'aide de

la légende qui l'accompagne, si l'on tient compte des diverses observations qui viennent d'être faites. — L'appareil a environ 0<sup>m</sup>,50 de hauteur.

1. Celui-ci provient de la réaction de particules de sodium sur l'eau engendrée à l'anode (comme il a été dit ci-dessus) et amenée par convection dans la région cathodique.

2. L'hydrogène s'enflamme fréquemment par petites quantités.

On remarquera que l'alcali contenu dans la région inférieure de l'appareil est solidifié par la basse température, ce qui assure l'étanchéité du joint creuset-cathode.

L'intensité totale du courant qui traverse chaque électrolyseur est 1.200 ampères. La tension d'électrolyse est voisine de 5 volts.

**Remarque.** — Au bout de quelque temps, le rendement de courant diminue considérablement (Voir n° 31 D). Il faut alors arrêter l'opération, vider l'appareil et le nettoyer ; la cathode, en particulier, sera amenée dans un parfait état de propreté et au besoin remplacée.

Ce nettoyage peut être d'autant moins fréquent que la pureté de l'alcali employé est plus grande.

33. APPAREIL HULIN. — La construction de cet électrolyseur repose sur les mêmes principes généraux que celle de l'électrolyseur Castner (signalons cependant que la disposition en est notablement différente).

La particularité la plus remarquable <sup>1</sup> consiste dans l'emploi d'une cathode en cuivre qui peut être enlevée à volonté, sans vidange du creuset. Lorsque le rendement de courant faiblit pour la raison sus-indiquée, on remplace tout simplement la cathode chargée d'impuretés par une autre. La cathode enlevée pourra d'ailleurs être utilisée de nouveau après avoir subi un décapage.

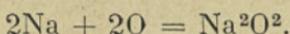
1. Comme particularités secondaires, signalons l'absence de diaphragme et l'emploi d'un collecteur non fermé.

**Remarque.** — Le fonctionnement prolongé de tout électrolyseur implique évidemment une accumulation croissante des impuretés. L'électrolyseur Hulin n'échappe pas à ce fait et au bout d'un certain temps, les impuretés se déposent sur la cathode en fortes quantités, ce qui entrave le dépôt du sodium. Il faut alors vider et nettoyer complètement l'appareil. Mais ce nettoyage nécessaire est beaucoup moins fréquent qu'avec le dispositif de Castner. (Plusieurs mois de marche continue au lieu de plusieurs jours seulement avec l'appareil précédent).

34. USAGES DU SODIUM. — Les principaux emplois industriels sont :

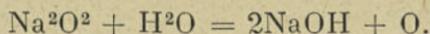
1° La fabrication du bioxyde de sodium.

On obtient ce corps en faisant passer un courant d'air sec sur du sodium chauffé au rouge sombre. On a :



Pendant cette opération, le métal alcalin est placé dans des tubes en fer.

Le bioxyde de sodium est utilisé comme source d'oxygène, par application de réactions telles que :



Cette réaction peut être catalysée par un sel de cuivre. On trouve dans le commerce, sous le nom d'*oxylithe*, des pains de bioxyde de sodium additionné d'un peu de sel de cuivre.

2° La fabrication du cyanure de sodium.

Ce corps remplace économiquement le cyanure de potassium, par exemple dans l'électrométallurgie de l'or (Voir n° 123, 3° B).

## CHAPITRE II

### CALCIUM

35. PRINCIPE DE LA FABRICATION. — On fabrique actuellement le calcium en soumettant le chlorure de calcium à l'électrolyse ignée, sans addition d'aucun fondant.

La difficulté principale consiste à obtenir le calcium libre autrement qu'à l'état de gouttes disséminées dans le bain. On procède actuellement comme il suit :

Le four présente la disposition indiquée par le schéma (fig. 11).

A est une enveloppe réfractaire. Le revêtement cylindrique B, en graphite, joue le rôle d'a-

node. La cathode C est une tige de fer dont l'extrémité est arrondie et qu'un dispositif convenable permet de faire descendre ou monter.

Le chlorure de calcium étant préalablement fondu par une source de chaleur extérieure on amène l'extrémité de la cathode au contact de la surface du

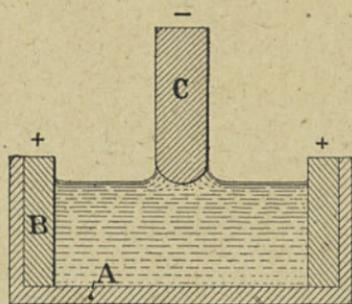


FIG. 11.

bain et l'on donne le courant. Du calcium est alors libéré et reste à l'état de globules au contact de la tige de fer. Quand on juge qu'il y a suffisamment de calcium autour de celle-ci, on réduit l'intensité du

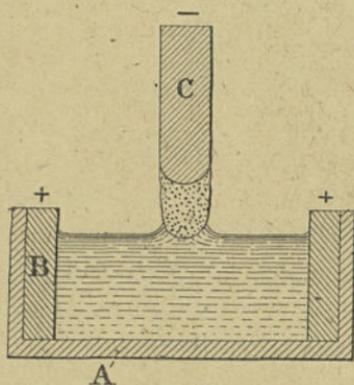


FIG. 12.

courant de manière à déterminer un refroidissement ayant pour effet de solidifier le métal déposé et de le fixer à la cathode. Lorsque ce résultat est atteint, on relève cette cathode d'une quantité telle que l'extrémité, constituée maintenant par du calcium, continue à toucher l'électrolyte.

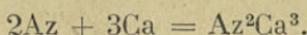
En répétant les mêmes opérations, on arrive à extraire du bain une tige de calcium assez compacte. Ce moyen d'obtenir le métal est dit *procédé de la carolle*.

### 36. CONDITIONS DE RÉALISATION.

1° **Chauffage du bain.** — La température du bain doit être *légèrement* supérieure à la température de fusion du calcium ; un chauffage excessif aurait pour effet de disperser et d'enflammer le métal. Mais si la température est trop basse, le calcium libéré s'agglomère avec une forte proportion de chlorure.

2° **Densité de courant cathodique.** — Elle agit évidemment dans le même sens que le chauffage. On

remarquera en outre qu'une grande densité de courant porte la carotte de calcium au rouge sombre, ce qui détermine l'oxydation du métal et sa combinaison avec l'azote atmosphérique selon la réaction <sup>1-2</sup> :



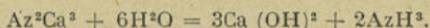
Si, au contraire, la densité de courant devient très faible, la proportion de chlorure qui s'agglomère au calcium est telle qu'il devient impossible de continuer l'opération.

37. AFFINAGE DU CALCIUM BRUT. — Cet affinage consiste *principalement* à séparer le calcium du chlorure entraîné.

On arrive à ce résultat par fusion du mélange ; le calcium, plus léger que le chlorure, se porte à la partie supérieure de l'appareil. — Il est à remarquer que les impuretés secondaires <sup>3</sup> contenues dans le métal se réunissent au chlorure.

**Pratique de l'opération.** — On ne peut songer à effectuer la fusion au contact de l'atmosphère. D'autre part les récipients hermétiquement clos à froid peuvent laisser passer l'air lorsque la température est élevée (imperfection des joints, perméabilité

1. L'azoture de calcium est un solide noirâtre. Sa propriété chimique la plus remarquable consiste dans la formation d'ammoniaque en présence de l'eau :



2. Lorsque le métal est déjà recouvert d'azoture, l'azotation du calcium se poursuit même à froid.

3. Ces impuretés sont l'azoture de calcium, la chaux et l'oxyde de fer.

des parois chauffées au rouge, production du vide à l'intérieur du récipient par suite de l'absorption de l'air par le calcium),

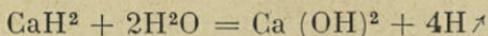
La Société d'Électrochimie tourne ces difficultés en plongeant la boîte de fer qui contient le métal à affiner dans un bain de chlorure de calcium fondu. A la partie *inférieure* de la boîte, on a ménagé un joint non étanche par lequel l'air dilaté peut s'échapper ; il est alors remplacé par du chlorure de calcium. — Au bout d'un temps suffisant, le récipient est retiré. Après refroidissement, on le déchire pour en extraire le contenu. Les deux parties de celui-ci sont nettement distinctes et il est facile de séparer le métal.

On peut obtenir ainsi du calcium titrant jusqu'à 99,5 0/0.

### 38. USAGES DU CALCIUM.

1° Le calcium sert à fabriquer l'hydrure  $\text{CaH}^2$  appelé dans le commerce *hydrolithe*.

Ce corps possède la propriété de dégager de l'hydrogène au contact de l'eau :



Un kilogramme d'hydrolithe peut ainsi produire plus d'un mètre cube d'hydrogène. On a donc là un moyen extrêmement commode, sinon très économique, de préparer ce gaz ; ce procédé est surtout employé par l'aérostation militaire.

2° On sait que le calcium est un réducteur énergétique et qu'en outre il peut absorber facilement l'azote et l'hydrogène. Il serait donc capable de rendre des services très appréciables en métallurgie, pour le

raffinage et pour la suppression des soufflures <sup>1.2.</sup> Mais le prix relativement élevé de ce métal en rend l'usage peu praticable industriellement.

Signalons cependant que l'on a préparé, pour l'application qui nous occupe, des alliages qui ont sur le calcium pur l'avantage d'être moins coûteux et moins altérables par l'air. Tels sont :

les alliages aluminium-calcium,

les alliages silicium-calcium,

les alliages fer-silicium-calcium.

On a préparé aussi un alliage cuivre-calcium, destiné à l'affinage du cuivre.

Jusqu'à présent, l'emploi de ces corps ne paraît pas avoir pris d'extension. L'application 1° ci-dessus reste donc de beaucoup la plus importante.

1. Remarquons que les composés que formerait alors le calcium :  $\text{CaO}$ ,  $\text{Az}^2\text{Ca}^3$  et  $\text{CaH}^2$  sont légers et passeraient très facilement dans la scorie.

2. Voir aussi n° 43, 2° et 50, 1° A.

---

## CHAPITRE III

### MAGNÉSIUM

39. PRINCIPE DE LA FABRICATION. — On fabrique le magnésium en soumettant à l'électrolyse ignée la *carnallite*<sup>1</sup> ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ ) soigneusement déshydratée.

**Remarque I.** — On a utilisé primitivement le chlorure de magnésium pur. Mais ce corps est relativement peu fusible et la température du bain était telle que le magnésium libéré restait dispersé à l'état de brouillard métallique. La condition d'agglomération est en effet (comme pour le sodium et pour le calcium) que la température du bain ne soit que faiblement supérieure<sup>2</sup> à la température de fusion du métal.

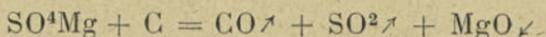
**Remarque II.** — La densité de courant ne doit pas prendre une valeur excessive, sans quoi du potassium

1. On remplace quelquefois la carnallite par le mélange  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  additionné de 3 0/0 environ de fluorure de calcium. — Le point de solidification de ce mélange étant voisin de  $485^\circ$ , il n'est pas impossible de déposer le magnésium à l'état solide ; mais il est alors très spongieux.

2. De  $90^\circ$  par exemple. — Le magnésium fondant à  $634^\circ$ , on opérera donc vers  $725^\circ$ .

peut être libéré en même temps que le magnésium <sup>1-2</sup>. De plus la température s'élève trop.

**Remarque III.** — L'électrolyte ne doit pas contenir de sulfate. On peut réduire celui-ci en remuant le bain avec une tige de bois ou de charbon :



40. APPAREIL GRÄTZEL. — Il comprenait un creuset en fer A, chauffé extérieurement, jouant le rôle de cathode et fermé par un couvercle B. Ce couvercle

est traversé par un tube de porcelaine C, percé de trous dans sa région inférieure et contenant l'anode en graphite D. Le tube C est fermé à sa partie supérieure, mais porte une tubulure latérale E, par laquelle le chlore libéré pourra se dégager. Enfin, dans le

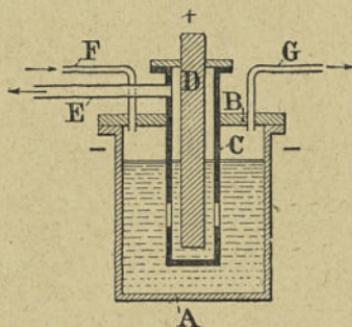


FIG. 13.

but d'éviter l'oxydation du magnésium obtenu, on constitue l'atmosphère qui surmonte le bain par un gaz inerte ; ce gaz entre et sort par les tubes F et G ; la circulation ainsi réalisée produit un refroidisse-

1. Du calcium peut évidemment être libéré aussi lorsque le bain contient du  $\text{CaF}^2$ .

2. Grätzel adopte une densité cathodique comprise entre 30 et 40 ampères par décimètre carré, la tension d'électrolyse étant 5 à 8 volts (la tension nécessaire pour la décomposition est seulement 3,2).

ment qui contribue à favoriser l'agglomération du métal libéré.

Une certaine quantité de ce métal se fixe sur la paroi du creuset de fer. Mais une bonne partie du magnésium reste dans le bain à l'état de globules.

41. APPAREILS AVEC CATHODE-CLOCHE. — On s'arrange de telle manière que le métal se dépose à l'intérieur de la cloche. Le but de cette disposition est d'éviter l'inflammation du magnésium libéré.

42. PROCÉDÉ SUTER. — Ce procédé utilise les mêmes principes électrochimiques que les précédents. La différence essentielle consiste dans le fait que le magnésium est extrait en *carotte*, comme il a été expliqué pour le calcium.

43. USAGES DU MAGNÉSIUM. — Ils dérivent presque tous soit de l'effet photogénique de sa combustion, soit de l'énergie de ses propriétés réductrices, soit enfin des qualités remarquables qu'il peut communiquer à certains alliages (dans lesquels il intervient parfois comme élément principal). Nous citerons aussi, pour mémoire, l'emploi du magnésium dans la réaction de Grignard.

1° **Effet photogénique.** — Le magnésium brûle avec une flamme éblouissante. Cette propriété est utilisée :

A. En photographie.

B. Dans les poudres éclairantes. — Celles-ci ont été

très employées (sous forme de fusées lumineuses, par exemple) pendant la guerre <sup>1</sup> de 1914-1918.

**2° Action réductrice.** — Le magnésium peut être utilisé comme désoxydant, principalement dans la fonderie des métaux autres que le fer.

On obtient par exemple de bons résultats en ajoutant avant la coulée un peu de magnésium au cuivre ou aux alliages du cuivre. (L'addition doit être faite de préférence sous forme de cupro-magnésium à cause de l'incommodité qui résulterait de la grande légèreté du magnésium pur).

De même, les moulages d'aluminium peuvent être améliorés par l'addition préalable de  $\frac{1}{2}$  0/0 de magnésium.

Il convient de ne pas oublier, pour ce qui est de ces applications à la fonderie, que le prix relativement élevé du magnésium constitue un obstacle sérieux à la généralisation de son emploi, obstacle d'autant plus grave que, dans la plupart des cas, ce métal peut être remplacé par d'autres réducteurs moins coûteux, notamment par l'aluminium.

**3° Alliages du magnésium.** — Les principaux d'entre eux sont :

A. Le magnalium, le zimalium et le duralumin (qui seront étudiés à propos de l'aluminium).

B. Les alliages à haute teneur en magnésium.

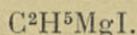
1. Signalons en passant l'emploi du magnésium dans les « obus traçants ». On utilise alors la fumée très blanche que produit sa combustion.

Citons par exemple l'alliage ayant comme composition :

Magnésium .....	91	%
Zinc .....	6	%
Aluminium .....	2,5	%
Manganèse .....	0,5	%

Ce corps, dont la densité <sup>1</sup> est seulement 1,83, a été utilisé dans la construction de certaines parties des dirigeables allemands.

4° **Réaction de Grignard.** — Lorsqu'on fait tomber de l'iodure ou du bromure d'éthyle sur des fragments de magnésium placés dans de l'éther, il se forme un composé pour lequel on peut adopter la formule <sup>2</sup> :



Ce composé permet de réaliser un grand nombre de synthèses en chimie organique.

1. Rappelons que la densité du magnésium pur est 1,74.

2. Cette formule permet d'établir les principales réactions du corps ci-dessus, mais elle n'est pas complètement exacte car il renferme aussi de l'oxyde d'éthyle.

## CHAPITRE IV

### ALUMINIUM

#### 44. THÉORIE DE LA FABRICATION.

*A. On prépare l'aluminium en électrolysant au four électrique une dissolution d'alumine dans de la cryolithe fondue par l'effet Joule du courant.*

La température de fusion de l'alumine est très élevée (2.020°). Celle de la cryolithe n'est que 977°. La présence d'une forte quantité de ce dernier corps permet d'abaisser le point de solidification du mélange au-dessous du point de solidification de la cryolithe elle-même. Notamment, un mélange contenant 80 0/0 de cryolithe et 20 0/0 d'alumine se solidifie à 924°.

Enfin, ce point de solidification peut être encore abaissé par la présence de fondants convenablement choisis. On emploie dans ce but le fluorure de calcium, le chlorure de sodium et le fluorure d'aluminium. Ces fondants supplémentaires permettent d'abaisser la température du bain jusque vers 750° (la teneur en alumine étant alors voisine de 10 0/0).

Rangeons les anions et les cations présents dans ce

mélange par ordre de potentiels de décharge décroissants. Nous aurons :

Anions	Cations
$\overline{\text{F}}$	$\text{Na}^+$
$\overline{\text{Cl}}$	$\text{Ca}^{++}$
$\overline{\text{O}}$	$\text{Al}^{+++}$

Lorsque le courant passera, les ions  $\text{Al}^{+++}$  et  $\text{O}^{--}$  seront en principe les seuls à se déposer ; donc, théoriquement, l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  subira seule la décomposition électrolytique.

#### Perturbations.

1° Si l'alumine vient à faire défaut, la cryolithe est décomposée ; une grande quantité de gaz fluorés se dégagent autour des anodes et la tension aux bornes de l'appareil s'élève ;

2° Si la température dépasse 1.000 ou 1.100°, l'aluminium libéré peut déplacer le sodium dans la cryolithe ; du sodium métallique sera donc mis en liberté et l'aluminium obtenu en contiendra une certaine quantité.

B. Pour obtenir de l'aluminium pur, il est *indispensable* de n'employer que des matières premières pures.

Or les minerais servant ici de points de départ renferment toujours des substances étrangères. L'ensemble de la fabrication qui nous occupe comprendra donc deux stades successifs :

- 1° Préparation de matières premières pures ;
- 2° Préparation proprement dite de l'aluminium.

#### 45. MINÉRAIS.

1° *Bauxite*. — C'est de l'alumine hydratée ( $\text{Al}^2\text{O}^3$ ,  $2\text{H}^2\text{O}$ ) renfermant de l'oxyde ferrique, de la silice et quelquefois une petite quantité d'acide titanique ( $\text{TiO}^2$ ).

On renonce ordinairement à utiliser pour la fabrication de l'aluminium les bauxites contenant plus de 6 0/0 de silice.

Les bauxites rouges doivent leur couleur à la proportion élevée d'oxyde ferrique qu'elles renferment ; elles contiennent très peu de silice.

Il existe d'importants gisements de bauxite dans le midi de la France.

2° *Cryolithe*. — C'est un fluorure double d'aluminium et de sodium qui répond à la formule  $\text{AlF}^3$ ,  $3\text{NaF}$ .

La cryolithe naturelle provient principalement du Groenland. Elle renferme environ 20 0/0 d'impuretés qui sont constituées par divers sulfures métalliques, de la sidérose (carbonate de fer) et du quartz.

3° *Spath fluor*. — Le spath fluor est du fluorure de calcium ( $\text{CaF}^2$ ) naturel.

Il en existe en Auvergne des quantités assez importantes. — Le spath fluor est ordinairement mélangé à du quartz.

#### 46. PRÉPARATION DES MATIÈRES PREMIÈRES.

A. **Alumine**. — On l'obtient en partant de la

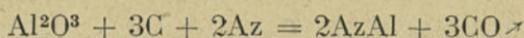
bauxite. Un grand nombre de méthodes sont utilisées dont voici les plus importantes :

1° *Procédé Bayer.* — La bauxite broyée et tamisée est traitée dans un autoclave par une solution concentrée de soude caustique à la température de 150° environ. Il se forme de l'aluminate de sodium  $\text{AlO}^2\text{Na}$  qui est soluble et que l'on sépare des impuretés par filtration.

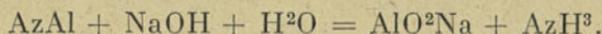
La solution d'aluminate de sodium est alors mise en présence d'une petite quantité d'alumine hydratée ( $\text{Al}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ ). Dans ces conditions, la majeure partie de l'aluminate se décompose en quelques jours ; l'alumine qu'il contient se dépose et la soude caustique est mise en liberté.

L'alumine ainsi obtenue est déshydratée par une calcination à 1.200°.

2° *Procédé Serpek.* — On chauffe électriquement un mélange de bauxite et de charbon sur lequel on fait passer un courant d'azote. Il se forme un azoture d'aluminium selon la réaction :



Cet azoture, traité à l'autoclave par une solution étendue de soude caustique, donne de l'aluminate de sodium et de l'ammoniaque :



L'aluminate de sodium ainsi produit est décomposé en alumine et en soude caustique.

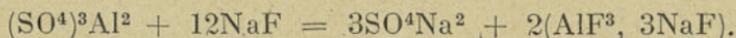
3° *Procédé Hall.* — La bauxite est mélangée à du charbon, puis traitée au four électrique (agissant ici

uniquement par effet Joule). Le charbon réduit l'oxyde ferrique, la silice, l'acide titanique (et une petite quantité d'alumine). L'alliage de fer, silicium, titane et aluminium ainsi produit se rassemble au fond du four, tandis que l'alumine pure surnage. La séparation peut alors s'effectuer facilement.

### B. Cryolithe.

1° La cryolithe naturelle est ordinairement débarrassée de ses impuretés par un triage magnétique et mécanique ;

2° On utilise aussi de la cryolithe artificielle. Celle-ci peut être obtenue par plusieurs procédés. Citons par exemple la fusion du sulfate d'aluminium anhydre avec le fluorure de sodium :



C. Fluorure de calcium. — On l'obtient en séparant le spath fluor du quartz auquel il est ordinairement mélangé. Cette opération s'effectue par un simple triage.

D. Fluorure d'aluminium. — On le prépare en faisant agir l'acide fluorhydrique sur l'alumine.

47. FOURS A ALUMINIUM<sup>1</sup>. — Ils présentent ordinairement l'une des deux dispositions ci-dessous :

C'est le fond des fours qui sert de cathode. Les anodes, suspendues au-dessus, ont habituellement la

1. Les fours décrits ci-dessous pourront avoir comme dimensions extérieures : 2 mètres × 1<sup>m</sup>,40 (largeur) × 0<sup>m</sup>,70 (hauteur). — L'intensité du courant qui les traverse peut atteindre 20.000 ampères.

forme de prismes à section carrée ou rectangulaire. — Elles sont en carbone, généralement non graphitisé<sup>1</sup>.

Dans le four représenté par la figure 14, la barre

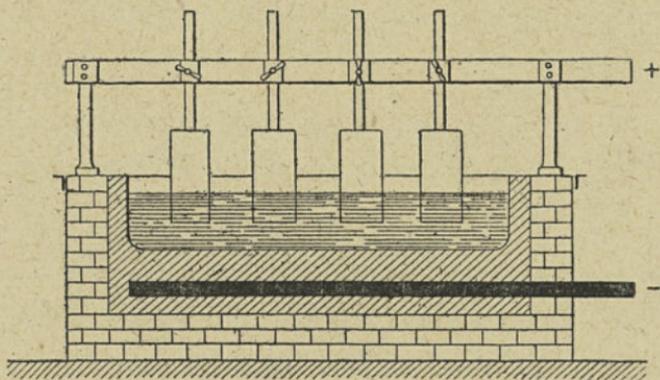


FIG. 14.

négative d'aménée de courant est noyée dans un garnissage constitué par du carbone aggloméré avec du goudron ; ce garnissage doit être recuit avant la mise en service de la cuve<sup>2</sup>.

La conductivité de l'aggloméré ci-dessus est un peu insuffisante. Aussi, dans beaucoup de fours (*fig. 15*), le garnissage est formé par des blocs de carbone, serrés par une mâchoire métallique qui est connectée avec le pôle négatif.

Le revêtement en briques a pour but de réduire les

1. On peut admettre une usure moyenne de 0<sup>ks</sup>,750 d'anodes, par kilogramme d'aluminium obtenu.

2. Ce recuit s'obtient parfois en chauffant la cuve pendant vingt-quatre heures dans un four spécial.

pertes de chaleur. Mais l'électrolyte ne doit être en contact qu'avec le garnissage en charbon.

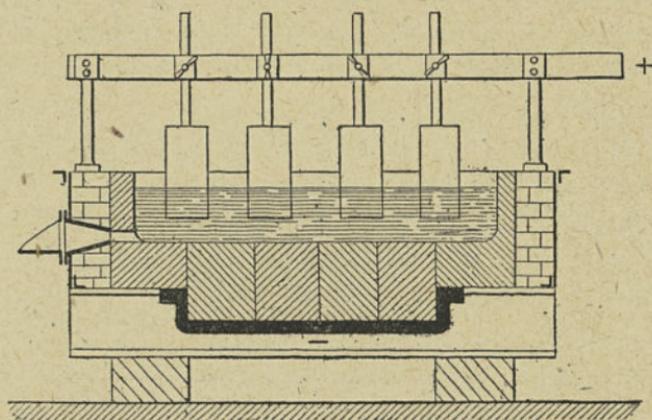


FIG. 15.

#### 48. CONDUITE DES FOURS.

1<sup>o</sup> **Mise en marche.** — La cuve étant d'abord vide, on y place vis-à-vis des anodes des blocs de charbon avec lesquels on met les anodes en contact. Ensuite, après avoir porté ces blocs au rouge par l'action du courant, on alimente progressivement en cryolithe, puis en autres fondants. Enfin, lorsque le volume du bain est suffisant, on enlève les blocs de charbon et on ajoute de l'alumine.

2<sup>o</sup> **Marche normale.** — C'est l'alumine seule qui doit être électrolysée. Mais pour cela il faut qu'il y en ait une quantité suffisante dans le bain. Lorsqu'il en est ainsi, la tension aux bornes du four est égale à 8 volts environ. Si l'alumine vient à faire défaut, la

cryolithe est décomposée et la tension s'élève brusquement à 20 volts. On peut constituer très simplement une sorte d'avertisseur automatique en montant en dérivation aux bornes du four une ou plusieurs lampes qui rougissent dès que le phénomène ci-dessus se produit.

Il faut avoir soin de ne pas exagérer la teneur en alumine (qui doit être voisine de 10 0/0) afin d'éviter l'élévation de la température de fusion du mélange.

Si l'opération est bien conduite, la consommation de cryolithe ne doit pas dépasser 0<sup>kg</sup>,1 par kilogramme d'aluminium obtenu.

Le rendement de courant est ordinairement voisin de 85 0/0.

**3° Obtention de l'aluminium.** — On l'extrait du four soit par coulée, soit au moyen de louches en fer de grandes dimensions. (Dans ce dernier cas, on doit changer la louche employée dès que sa température s'est notablement élevée, afin que l'aluminium ne se charge pas de fer.)

On sépare l'aluminium de l'électrolyte entraîné par une simple décantation.

Il est très recommandable de toujours laisser au fond du four une couche d'aluminium, car la présence de cette couche favorise l'agglomération du métal ultérieurement libéré.

**Remarque.** — L'aluminium obtenu est généralement soumis à une seconde fusion dans des creusets de graphite.

49. TITRE ET IMPURETÉS DE L'ALUMINIUM. — L'aluminium commercial titre ordinairement 98 à 99 0/0. Mais on peut aller au delà et obtenir un métal titrant par exemple 99,7 0/0.

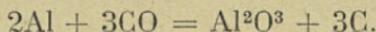
Une teneur totale de 1,5 0/0 d'impuretés pourra se répartir comme il suit :

Oxygène (non à l'état d'SiO <sup>2</sup> ).....	0,55	%
Fer.....	0,32	%
Silicium (non à l'état d'SiO <sup>2</sup> ).....	0,21	%
SiO <sup>2</sup> .....	0,15	%
Carbone.....	0,15	%
Azote.....	0,11	%
Sodium.....	0,006	%
Cuivre.....	0,004	%
Titane.....	traces.	

50. USAGES DE L'ALUMINIUM. — La plupart d'entre eux dérivent soit des propriétés réductrices de ce métal, soit de sa faible densité (2,56).

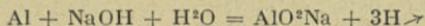
### 1° Usages dérivant des propriétés réductrices<sup>1-2</sup>.

A. *Obtention d'acier sans soufflures.* — Les gaz contenus dans les soufflures des lingots d'acier sont principalement l'oxyde de carbone, l'azote et l'hydrogène. Une addition d'aluminium<sup>3</sup> à l'acier liquide a pour effet de décomposer l'oxyde de carbone :



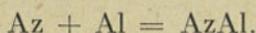
1. Nous n'indiquerons ici que les plus importants parmi les usages dérivant de ces propriétés.

2. Rappelons à titre documentaire l'emploi de l'aluminium pour la préparation de l'hydrogène, par application de la réaction (s'accomplissant à froid) :



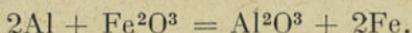
3. L'aluminium pur peut être remplacé par le ferro-aluminium.

L'azote même est absorbé :



Il semble qu'il doive subsister des soufflures formées par l'hydrogène restant ; mais l'expérience montre que lorsque les deux premiers gaz ne se dégagent pas, l'hydrogène reste dissous dans le métal.

B. *Aluminothermie*. — Cette méthode, qui a été mise au point par Goldschmidt, consiste à préparer certains métaux en réduisant leurs oxydes par l'aluminium. On aura par exemple :



Ce procédé a reçu quelques applications technologiques, parmi lesquelles il convient de citer la *soudure aluminothermique*.

### 2° Usages dérivant de la faible densité.

A. L'aluminium est employé dans la *construction mécanique* toutes les fois qu'on veut obtenir une machine ayant une grande légèreté. C'est ce qui a lieu en automobile et en aéronautique. Nous verrons que certains alliages d'aluminium peuvent à cet égard rendre de plus grands services que l'aluminium lui-même <sup>1</sup>.

B. En remplaçant le cuivre par l'aluminium comme *conducteur électrique*, on peut réaliser une notable économie de poids.

**Remarque.** — On peut constituer certains bobi-

1. La résistance de l'aluminium à la traction ne dépasse guère 22 kilogrammes par millimètre carré (métal écroui). — Cette résistance diminue considérablement par le recuit.

nages à basse tension par du fil d'aluminium *nu*, le métal étant recouvert d'une mince couche d'alumine qui suffit dans des cas convenablement choisis à assurer l'isolement.

3° **Autres usages.** — Ils sont assez nombreux. Citons par exemple :

L'emploi du papier d'aluminium pour remplacer le papier d'étain.

L'utilisation de la poudre d'aluminium pour fabriquer des papiers métallisés et surtout pour préparer certaines peintures anti-rouille <sup>1</sup>.

Enfin, rappelons que l'aluminium peut servir à la fabrication des ustensiles de cuisine.

51. **ALLIAGES D'ALUMINIUM** <sup>2</sup>. — Ils sont très nombreux. On peut citer :

*Les bronzes d'aluminium.* — On appelle ainsi des alliages binaires de cuivre et d'aluminium.

*Les bronzes à l'aluminium.* — Ce sont des bronzes ordinaires (c'est-à-dire des alliages de cuivre et d'étain) auxquels on a ajouté une certaine proportion d'aluminium.

*Les laitons et les maillechorts à l'aluminium.*

*Le magnalium.* — On donne ce nom à l'alliage d'aluminium et de magnésium <sup>3-4</sup>. — Cet alliage a généra-

1. Ces peintures, assez employées pour recouvrir les objets en fer ou en fonte, présentent l'avantage de ne pas se craqueler sous l'action de la chaleur.

2. Voir aussi n° 43, 3° B.

3. Il contient souvent 10 0/0 de magnésium.

4. Le magnésium étant très inflammable et plus léger que l'aluminium, il est assez difficile d'obtenir un tel alliage en réunissant directement les deux éléments. On peut tourner la difficulté en électrolysant un sel de magnésium avec une cathode d'aluminium fondu. En pro-

lement une densité voisine de 2,50 avec une bonne résistance mécanique <sup>1</sup>.

*Le duralumin* <sup>2</sup>. — Ce corps, qui paraît appelé à un avenir important, contient en moyenne :

Aluminium .....	95 %
Cuivre .....	4 %
Magnésium .....	0,5 %
Manganèse .....	0,5 %

(avec souvent quelques impuretés : fer, silicium, etc.).

La densité de ce corps est voisine de 2,8. Son point de solidification est environ 650°.

Cet alliage peut être durci par la trempe ; la dureté devient considérable lorsque cette trempe est suivie d'un écrouissage à froid.

La résistance mécanique du duralumin peut devenir très grande lorsqu'il a subi un traitement thermique convenable (chauffage à 475° et trempe <sup>3</sup> ; le maximum de résistance mécanique <sup>4</sup> est alors atteint après que l'alliage est resté plusieurs jours à la température ordinaire <sup>5</sup>).

Le duralumin n'est pas attaqué par l'eau de mer.

longeant plus ou moins l'opération, on fait varier à volonté la teneur en magnésium.

La même méthode peut être employée pour obtenir les alliages d'aluminium et de calcium, etc.

1. Par exemple 17 kilogrammes par millimètre carré. Cette résistance est notablement augmentée par le forgeage, le laminage ou la trempe et peut alors atteindre 25, 30, 35 kilogrammes par millimètre carré et même davantage.

2. On dit encore *duraluminium*.

3. Il y aurait un point de transformation entre 400 et 450°.

4. 45 kilogrammes par millimètre carré.

5. On peut admettre qu'il se produit un *revenu* dès la température ordinaire. Une légère élévation de température accélère d'ailleurs le phénomène.

*Le zimalium.* — C'est un alliage d'aluminium, de zinc et de magnésium, dans lequel l'aluminium domine. Il peut avoir une résistance mécanique beaucoup plus élevée que celle de ce dernier métal.

---

## CHAPITRE V

### ZINC

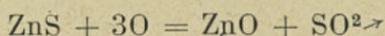
52. MINÉRAIS DE ZINC. — Les principaux minerais de zinc sont :

Le sulfure (*blende*).

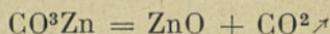
Le carbonate (*smithsonite*), presque toujours accompagné du silicate (*calamine*). — (L'ensemble du mélange est ordinairement appelé calamine.)

53. LA MÉTALLURGIE CLASSIQUE DU ZINC.

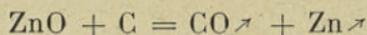
1° Le sulfure, grillé à l'air, se transforme en oxyde avec production d'anhydride sulfureux :



Par calcination, le carbonate se transforme aussi en oxyde, avec dégagement d'anhydride carbonique :



2° L'oxyde de zinc est alors réduit par le charbon :



la vapeur de zinc distille en même temps que l'oxyde de carbone.

Divers dispositifs peuvent être employés : procédé belge (Vieille Montagne), procédé silésien, etc.

#### 54. INCONVÉNIENTS DES PROCÉDÉS CLASSIQUES DE LA MÉTALLURGIE DU ZINC.

1<sup>o</sup> Les récipients dans lesquels s'effectue la réduction de l'oxyde de zinc sont nécessairement soumis à un chauffage externe (tandis que, dans beaucoup d'autres métallurgies, le chauffage est interne). De plus, le chargement et le déchargement des cornues sont discontinus. Il résulte de ces deux faits que la proportion de chaleur perdue est relativement grande ;

2<sup>o</sup> Les pertes de zinc sont très élevées. Cela provient des causes suivantes :

A. Échappement de vapeurs de zinc à travers les fissures ou les pores des cornues <sup>1</sup>.

B. Échappement de vapeurs de zinc hors des appareils de condensation <sup>2</sup> (avec oxydation d'une partie du zinc qui distille).

C. Réduction incomplète du minerai.

On peut admettre que la perte de zinc résultant de ces divers phénomènes A, B, C, est comprise entre 8 et 20 0/0 de la quantité de zinc contenue dans le minerai.

3<sup>o</sup> Destruction rapide des cornues.

1. Remarquons que l'obligation d'avoir des récipients facilement perméables à la chaleur conduit à ne leur donner qu'une faible épaisseur.

2. Si les récipients de distillation sont portés à température très haute, le phénomène B ci-dessus se produit à cause de la rapidité du dégagement gazeux ; si la température est basse, le phénomène C ci-dessus prend une importance considérable.

Signalons que dans beaucoup d'installations le phénomène B se produit encore au moment où l'on enlève les allonges de condensation pour recueillir le zinc.

4° Les manutentions sont compliquées et demandent beaucoup de main-d'œuvre ;

5° Le métal obtenu est impur et contient ordinairement du cadmium, du fer, du cuivre, du plomb, du soufre, du carbone, de l'arsenic et du phosphore. Mais ce dernier inconvénient a souvent peu d'importance car, pour la majorité des applications du zinc, une grande pureté n'est aucunement indispensable.

On voit en somme, d'après les observations précédentes, que la métallurgie classique du zinc laisse beaucoup à désirer<sup>1</sup>. Il ne paraît guère possible d'y apporter de sérieux perfectionnements.

55. LA MÉTALLURGIE ÉLECTROTHERMIQUE DU ZINC.  
— Elle présentera, relativement à la métallurgie classique, les avantages suivants :

1° Possibilité de réaliser un chargement et un déchargement continus des cornues (on modifie alors la composition des charges de façon à les rendre fusibles) ;

2° Meilleur rendement calorifique des fours ;

3° Diminution de la dépense de main-d'œuvre ;

4° Possibilité de traiter directement le sulfure de zinc ;<sup>2</sup>

5° Possibilité d'installer l'usine métallurgique près de la mine de zinc, même si celle-ci est relativement

1. On peut ajouter aux inconvénients qui viennent d'être énumérés l'impossibilité fréquente d'installer les usines métallurgiques auprès des mines de zinc, en raison de la nécessité de placer ces usines dans le voisinage des mines de houille.

Rappelons à ce sujet que, dans la métallurgie du zinc, c'est le minerai (enrichi mécaniquement) et non pas la houille qu'il convient de transporter. (L'enrichissement du minerai fait perdre de 10 à 15 0/0 du métal.

2. En appliquant par exemple la réaction :



éloignée des mines de houille, à condition que la région possède des chutes d'eau.

La métallurgie électrothermique<sup>1</sup> du zinc paraît appelée à un grand avenir.

56. LA MÉTALLURGIE ÉLECTROLYTIQUE IGNÉE DU ZINC. — Nous commencerons par exposer quelques méthodes :

1<sup>o</sup> **Procédé Borchers.** — L'électrolyte est constitué par du chlorure de zinc fondu. Les anodes sont en carbone et les cathodes en zinc.

2<sup>o</sup> **Procédé Swinburne et Ashcroft.** — On introduit la blende dans un bain de chlorure de zinc fondu et l'on fait passer dans ce bain du chlorure de soufre  $S^2Cl^2$ . La blende est transformée en chlorure de zinc qui sera électrolysé. Le soufre se dégage en vapeurs ; il est condensé et on le fait réagir sur le chlore provenant de l'électrolyse du  $ZnCl^2$ , ce qui régénère le chlorure de soufre.

En réalité, les opérations sont beaucoup plus complexes à cause de la présence de plomb et d'argent dans les blendes et en raison du fait qu'une partie du minerai (la gangue) reste à l'état solide dans le bain. (On ne peut l'éliminer sans la traiter préalablement car elle entraîne une notable quantité de chlorures de zinc, de plomb et d'argent.)

3<sup>o</sup> **Procédé Bleecker.** — Il a pour objet le traite-

1. Nous n'en exposerons pas les procédés puisque, n'utilisant pas les phénomènes d'électrolyse, ils ne rentrent pas dans le cadre du présent ouvrage.

ment des poussières de zinc. — Celles-ci sont introduites dans un bain de chlorure de zinc fondu qui sert d'électrolyte.

**4° Procédé Steinhart, Vogel et Fry.** — Il consiste à électrolyser l'oxyde de zinc en dissolution dans le chlorure de zinc fondu.

Le bain est chauffé, non pas par l'effet Joule, mais par une source de chaleur extérieure, ce qui empêche les anodes (en charbon) de trop s'échauffer ; le but de cette disposition est d'éviter la combinaison de l'oxygène qui se dégage avec le carbone anodique ; de l'oxygène peut alors être recueilli. (Le chlore n'est pas libéré tant que la tension d'électrolyse reste suffisamment basse et il suffit d'alimenter le bain en oxyde de zinc.)

**5° Procédé Gallo.** — L'électrolyte est constitué par du fluorure de zinc (obtenu en traitant la calamine par l'acide fluorhydrique).

**6°** Signalons enfin qu'on a essayé d'électrolyser le sulfure de zinc en dissolution dans les sulfures alcalins fondus. Cette méthode serait très avantageuse si elle pouvait être réalisée.

**Conclusion.** — Quelques-unes des tentatives indiquées ci-dessus sont intéressantes. Mais le succès industriel ne paraît pas avoir été atteint. Il semble cependant que le problème de l'extraction du zinc par électrolyse ignée mériterait d'être l'objet de nouvelles recherches.

57. LA MÉTALLURGIE ÉLECTROLYTIQUE DU ZINC PAR VOIE HUMIDE. — Elle présente *a priori* les désavantages suivants <sup>1</sup> :

1° L'extraction du métal sera lente, en raison de l'impossibilité d'employer de fortes densités de courant ;

2° Le volume des solutions étant considérable, les installations sont nécessairement très encombrantes ;

3° L'équivalent électrochimique du zinc :

$$\frac{1}{96570} \times \frac{65,37}{2}$$

est relativement faible <sup>2</sup> ;

4° Le zinc occupe un rang élevé dans la série des tensions. Ce fait implique :

A. Une grande tension électrolytique de dissolution. Par conséquent, le dépôt cathodique se redissoudra facilement dans le bain.

B. Un haut potentiel de décharge. La tension d'électrolyse sera donc élevée <sup>2</sup>. Le rendement du courant sera mauvais, à cause du dégagement de l'hydrogène (dont le potentiel de décharge est plus bas que celui du zinc). Enfin, les impuretés se déposeront très facilement sur la cathode <sup>2</sup>.

5° La préparation de la solution entraîne des frais assez élevés. (Cette solution doit être purifiée avant l'électrolyse, nécessité qui résulte de ce que nous venons de dire immédiatement.)

6° La solution devra être fréquemment régénérée

1. Quelques-unes des remarques ci-dessous s'appliquent plus particulièrement aux procédés récents exposés un peu plus loin.

2. Cette observation s'applique évidemment aussi à l'extraction du zinc par électrolyse ignée.

afin d'éviter l'exagération du dégagement de l'hydrogène et surtout la redissolution du zinc déposé quand la solution devient acide (anode insoluble) ;

7° Il peut se former du zinc spongieux<sup>1</sup> ;

8° On peut arriver à obtenir du zinc très pur ; mais cela n'a guère d'intérêt commercial car une grande pureté du zinc est inutile pour le plus grand nombre des applications de ce métal ;

9° Enfin, les résidus contiennent généralement peu d'impuretés payantes.

Ces considérations expliquent que l'extraction électrolytique du zinc par voie humide n'ait pas pris un très grand développement. *Cependant, cette méthode est applicable avec succès industriel dans l'un ou l'autre des deux cas ci-dessous :*

1° La demande en zinc dépasse la production et les cours de ce métal sont élevés. — C'est ce qui a eu lieu pendant la guerre de 1914-1918.

2° On se trouve placé dans les conditions suivantes :

A. L'énergie électrique est à très bon marché.

B. Le minerai de zinc est notablement argentifère<sup>2</sup>.

C. L'usine d'électrolyse est située près de la mine et les concentrés peuvent être obtenus économiquement.

### Remarques diverses.

I. — Une grande richesse en zinc du minerai doit-elle être considérée comme un facteur favorable à

1. Qui se dissout très facilement ; mais cette formation de zinc spongieux peut être évitée.

2. Il peut contenir aussi une petite quantité d'or.

l'adoption de la méthode d'extraction qui nous occupe? La question est très discutable. En effet, les minerais riches en zinc donnent un électrolyte contenant lui-même une forte proportion de ce métal, ce qui facilite l'opération. Mais d'autre part, dans le procédé électrolytique, la consommation d'électricité est étroitement liée au poids de zinc déposé<sup>1</sup>, tandis que dans les procédés thermiques, la consommation de chaleur est à peu près proportionnelle à la masse totale à traiter, ce qui est évidemment très défavorable dans le cas d'un minerai pauvre. Il semble donc qu'avec un tel minerai, la méthode électrolytique humide puisse être avantageuse.

II. — Avec cette méthode, il n'est plus indispensable d'éliminer par grillage tout le soufre contenu dans le minerai.

III. — On traite quelquefois les résidus de fabrication de l'acide sulfurique, lorsque celui-ci est préparé à partir de pyrites riches en zinc.

Observons que les cendres de pyrites ainsi traitées pourront fournir en même temps quelques sous-produits.

IV. — Enfin, certaines fonderies de plomb peuvent avoir intérêt à récupérer le zinc. (Cas des minerais mixtes.)

## 58. PROCÉDÉS.

### 1<sup>er</sup> Groupe. — Électrolyse d'une solution chlorurée.

1<sup>o</sup> *Procédé Ashcroft*. — L'électrolyte était cons-

1. Observons cependant qu'il se dépose d'autres cations que le zinc, notamment de l'hydrogène en grande quantité.

titué par du chlorure de zinc obtenu par l'action du chlorure ferrique sur les minerais.

Les anodes étaient en carbone ou en plomb et les cathodes, en zinc (disques tournants).

2° *Procédé Lamolle-Doncet.* — Le minerai préalablement grillé est traité par l'acide chlorhydrique ; on s'arrange de telle façon qu'il se produise une solution concentrée et neutre de chlorure de zinc. Cette solution est électrolysée avec des anodes de graphite et des cathodes de zinc.

3° *Procédé Höpfner.* — Il décompose du chlorure de zinc pur. On obtient évidemment du zinc lui aussi très pur (99,9 0/0). — Le dépôt en formation subit une compression analogue à celle qui est exercée sur le cuivre dans le procédé Elmore. — Le chlore libéré à l'anode est fixé à l'état de chlorure de chaux.

**2<sup>e</sup> Groupe.** — **Électrolyse d'une solution de zincate alcalin.**

On peut citer les procédés Kiliani, Rothmann, Höpfner.

**3<sup>e</sup> Groupe.** — **Électrolyse d'une solution de fluosilicate de zinc.**

On peut citer le procédé Goldschmidt.

**4<sup>e</sup> Groupe.** — **Électrolyse d'une solution de sulfate de zinc.**

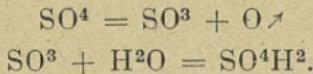
1° *Procédé Tossiza.* — L'électrolyseur comportait un diaphragme. On saturait d'acide sulfureux le liquide anodique ; cet acide sulfureux était oxydé pendant l'électrolyse d'où un effet de dépolarisation

de l'anode, permettant de diminuer la tension employée.

Dans la région cathodique, on introduisait de l'hydrate ou du carbonate de zinc afin de faire disparaître l'acidité et par conséquent les ions  $\text{H}^+$ .

2° *Procédé Siemens et Halske.* — L'électrolyte était constitué par une solution sulfurique de sulfate de zinc. Les anodes étaient formées par du peroxyde de plomb et recevaient une densité de courant élevée ; le but de ces dispositions anodiques était d'engendrer des produits d'oxydation s'opposant à la formation du zinc spongieux sur les cathodes. \*

3° *Procédé Stepanow.* — Le sulfate de zinc électrolysé est produit par la réaction des minerais de zinc préalablement grillés sur l'acide sulfurique engendré à l'anode :



Les électrolyseurs comportent des diaphragmes destinés à entraver la diffusion, vers les régions cathodiques, de l'acide produit dans les régions anodiques, (afin d'améliorer la qualité du dépôt, d'éviter sa redissolution et d'augmenter le rendement du courant en diminuant la quantité d'ions  $\text{H}^+$  déposés).

Les diaphragmes ont l'inconvénient d'augmenter la résistance des électrolyseurs.

4° *Procédé Létrange.* — Le sulfate de zinc est en grande partie engendré par le grillage de la blende dans l'air humide, à basse température.

Il se dégage pendant cette opération une certaine quantité de gaz sulfureux qu'on fait réagir en présence de l'eau sur la blende déjà grillée, ce qui achève de transformer la matière en sulfate.

Enfin, l'acide sulfurique produit par l'électrolyse est utilisé à faire passer à l'état de sulfate les autres minerais de zinc.

5° *Procédés les plus récents.* — Les minerais, concentrés par flottation et broyés, sont transformés en sulfate par les moyens qui viennent d'être exposés à propos du procédé Létrange :

a) Grillage de la blende <sup>1</sup>.

b) Utilisation de l'anhydride sulfureux dégagé pendant ce grillage <sup>2</sup>.

c) Action de l'acide sulfurique engendré par l'électrolyse.

Les anodes sont constituées par des plaques de plomb et les cathodes par des feuilles d'aluminium <sup>3</sup>.

La densité de courant est environ 2 à 2,5 ampères par dm<sup>2</sup>. La tension d'électrolyse est comprise entre 3,5 et 4 volts.

L'électrolyte entre neutre dans les appareils, mais la teneur en acide s'élève très rapidement <sup>4</sup> ; ce fait demande une surveillance très attentive, car le zinc déposé peut se redissoudre.

1. Ce grillage est très souvent effectué au four Wedge.

2. Cet anhydride sulfureux est généralement transformé d'abord en acide sulfurique.

3. La Judge Mining and Smelting Co emploie comme cathodes des disques d'aluminium ayant 1 m,50 de diamètre et animés d'un mouvement de rotation.

4. L'électrolyte entrant contient 7 0/0 de zinc. Il sort avec 2 0/0 de zinc ; la liqueur s'est alors chargée de 7,5 0/0 d'acide.

Parmi les impuretés les plus gênantes, il faut citer l'antimoine, le fer et le cadmium.

On peut se débarrasser de quelques impuretés par insufflation d'air dans la solution. Cette insufflation (qui peut être réalisée au moyen de tubes en plomb servant d'anodes) a encore pour effet de chasser l'hydrogène entourant les cathodes, ce qui contribue à donner de la compacité au dépôt métallique.

On opère en présence d'une petite quantité de gélatine.

Le zinc obtenu titre 99,9 0/0. Tous les deux jours environ, il est séparé des cathodes et soumis à la fusion.

#### *Quelques renseignements complémentaires.*

I. — On prolonge ordinairement le grillage du minerai jusqu'à ce que celui-ci ne contienne plus que 2 à 5 0/0 de soufre (qui est alors presque entièrement à l'état de sulfate). La sulfatation est donc obtenue surtout par les méthodes *b* et *c* indiquées ci-dessus.

II. — Certains corps comme l'arsenic et le sélénium sont éliminés par le grillage. Il en est de même d'une partie de l'antimoine.

III. — C'est par de l'acide sulfurique *étendu* que l'on traite le minerai grillé. L'or, l'argent, le plomb restent inattaqués. Il en est de même d'une partie du cuivre et du fer.

IV. — On fait souvent passer un courant d'air dans la liqueur ainsi obtenue afin d'oxyder le fer dont on se débarrasse alors par précipitation. (L'antimoine peut être entraîné en même temps). Puis on traite

cette liqueur par des morceaux de zinc (dans des cylindres tournants), afin de faire déposer le cuivre et le cadmium.

V. — La solution est soigneusement filtrée avant d'être envoyée aux électrolyseurs.

59. AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DU ZINC. — On pourrait affiner le zinc métallurgique par un procédé analogue à celui qui vient d'être décrit. Mais l'opération est sans intérêt industriel.

### ZINGAGE<sup>1</sup>

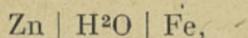
60. BUTS ET EFFICACITÉ DU ZINGAGE. — Le zingage est presque toujours appliqué au fer. Il a comme but principal de protéger celui-ci contre la formation de la rouille. Cependant le zingage *galvanique* peut encore servir à mettre en évidence certains défauts des pièces qui, autrement, pourraient n'être pas remarqués (craquelures, fentes, pailles).

A ces endroits, la couche de zinc, déposée par électrolyse, présente des irrégularités bien apparentes qui attireront l'attention des agents réceptionnaires. (C'est pour ce motif que la Marine française, l'Amirauté anglaise, etc., ont exigé le zingage électrolytique des tubes de chaudières et même dans certains cas des tôles et des rivets.)

**Remarque I.** — Considérons d'une part un objet en

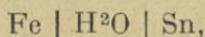
1. Le zingage est couramment appelé *galvanisation*, même quand le dépôt de zinc est obtenu autrement que par électrolyse.

fer recouvert de zinc et d'autre part un objet semblable recouvert d'un autre métal situé après le fer dans la série des tensions : nickel, étain, cuivre, argent, etc. Tant que la couche du métal protecteur reste intacte, tous les objets se comportent de la même manière. Mais si une déchirure de cette couche vient à se produire, il se forme dans le premier cas une pile :



dans laquelle le zinc joue le rôle de pôle négatif ; c'est donc sur lui que se déchargent les ions oxydants, tandis que l'hydrogène se déposera sur le fer<sup>1</sup>, qui pour cette raison ne rouillera pas.

Dans le second cas, on aura par exemple la pile :



dans laquelle le fer jouera le rôle de pôle négatif et par conséquent sera oxydé.

Le zingage donne donc une protection du fer plus efficace que celle qu'on aurait avec l'étamage.

Rappelons à cette occasion que le zinc est bien moins coûteux que l'étain.

**Remarque II.** — Le zinc ne s'altère pas dans l'air sec (à la température ordinaire). Dans l'air humide, il se recouvre d'une couche d'hydro carbonate de zinc ; cette couche étant imperméable, l'attaque ne se poursuit pas plus profondément.

1. Rappelons que dans une pile, le sens du mouvement des ions est inverse de ce qu'il est dans un électrolyseur

61. PROCÉDÉS DE ZINGAGE. — On peut employer le zingage au trempé, la shérardisation, la pulvérisation, le zingage au feu et l'électrolyse.

1° *Zingage au trempé.* — (N° 10, 2°). — Il ne donne que des résultats aléatoires et n'est presque jamais employé.

2° *Shérardisation.* — Ce procédé consiste en une sorte de cémentation du fer par la vapeur de zinc.

Les pièces de fer sont mises en vases clos avec un mélange de sable et de gris de zinc <sup>1</sup>.

La température est 420°.

Une pièce shérardisée comporte, de l'extérieur vers l'intérieur, une couche de zinc, une couche d'alliage de fer et de zinc et enfin le fer. La shérardisation donne une bonne résistance à la corrosion.

Ce procédé est peu usité.

3° *Pulvérisation (procédé Schoop).* — Il n'est que rarement employé. (Voir n° 10, 1° B.)

4° *Zingage au feu.* — L'objet en fer est plongé dans un bain de zinc fondu, recouvert de sel ammoniac.

Il est impossible d'éviter l'oxydation d'une notable quantité de zinc.

Quelquefois, le fer est préalablement plongé dans du plomb fondu.

Le zingage au feu a pour lui l'avantage unique <sup>2</sup> mais fort appréciable d'avoir un prix de revient très bas. Les dépôts qu'il donne sont cristallins et grossiers

1. Le gris de zinc, appelé quelquefois « poudre de zinc » est la poussière qui se dépose dans les allonges de condensation de la métallurgie classique du zinc. Cette poussière contient en moyenne un peu moins de 90 0/0 de zinc.

2. Il convient d'observer encore que ce procédé donne des dépôts épais.

et il ne permet guère le zingage uniforme ni même complet de pièces compliquées, présentant des cavités étroites et profondes.

5° *Zingage électrolytique.* — La couche de zinc est très régulière et très résistante.

Ce procédé a pris une assez grande extension.

#### 62. CONDITIONS DU ZINGAGE ÉLECTROLYTIQUE.

1° Les pièces doivent être soigneusement dégraisées et décapées (Voir Chapitre II, Section II).

2° On a employé les solutions suivantes :

A. Mélange de cyanures de zinc, de potassium et d'ammonium (Watt).

B. Zincate de potassium ou de sodium (Heathfield et Rawson).

C. Chlorure de zinc.

D. Sulfate de zinc, en présence de sulfate d'ammonium, de borates alcalins et d'acide borique (Paweck).

E. Solution sulfurique de sulfate de zinc.

Actuellement, on emploie généralement les bains suivants :

A.	Sulfate de zinc.....	210 grammes
	Chlorure d'ammonium .....	30 —
	Eau .....	compléter à 1 litre
	Acide sulfurique.....	1 gramme
B.	Sulfate de zinc.....	210 grammes
	Sulfate d'ammonium.....	55 —
	Eau.....	compléter à 1 litre
	Acide sulfurique.....	1 gramme
C.	Sulfate de zinc.....	210 grammes
	Sulfate de sodium .....	55 —
	Eau .....	compléter à 1 litre
	Acide sulfurique.....	1 gramme.

**Remarque.** — Dans les derniers bains que nous

venons d'indiquer, il se forme un sulfate double et le zinc est libéré aux dépens d'un ion complexe, par un mécanisme analogue à celui qui sera exposé à propos du nickelage (Voir n° 77, 3°).

3° Pour qu'il ne se produise pas de zinc spongieux<sup>1</sup> ni d'excroissances métalliques, il faut :

A. Que la densité de courant<sup>2</sup> soit comprise entre 1 et 3 ampères par dm<sup>2</sup> ;

B. Que la solution cathodique soit *légèrement* acide<sup>3</sup> ;

C. Que la solution contienne de 40 à 60 grammes de zinc par litre ;

D. Qu'il n'existe dans le bain aucun métal situé après le zinc dans la série des tensions.

Il est encore très utile d'agiter le bain (ou les cathodes<sup>4</sup>) et d'opérer à chaud<sup>5</sup>, en présence d'une *petite* quantité de réglisse<sup>6</sup> ou de gélatine.

4° **Anodes.** — Il est éminemment recommandable de se servir d'anodes solubles<sup>7-8</sup> en zinc très pur (Condition D ci-dessus).

1. Le zinc spongieux est un dépôt pulvérulent et gris foncé. On n'est pas d'accord sur la cause de sa formation ; certains électro-chimistes prétendent qu'il se produit un oxyde, d'autres qu'il apparaît un hydrure. Chose curieuse, on trouve des faits expérimentaux qui paraissent confirmer chacune de ces deux théories, pourtant contradictoires.

2. Il n'est pas impossible d'atteindre 4 ampères par décimètre carré.

3. On peut ajouter de temps en temps une faible quantité d'acide sulfurique, comme il a été indiqué ci-dessus, ou encore utiliser d'abord des anodes insolubles (en plomb antimonié).

4. Voir par exemple le dispositif représenté par la figure 3.

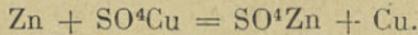
5. Vers 45°, par exemple.

6. Si la dose de réglisse est excessive, le dépôt de zinc peut être détaché du fer en grandes lamelles.

7. Cowper-Cowley utilisait des anodes insolubles ; l'acidité de la solution allait donc en augmentant et l'électrolyte était régénéré périodiquement par passage sur des déchets de zinc. Ce procédé avait sans doute l'avantage d'utiliser des déchets ; mais il comportait de

63. ÉVALUATION DE LA PROTECTION APPORTÉE AU FER PAR LE ZINGAGE.

A. Les administrations anglaises plongent la pièce de fer zinguée dans une solution de sulfate cuivrique saturée et froide. Le zinc se dissout à l'état de sulfate tandis que le cuivre se dépose sur la pièce :



On effectue ainsi une suite d'immersions ayant chacune une durée de une minute *exactement* et après chacune d'elles, on enlève le cuivre qui s'est déposé sur la pièce. Ce dépôt n'est pas adhérent tant qu'il ne s'est pas produit sur le fer lui-même, c'est-à-dire tant qu'il subsiste une couche de zinc. La valeur protectrice du zingage est alors définie par le nombre d'immersions qu'il a fallu effectuer avant d'avoir un dépôt de cuivre adhérent.

**Remarque.** — Les chemins de fer bavares employent une simple variante de cette méthode. (La solution contient 100 grammes de sulfate cuivrique pour 1.200 grammes d'eau et les immersions ne durent que 10 secondes.)

B. En France, plusieurs administrations se bornent à exiger un poids minimum de zinc (900 grammes par mètre carré).

graves inconvénients : excès périodique d'acidité du bain, valeur élevée de la tension d'électrolyse, etc..

8. Les anodes de zinc sont attaquées en circuit ouvert (puisque la solution est légèrement acide). Il y a donc lieu de prévoir des dispositifs permettant de les relever commodément lorsque l'opération est interrompue.

Si la solution devient trop riche en sulfate de zinc, on emploiera pendant quelque temps des anodes insolubles.

## CHAPITRE VI

### FER

64. EXTRACTION ÉLECTROLYTIQUE DU FER DES MINÉRAIS. — Cette opération ne paraît pas avoir d'avenir sérieux. Son seul intérêt est de permettre l'emploi de minerais peu utilisables par d'autres méthodes, en raison de leur forte teneur en impuretés gênantes.

Après avoir fait passer le minerai en solution, on procède à peu près comme pour l'affinage électrolytique qui sera décrit plus loin, mais en employant des anodes insolubles (en graphite, dans le procédé Cowper-Cowles).

#### 65. BUTS DE L'AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DU FER.

1° On peut obtenir du fer ne renfermant qu'une quantité de carbone très minime.

Ce fer, presque exempt de carbone, est doué de propriétés magnétiques extrêmement précieuses :

- a) Grande perméabilité magnétique <sup>1</sup>.
- b) Faible hystérésis.

1. Cette perméabilité magnétique sera par exemple 10 fois plus grande que celle du fer ordinaire pour les faibles inductions et 2 fois plus grande pour les fortes inductions.

Ces propriétés présentent évidemment un haut intérêt pour l'application à la construction du matériel électrique tel que dynamos, alternateurs, moteurs, transformateurs. L'emploi des tôles de fer électrolytique peut permettre une économie du poids de fer allant de 15 0/0 à 40 0/0 et une économie de cuivre non moins considérable.

### Remarques diverses.

I. — Une grande élévation de température rapprocherait les propriétés magnétiques du fer électrolytique de celles de l'acier doux.

II. — La conductivité du fer électrolytique est plus grande que celle du fer ordinaire<sup>1</sup>. Il résulte de là, qu'en principe, les pertes par courants de Foucault sont plus grandes dans les tôles électrolytiques. Pratiquement, il n'en est pas nécessairement ainsi parce que ces tôles peuvent facilement être préparées très minces.

III. — D'une manière générale, les propriétés magnétiques du fer électrolytique dépendent de la vitesse du refroidissement qui a suivi le recuit et de la température de celui-ci. Il paraît avantageux d'effectuer ce recuit à température élevée et de le faire suivre d'un refroidissement très lent.

Les résultats sont meilleurs si l'on opère dans le vide.

Signalons encore qu'on essaye actuellement d'aug-

1. A 0°, la résistivité d'un fer commercial sera par exemple 12 microhms-centimètres, celle d'un fer à 99,95 0/0, 9,57 microhms-centimètre et celle d'un fer électrolytique, 9,35 microhms-centimètres.

menter la perméabilité du fer électrolytique en le soumettant pendant le refroidissement après recuit (au moment du passage des points critiques) à l'action d'un champ magnétique alternatif.

IV. — Voici, à titre d'indication, les propriétés magnétiques d'un fer électrolytique :

Perméabilité maximum.....	24.000
Pertes par hystérésis par cycle et par cm <sup>3</sup> , pour une induction maximum de 15.000 gauss.....	1.700 ergs

2° Indépendamment du carbone, le fer ou l'acier doux fabriqués par les procédés classiques (puddlage, convertissage, procédé Martin et même four électrique) contiennent toujours une appréciable proportion de corps étrangers. Ainsi, un acier Martin, obtenu par la méthode basique, renfermera par exemple :

Silicium.....	0,020 %
Manganèse.....	0,300 %
Phosphore .....	0,007 %
Soufre .....	0,025 %
(Carbone .....	0,100 %)

Le fer électrolytique pourra avoir une pureté notablement plus grande et contiendra par exemple <sup>1</sup> :

Silicium.....	0,010 %
Manganèse.....	0,009 %
Phosphore .....	0,007 %
Soufre .....	0,003 %
(Carbone.....	0,006 %)

1. Comme on peut le constater, les deux échantillons dont nous donnons ci-dessus l'analyse diffèrent surtout par la teneur en manganèse. La présence de ce métal dans le fer non électrolytique provient principalement de l'addition finale de spiegel ou de ferro-manganèse pour le « raffinage ».

D'une manière générale, on peut préparer par électrolyse un fer titrant de 99,96 à 99,97 0/0.

Cette grande pureté rend le fer électrolytique recommandable comme *matière première* pour la fabrication des aciers spéciaux. On peut encore l'employer pour la préparation de l'acier au creuset, de l'acier de cémentation et comme métal d'apport dans la soudure autogène.

**Remarque.** — Le fer électrolytique *sortant du bain* renferme, en outre des impuretés énumérées ci-dessus, une proportion de gaz occlus relativement grande parmi lesquels domine l'hydrogène <sup>1</sup> (les autres gaz étant l'oxyde de carbone, l'azote <sup>2</sup> et l'anhydride carbonique). La teneur en hydrogène sera <sup>3-4</sup> par exemple 0,2 0/0.

Ces gaz sont pratiquement éliminables par le recuit <sup>5</sup>.

3° L'obtention du fer par dépôt électrolytique peut présenter certains avantages d'ordre mécanique.

Ainsi, il est assez difficile de fabriquer, par les moyens classiques, des tubes de fer sans soudure d'épaisseur suffisamment constante lorsque cette épaisseur est plus petite que 6 millimètres environ.

1. Cet hydrogène provient évidemment de la décharge des ions H<sup>+</sup> qui accompagne le dépôt de fer.

2. La teneur en azote est surtout notable lorsque l'électrolyte est ammoniacal.

3. Le fer électrolytique pourrait absorber 600 à 700 fois son volume d'hydrogène (Vié).

4. Il est vraisemblable qu'il y a non seulement occlusion d'hydrogène mais aussi formation d'un hydrure.

5. Alors, le fer électrolytique qui, au sortir du bain, était extrêmement dur et cassant, devient utilisable.

On y arrive au contraire très facilement par électrolyse, quelles que soient les proportions et les dimensions du tube <sup>1</sup>.

Signalons encore qu'on peut <sup>2</sup> obtenir directement (sans laminage) des tôles d'épaisseur et de qualité bien uniformes et capables de subir sans détérioration d'importantes déformations à froid. Ces tôles paraissent donc très recommandables pour l'emboutissage.

4<sup>o</sup> Enfin, le fer électrolytique possède encore quelques propriétés secondaires dont peuvent dériver certaines applications.

a) Il est un peu plus difficilement attaqué par les acides que le fer ordinaire.

b) Nous avons vu que le fer électrolytique brut perd par le recuit l'hydrogène qu'il contient. On a proposé de tirer parti de ce fait pour éviter la production d'oxyde magnétique ( $\text{Fe}^3\text{O}^4$ ) sur les tôles ordinaires lorsqu'on les soumet au recuit. Il suffirait pour cela de les mélanger avec des tôles électrolytiques.

**Propriétés mécaniques du fer électrolytique.** — Le fer *Bévé* (Bouchayer et Viallet), par exemple, possède (après recuit) une résistance à la traction voisine de 30 kilogrammes par millimètre carré, un allongement de 40 0/0 environ et une limite d'élasticité de 18 kilogrammes. La dureté, après recuit <sup>3-4</sup>, est 90 (chiffre de Brinell <sup>5</sup>).

1. Ces tubes électrolytiques employés pour l'eau, la vapeur ou l'air, même sous de fortes pressions, ont jusqu'à présent donné satisfaction.

2. Nous ne disons pas que ce soit facile.

3. Ce recuit ayant été effectué pendant deux heures à la température de 900°.

4. Avant recuit, l'essai Brinell donne le chiffre 193.

5. Rappelons que le chiffre de Brinell est le rapport de la charge

**Remarque.** — Certains fers fondus extra-doux ont une composition et des propriétés qui les rapprochent du fer électrolytique et les rendent susceptibles de recevoir beaucoup de ses applications. Ces fers seront en principe obtenus au four électrique. Citons cependant le fer *Armco* (American Rolling Mill Company) qui est fabriqué au four Martin. L'Armco titrera par exemple 99,89 0/0 avec comme impuretés :

Silicium.....	traces
Manganèse.....	0,025 %
Phosphore .....	0,005 %
Soufre .....	0,025 %
Carbone.....	0,015 %
Cuivre .....	0,010 %
Gaz occlus.....	0,030 %

#### 66. PRINCIPES DE L'AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DU FER.

1° La plus grande difficulté provient ici de ce que le fer est placé avant l'hydrogène dans la série des tensions (n° 3). Il résulte de là que si la neutralité de la solution n'est pas assurée, les ions H se déposeront à la cathode en même temps que le fer ou même de préférence au fer. Cet abondant dégagement d'hydrogène a deux inconvénients : d'abord le dépôt sera de mauvaise qualité. De plus, le rendement de courant (n° 11) sera très bas.

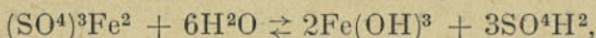
Il importe donc d'opérer en solution neutre. Mais si l'on ne prend pas certaines précautions, la solution

(exprimée en kilogrammes) à la surface (exprimée en millimètres carrés) de la calotte sphérique constituant l'empreinte de la bille servant à l'essai.

Cette bille a un diamètre de 10 millimètres et la charge (de 3.000 kilogrammes) est maintenue pendant 15 secondes.

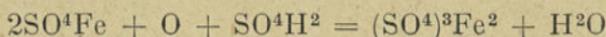
ne tarde pas à devenir acide. En effet, l'anode soluble en fer devient facilement passive, en solution sulfurique par exemple, lorsque la densité de courant anodique prend une valeur considérable. On peut il est vrai faire disparaître cette passivité par divers moyens, notamment par la présence des ions Cl. Mais l'acidité de la solution peut provenir d'une autre cause :

La théorie générale des dépôts métalliques conseillerait de choisir comme électrolyte un sel ferrique, en raison de son action oxydante capable, dans une certaine mesure, de détruire l'hydrogène qui peut se dégager. Mais les sels ferriques ordinaires sont très appréciablement hydrolysables. On a par exemple :



l'acide sulfurique engendré étant bien plus ionisé que l'hydrate ferrique.

On pourra évidemment constituer la solution avec un sel ferreux <sup>1</sup>. Mais il faudra éviter l'action de l'oxygène de l'air qui transformerait le sel ferreux en sel ferrique, par exemple :



L'expérience montre que les phénomènes ci-dessus sont grandement atténués si l'on opère en milieu ferreux complexe (magnésien, ammoniacal, etc.). Nous

1. Ce qui n'empêche pas de dépolariser les cathodes par de l'oxyde ferrique en suspension dans le bain. Mais cet oxyde peut être inséré mécaniquement dans le dépôt.

verrons que plusieurs procédés font usage de telles solutions. Afin d'opérer à l'abri de l'air, on ferme souvent les électrolyseurs au moyen de couvercles à joints hydrauliques.

La présence de sels alcalins ou alcalino-terreux peut contribuer à maintenir la neutralité de la solution par la formation de bases à la cathode <sup>1</sup>. On maintient aussi cette neutralité par l'addition de fer très divisé devant rester en suspension dans la liqueur ; cette dernière pratique est d'ailleurs peu recommandable car les particules de fer s'insèrent facilement dans le dépôt, ce qui nuit à sa qualité.

Enfin, le fer déposé contient d'autant moins d'hydrogène que la température du bain est plus élevée. Ainsi à 80°, un dépôt peut renfermer 10 fois moins d'hydrogène qu'à 20°.

2° Une autre difficulté essentielle est l'obtention d'un fer pratiquement exempt de carbone.

On admet souvent que le carbone qui passe de l'anode dans le bain se comporte dans celui-ci comme un colloïde positif et migre vers la cathode par cataphorèse <sup>2</sup>. Quoi qu'il en soit, il est recommandable de

1. Mais il semble que le but essentiel (entraver le dégagement d'hydrogène) ne serait pas atteint si ces sels n'agissaient qu'en maintenant la neutralité. En effet, la formation des bases alcalines ou alcalino-terreuses par décharge cathodique des ions métalliques correspondants s'accompagne d'une libération d'hydrogène. Il est plus logique d'admettre que l'effet utile des sels sus-indiqués provient soit de ce qu'ils relèvent le potentiel de décharge de l'hydrogène ainsi qu'il est dit au n° 9, 10°, soit de ce que le fer se trouve engagé dans des ions complexes. Cette dernière hypothèse est tout particulièrement vraisemblable dans les cas où il peut se former des sulfates doubles appartenant, par exemple, à la série magnésienne.

2. On fait quelquefois usage de diaphragmes dans le but de retenir le carbone auprès de l'anode. Mais cela implique une certaine perte d'énergie en raison de l'augmentation de la résistance.

choisir comme anode un métal pauvre en carbone (A. Müller effectuait, dans ce but, plusieurs affinages successifs). D'après Houlléviqne, la présence de carbone dans le fer électrolytique aurait surtout lieu lorsque l'anode soluble en fer contient du carbone combiné. Le graphite que peut renfermer l'anode ne passe pas à la cathode. C'est ce qui permet d'employer la fonte comme anode soluble.

#### 67. PROCÉDÉS.

1<sup>o</sup> *Procédé Sprague.* — L'électrolyte était constitué par une solution de chlorure double de fer et d'ammonium. On y ajoutait de la glycérine dans le but de retarder l'oxydation par l'air.

2<sup>o</sup> *Procédé Merck.* — Il électrolysait une solution formée par 500 grammes de chlorure ferreux pur et 500 grammes d'eau. La densité de courant était comprise entre 3 et 4 ampères par  $\text{dm}^2$ , avec une température de 70°. La cathode était continuellement en mouvement.

3<sup>o</sup> *Procédé Burgess et Hambuechem.* — L'électrolyte est une solution aqueuse de sulfate ferreux et de sulfate d'ammonium. Les cathodes sont en fer. La densité de courant est environ 1 ampère par  $\text{dm}^2$  et la température d'électrolyse 30°.

4<sup>o</sup> *Procédé Maximovitch.* — L'électrolyte est une solution <sup>1</sup> aqueuse contenant 20 0/0 de  $\text{SO}^4\text{Fe}$ ,  $7\text{H}^2\text{O}$

1. Une solution très analogue avait été employée bien antérieurement par Klein pour la fabrication des clichés de fer destinés à l'impression des billets de banque russes. La neutralité du bain était maintenue par des additions de carbonate de magnésium.

Les procédés Austin et Lenz étaient presque identiques au procédé Klein.

et 5 0/0 de  $\text{SO}_4\text{Mg}$ ,  $7\text{H}_2\text{O}$ . Les cathodes sont constituées par des lames de cuivre argentées et iodées (dans le but de rendre plus facile la séparation du dépôt de fer).

Périodiquement, on ajoute à la liqueur quelques grammes de bicarbonate de sodium. Celui-ci a pour rôle de neutraliser la solution et aussi de former à la surface du bain une pellicule d'hydrate de fer destinée à protéger l'électrolyte contre l'action oxydante de l'air.

5° *Procédé Fischer*. — L'électrolyte est une solution contenant :

Chlorure ferreux .....	45 parties
Chlorure de calcium.....	50 —
Eau .....	75 —

La température d'électrolyse est voisine de  $105^\circ$ . La densité de courant atteint 20 ampères par  $\text{dm}^2$  (avec une tension qui ne dépasse pas 1 volt).

Ce procédé fournit un métal d'une remarquable pureté et titrant par exemple (?) :

Fer.....	99,986 %
Soufre .....	0,008 %
Phosphore .....	0,006 %

Le procédé Fischer est utilisé par les « Langbein und Pfanhauser Werken » de Leipzig, qui préparent électrolytiquement des tôles de 5 millimètres d'épaisseur environ. Ces tôles sont ensuite amenées aux épaisseurs voulues par laminage.

6° *Procédé Arzano et Clerici*. — L'électrolyte est constitué par une solution aqueuse de sulfate ferreux

et de chlorure d'aluminium. Le fer ainsi obtenu n'aurait pas besoin, paraît-il, d'être recuit pour être utilisé (?)

7<sup>o</sup> *Procédé Cowper-Cowles.* — L'électrolyte est une solution d'acide sulfochrésylique<sup>1</sup> à 20 0/0 que l'on a saturée de fer en la faisant passer sur des déchets de métal brut<sup>2</sup>.

Les cathodes, en fer, sont des mandrins animés d'un mouvement de rotation, comme dans les procédés employés pour le cuivre<sup>3</sup> (Voir n<sup>o</sup> 111). Afin de pouvoir détacher ultérieurement les tubes qui se forment, ces mandrins sont recouverts avant l'électrolyse d'une mince couche de plomb qu'il suffira de fondre pour effectuer la séparation.

La densité de courant est environ 10 ampères par dm<sup>2</sup> et la température du bain 70<sup>o</sup>.

Enfin, on ajoute à la solution de l'oxyde ferrique que l'on fait rester en suspension au moyen d'agitateurs. Cet oxyde joue le rôle de dépolarisant, c'est-à-dire détruit l'hydrogène qui se dégage sur la cathode et passe alors à l'état d'oxyde ferreux.

## 68. DÉPOTS ÉLECTROLYTIQUES DE FER.

A. **But de l'opération.** — L'« aciérage<sup>4</sup> » se pratique principalement sur les planches d'impression en

1. Cet acide se produit par action de l'acide sulfurique sur le crésol (méthylbenzénol).

2. On additionne parfois cette solution de faibles quantités de sulfure de carbone.

3. On fabrique actuellement, de manière analogue, des tubes de fer électrolytique ayant 0<sup>mm</sup>,1 à 6 millimètres d'épaisseur, 100 à 200 millimètres de diamètre et 5 mètres de longueur environ.

4. Ce mot est évidemment impropre.

cuivre, obtenues par exemple, par héliogravure, et parfois aussi sur les galvanos typographiques. Il a pour but de leur donner une grande dureté superficielle, permettant de les utiliser bien plus longtemps.

Lorsque le dépôt de fer achève de s'user<sup>1</sup>, on enlève ce qui reste en plongeant la planche dans un bain contenant 55 grammes d'acide azotique par litre de solution. Puis on effectue un nouvel aciérage.

*Remarque.* — Pour conserver la planche après que le tirage est terminé, il est recommandable d'enlever le fer déposé. Pour cela, on utilisera également le bain qui vient d'être indiqué.

### B. Exécution de l'aciérage.

1° La planche est d'abord dégraissée par une solution chaude de potasse, puis (après lavage à l'eau), passée à l'acide chlorhydrique étendu et enfin rincée encore à grande eau ;

2° On électrolyse ordinairement un bain de chlorure ou de sulfate ferreux additionné de chlorure d'ammonium<sup>2</sup> ; l'anode est en fer ; la densité de courant cathodique sera par exemple 0,1 [ampère par dm<sup>2</sup> au début de l'opération et 0,5 ampère ensuite (au bout d'une dizaine de minutes environ). On obtient un dépôt suffisamment épais en deux heures environ. Il est possible d'opérer à la température ordinaire.

1. Pratiquement, au moment où l'on commence à apercevoir la coloration rouge du cuivre.

2. Par exemple :

Sulfate ferreux.....	125 grammes
Chlorure d'ammonium.....	100 —
Eau.....	1.000 —

*Remarque.* — Il est bon d'écarter notablement l'anode de la cathode afin d'assurer une bonne distribution du courant sur celle-ci. Lorsqu'on ne prend pas cette précaution, il arrive que le dépôt de fer ne se produise pas sur les régions profondes de la planche de cuivre. — Cependant, on doit s'efforcer d'autre part de donner à la cuve une forme telle que l'étendue de la surface libre du bain soit réduite au minimum. — Ces deux exigences sont dans une certaine mesure contradictoires ; mais il n'est pas impossible de faire disparaître la difficulté au moyen de dispositifs faciles à concevoir.

---

## CHAPITRE VII

### NICKEL

69. MINÉRAIS DE NICKEL. — Les plus importants d'entre eux sont :

La *garniérile* (silicate double, hydraté, de nickel et de magnésium, contenant généralement de l'oxyde de fer). (Nouvelle-Calédonie).

Le *kupfernickel* (arséniure de nickel).

La *disomose* (arséniosulfure de nickel).

La *pyrite magnétique nickelifère* ou *pyrrothine*.

La *chalcoppyrite nickelifère*.

70. PRODUITS DE LA MÉTALLURGIE CLASSIQUE DU NICKEL.

A. Si l'on part de la *garniérile* (riche), on peut obtenir assez simplement un nickel ne renfermant pas plus de 1 0/0 d'impuretés.

B. Si l'on part d'un minerai arsénié ou sulfuré (contenant ordinairement du fer, du cobalt et du cuivre), les opérations sont plus complexes. Assez souvent, on commence par préparer (généralement au convertisseur) des produits intermédiaires appelés *speiss* (métaux arséniés) ou *malles* (métaux sulfurés) dont on extrait finalement un nickel moins pur que dans le cas précédent.

## 71. EMPLOI DE L'ÉLECTRICITÉ DANS LA MÉTALLURGIE DU NICKEL.

A. *Méthodes électrothermiques*. — On a fait diverses tentatives de préparation du nickel au four électrique (agissant uniquement par effet Joule). Les méthodes proposées n'ont pas pris d'extension, mais il serait tout à fait prématuré d'affirmer que les recherches effectuées dans cette voie ne puissent avoir aucun avenir.

B. *Électrolyse ignée*. — Aucun essai industriel ne paraît avoir été tenté.

C. *Électrolyse aqueuse*. — Elle peut se proposer :

- 1° L'extraction directe du nickel de ses minerais ;
- 2° L'extraction du nickel contenu dans les speiss ou dans les mattes et plus spécialement la séparation du cuivre et du nickel.
- 3° L'affinage du nickel.

72. EXTRACTION DIRECTE DU NICKEL DES MINERAIS PAR VOIE ÉLECTROLYTIQUE HUMIDE. — Industrielle-ment, l'échec a été complet.

73. EXTRACTION DU NICKEL CONTENU DANS LES SPEISS OU DANS LES MATTES <sup>1</sup>. — Indiquons d'abord quelques procédés :

*Procédé André*. — Il utilisait les mattes, speiss, etc. comme anodes solubles avec un bain sulfurique.

1. Une matte contiendra par exemple :

Cuivre .....	43	0/0
Nickel .....	40	0/0
Soufre.....	14	0/0
Fer .....	0,3	0/0
Métaux précieux (Ag, Pl, Au) .....	traces	
Cobalt, arsenic et autres impuretés.....	solde.	

L'électrolyse était terminée à l'aide d'anodes de carboné. Les cathodes étaient en cuivre ou en charbon.

*Procédé Titus Ulke.* — Il employait les mattes (coulées en plaques) comme anodes solubles. L'électrolyte était d'abord obtenu en faisant dissoudre de la matte granulée dans de l'acide sulfurique étendu.

Le nickel, le cuivre et l'argent des anodes passaient en solution. On précipitait l'argent avec un peu d'acide chlorhydrique ; le chlorure d'argent se déposait dans les boues avec le platine et l'or. Les cathodes étaient d'abord en cuivre tant que le cuivre se déposait, puis ensuite en nickel pour recevoir le dépôt de nickel.

Les boues anodiques étaient soigneusement recueillies, tamisées (pour retenir les débris d'anodes, pouvant d'ailleurs rentrer en fabrication) ; puis traitées par de l'acide sulfurique chaud qui dissolvait la plupart des impuretés et l'argent. De la solution ainsi obtenue, on extrayait l'argent. La partie restée solide était traitée par l'eau régale, ce qui donnait un liquide d'où l'on pouvait séparer l'or et le platine.

*Variante.* — *Électrolyse d'une solution chlorurée.* — L'électrolyte s'obtient en traitant dans une tour et sous une pluie de saumure de la matte en grenaille par un courant de chlore. Il se forme du chlorure de nickel et du chlorure cuivrique.

La solution ainsi préparée est d'abord électrolysée jusqu'à ce que la plus grande partie du cuivre soit déposée sur la cathode. Le cuivre restant en solution est alors précipité chimiquement, puis on concentre l'électrolyte de façon à déposer une partie du chlo-

rure de sodium et finalement, on électrolyse la solution pour recueillir le nickel.

Les boues anodiques sont traitées comme précédemment.

**Conclusion.** — Le traitement électrolytique de speiss ou des mattes de nickel ne paraît pas avoir atteint le succès industriel<sup>1-2</sup>. On est généralement revenu aux traitements chimiques (qui donnent il est vrai un nickel un peu moins pur, mais l'inconvénient n'est pas bien grave). Citons comme exemple le procédé Orford qui est l'un des plus récents et qui a pour objet la séparation préalable du cuivre et du nickel :

La matte est fondue sous une couche de coke et de sulfate de sodium. Il se produit du sulfure de sodium  $\text{Na}_2\text{S}$  qui enlève les sulfures de cuivre et de fer ; mais le sulfure de nickel se rassemble dans les régions inférieures ; un concassage permettra de séparer celles-ci lorsque la masse aura été solidifiée par le refroidissement.

74. AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DU NICKEL. — L'opération présente les difficultés et les désavantages suivants :

a) Les anodes sont attaquées très irrégulièrement et ne tardent pas à se désagréger, les débris tombant au fond du bain. On peut admettre qu'il est nécessaire de refondre ces anodes quand leur poids est

1. En particulier, les procédés utilisant les speiss ou mattes comme anodes solubles ont échoué.

2. Mais il serait prématuré d'affirmer que ce succès soit impossible (sauf pour ce qui est de l'emploi des speiss ou mattes comme anodes solubles).

diminué de moitié environ. Or le nickel fond à la température relativement élevée de  $1.450^{\circ}$  ; l'opération sera donc onéreuse.

b) Il est assez difficile de déposer le nickel en couches épaisses. Si l'on ne prend pas certaines précautions, le nickel déposé s'exfolie en minces lamelles partiellement détachées de la masse principale et se recourbant dans le bain.

Nous verrons qu'il n'est pas impossible d'éviter ce phénomène.

c) Pour beaucoup des applications du nickel, une extrême pureté n'est pas nécessaire.

d) Le nickel brut renferme peu d'impuretés payantes.

Sa composition sera, par exemple :

Nickel .....	95,00 %
Soufre .....	3,00 %
Fer.....	0,70 %
Cuivre .....	0,50 %
Carbone .....	0,45 %
Silicium.....	0,25 %
Métaux précieux (Pt, Ag, Au).....	traces
Autres impuretés .....	solde.

Pour ces diverses raisons, l'affinage électrolytique du nickel est peu usité. Nous indiquerons cependant quelques procédés :

*Premier procédé (Orford).* — La solution est formée par un mélange d'un sel de nickel et d'un cyanure alcalin (ce qui donne un cyanure double).

*Deuxième procédé.* — On emploie comme électrolyte le chlorure de nickel (121 grammes de  $\text{NiCl}_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  par litre), légèrement acidifié (et ordinairement

additionné de chlorure de sodium ou d'ammonium).

*Troisième procédé.* — L'électrolyte est le sulfate de nickel (145 grammes de  $\text{SO}_4\text{Ni}$ ,  $7\text{H}_2\text{O}$  par litre), généralement additionné de chlorures.

**Conditions permettant d'éviter l'exfoliation du dépôt <sup>1</sup>.**

a) La solution doit contenir 30 grammes de nickel par litre ;

b) Le bain doit être agité ;

c) Il faut opérer à une température élevée ( $60^\circ$ - $80^\circ$ ) ;

d) La densité de courant doit être comprise entre 1 et 2 ampères par  $\text{dm}^2$  ;

e) Il ne doit pas se déposer en même temps que le nickel d'autres métaux comme le fer ou le cobalt.

Le nickel cathodique obtenu dans ces conditions est très homogène ; on peut le laminier sans qu'il soit nécessaire de le réchauffer préalablement.

Un nickel électrolytique titrera par exemple :

Nickel .....	99,80 %
Fer.....	0,09 %
Cuivre .....	0,09 %
Soufre .....	0,02 %

## NICKELAGE

75. BUTS DE L'OPÉRATION. — Le nickelage est presque toujours appliqué aux objets en fer <sup>2</sup>, mais quelquefois aussi aux pièces d'autres métaux, notam-

1. Ce phénomène résulterait de la formation d'un hydrure de nickel. (Johnson).

2. On peut nickeler non seulement le fer, l'acier et la fonte malléable mais aussi la fonte ordinaire.

ment de zinc, d'aluminium, d'étain, de plomb, de cuivre et de laiton.

Le nickelage a ordinairement deux buts principaux :

1<sup>o</sup> Il permet de donner aux objets un meilleur aspect ;

2<sup>o</sup> La couche de nickel protège (plus ou moins efficacement) le fer contre la formation de la rouille, l'aluminium contre l'air salin ou l'eau de mer, etc.

Comme but secondaire du nickelage, on peut citer le fait qu'il permet de souder plus solidement l'aluminium à lui-même par l'intermédiaire de l'étain.

76. PROCÉDÉS DE NICKELAGE. — On peut employer la pulvérisation, le nickelage au trempé et le nickelage électrolytique.

1<sup>o</sup> *Pulvérisation (Procédé Schoop)*. — (Voir n<sup>o</sup> 10, 1<sup>o</sup> B). — Le nickelage par pulvérisation n'est que très rarement employé.

2<sup>o</sup> *Nickelage au trempé*. — On donne par exemple la formule suivante :

Immerger les objets en fer, pendant une demi-heure environ, dans un mélange bouillant de chlorure de zinc, de sulfate de nickel et d'eau ; plonger les objets en cuivre pendant une ou deux minutes dans une solution bouillante de chlorure de nickel, de chlorure d'ammonium et de chlorure de sodium. — Le dépôt est facilité par le contact des objets à nickeler avec du zinc.

Le nickelage au trempé n'est presque jamais employé.

3<sup>o</sup> *Nickelage électrolytique*. — C'est de beaucoup le procédé le plus important.

## 77. NICKELAGE ÉLECTROLYTIQUE DU FER.

1<sup>o</sup> **Préparation des pièces.** — Pour que le dépôt de nickel soit adhérent et qu'il puisse devenir brillant, *il faut que le fer ait été très bien poli.*

La pièce doit être ensuite dégraissée avec le plus grand soin et décapée.

*Quelquefois*, les objets sont cuivrés <sup>1-2</sup> car le dépôt de nickel adhère mieux au cuivre qu'au fer. Mais ce cuivrage préalable du fer n'est pas indispensable et il n'est plus pratiqué que rarement.

**Remarque I.** — Rappelons que les objets doivent recevoir le dépôt électrolytique dès que leur préparation est terminée. Il faut bien se garder de les abandonner à l'action de l'air. — De même, il importe (tout particulièrement ici) de donner le courant à *l'instant même* où on les introduit dans la solution électrolysée afin que celle-ci ne puisse pas les attaquer.

**Remarque II.** — Lorsqu'on veut obtenir un nickelage très épais, on produit quelquefois sur la même pièce deux dépôts successifs de nickel, en ayant soin d'effectuer après le premier dépôt un avivage et un dégraissage. On arrive ainsi à éviter l'exfoliation (*levage*) du métal déposé. Le résultat final de l'opération est appelé *nickel double*.

1. Ce cuivrage doit être effectué *immédiatement* après les opérations précédentes.

2. De préférence par électrolyse en bain cyanuré, lequel exerce simultanément une action de dégraissage et une action de décapage.

En sortant du bain cyanuré, les objets sont lavés à grande eau.

## 2° Bains de nickelage.

*Bains Pfanhauser.*

A.	Sulfate ou chlorure de nickel . . . .	1 partie
	Sulfite acide de sodium . . . . .	1 —
	Eau . . . . .	20 parties
B.	Sulfate ou chlorure de nickel . . . .	1 partie
	Chlorure d'ammonium . . . . .	1 —
	Eau . . . . .	20 parties.
C.	Sulfate de nickel . . . . .	80 grammes
	Citrate de sodium . . . . .	35 —
	Eau . . . . .	1 litre.

*Formules diverses.*

D.	Sulfate de nickel . . . . .	75 grammes
	Chlorure d'ammonium . . . . .	30 —
	Eau . . . . . compléter à	1 litre.
E.	Sulfate double de nickel et d'am-	
	monium . . . . .	60 grammes
	Sulfate de nickel . . . . .	60 —
	Chlorure de sodium . . . . .	12 —
	Acide borique . . . . .	12 —
	Eau . . . . . compléter à	1 litre.

*Bain Pérille.*

F.	Sulfate double de nickel et d'am-	
	monium . . . . .	80 grammes
	Eau . . . . . compléter à	1 litre

*Autre formule.*

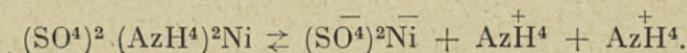
G.	Sulfate double de nickel et d'am-	
	monium . . . . .	60 grammes
	Sulfate de nickel . . . . .	90 —
	Eau . . . . . compléter à	1 litre

3<sup>o</sup> Remarques diverses.

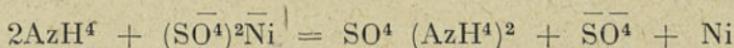
I. — Actuellement, les bains D, E, F, G sont très utilisés, surtout le bain Pérille et le dernier.

II. On explique les bons résultats obtenus avec le sulfate double <sup>1</sup> par le fait que le nickel serait libéré aux dépens d'un ion complexe.

L'ionisation serait de la forme :

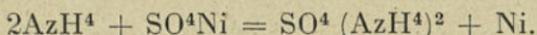


Dès que les ions  $\text{AzH}^4$  ont perdu leur charge électrique au contact de la cathode, ils décomposent les ions  $(\overline{\text{SO}}^4)^2 \overline{\text{Ni}}$  ambiants :



(le sulfate neutre d'ammonium ainsi engendré étant lui-même plus ou moins dissocié en ions.) Le nickel libéré se dépose sur la cathode à la place de l'ammonium.

On peut encore admettre que les ions déchargés  $\text{AzH}^4$  décomposent le sel double ou le sel simple :



Cette théorie est moins vraisemblable que celle qui a été exposée en premier lieu.

1. Avec le sulfate simple de nickel employé seul, le dépôt ne se produit que difficilement ; sa coloration est noirâtre ; il s'accompagne d'un important dégagement d'hydrogène.

III. — Les additions de chlorures ont pour but de faire disparaître la passivité des anodes de nickel par la présence des ions  $\overline{\text{Cl}}$ .

IV. — La blancheur du dépôt tend à disparaître lorsque le bain renferme des chlorures. Mais il est facile de remédier à cela par l'addition d'acide borique. D'une manière générale, ce corps donne une extrême blancheur au dépôt de nickel.

V. — L'acide sulfurique libre donne aussi de la blancheur au dépôt ; mais s'il y a beaucoup d'acide, le nickel tend à s'écailler.

C'est pourquoi on neutralise l'excès d'acide sulfurique par des sels organiques <sup>1</sup> tels que le citrate de sodium.

Les acides organiques peu ionisés qui sont alors engendrés rendent le dépôt blanc, mais sans tendance à l'exfoliation.

VI. — Le sulfate double de nickel et d'ammonium est peu soluble. Il est commode de le remplacer par un mélange de sulfate de nickel et de sulfate neutre d'ammonium <sup>2</sup>.

VII. — Il est bon que la solution reste *presque* neutre <sup>3-4</sup> (légèrement acide). Mais l'absence totale d'acidité donne un dépôt souillé d'oxyde de nickel.

VIII. — L'agitation du bain, une température

1. D'une manière générale, ces sels ont le sérieux inconvénient de favoriser le développement des moisissures dans les bains.

2. 71 grammes de sulfate de nickel et 33,5 de sulfate neutre d'ammonium remplacent approximativement 100 grammes de sulfate double de nickel et d'ammonium.

3. Comme nous allons le voir, la solution tend généralement à devenir acide par l'effet des phénomènes anodiques.

4. Cette condition est évidemment favorable au rendement de courant (n° 11), mais diminue la conductivité de la solution.

assez élevée et l'adoption d'une densité de courant comprise entre 0,3 ampère et 1 ampère par  $\text{dm}^2$  sont favorables à la qualité du dépôt.

IX. — Les sels de nickel commerciaux contiennent souvent des corps étrangers tels que le cobalt, le fer, le cuivre, l'arsenic, plus ou moins nuisibles au dépôt (Voir n° 74). Il convient donc de partir de sels suffisamment purs.

De même, l'eau peut contenir des impuretés défavorables (par exemple du fer). On recommande très fréquemment de constituer les bains avec de l'eau distillée.

Enfin, on prendra toutes précautions se rattachant au même ordre d'idées. — Par exemple, on aura soin que les fils suspendant les objets dans la solution ou amenant le courant soient en nickel. (Ces fils peuvent être en cuivre, mais alors ne doivent pas plonger dans le liquide.) — De même, les bains seront couverts de manière à n'être pas souillés par les poussières.

X. — Il n'est pas impossible de purifier les bains souillés en précipitant chimiquement les principales impuretés.

Enfin, lorsqu'un bain qui a longtemps servi doit être rejeté, on récupère souvent au préalable le nickel qu'il contient.

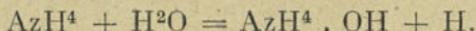
4° **Les anodes.** — Elles peuvent être insolubles (carbone graphitisé) ou solubles (nickel *pur*). Les anodes insolubles ont le grave inconvénient économique d'exiger une tension assez élevée pour l'électrolyse (tandis qu'avec les anodes solubles, la tension est *théoriquement* aussi voisine de zéro qu'on le veut).

Les anodes de nickel se dissolvent difficilement 1-2-3. On leur donne souvent la forme de plaques *perforées* (anodes Pérille), afin de faciliter et de régulariser l'attaque.

Il résulte de cette sorte de passivité des anodes de nickel que le bain tend à devenir rapidement acide. On remédie à cela par des additions d'hydrate ou de carbonate de nickel<sup>4</sup>. (Il est évident que cette tendance à l'acidité est encore bien plus marquée avec les anodes insolubles.)

On peut atténuer fortement la passivité des anodes solubles en diminuant la densité de courant anodique.

Il peut alors arriver que la solution devienne alcaline. Cela résultera par exemple de la décharge des cations  $\text{Na}^+$  ou des cations  $\text{AzH}^+$  :



Cette alcalinité a pour effet de troubler le bain par précipitation d'hydrate de nickel. On pourra remédier à cela par addition d'acide citrique (ou de préférence d'acide sulfurique en petites quantités).

Les anodes seront disposées tout autour de l'objet

1. Le nickel fondu est moins passif que le nickel laminé.
2. Cette passivité disparaîtrait si le milieu était très acide ; elle disparaît aussi en présence des ions  $\text{Cl}^-$ , comme il a été dit plus haut.
3. En certains points plus attaquables, il se forme des cavernes pleines d'une substance noire (que les ouvriers appellent « charbon ») et qui est en réalité constituée par plusieurs oxydes supérieurs du nickel.

Le phénomène est fortement accentué par la présence des ions  $\text{Cl}^-$ .

Une fois par semaine environ, les anodes seront brossées à grande eau.

4. Très souvent c'est de l'ammoniaque qu'on ajoute ; plus rarement on additionne le bain de soude caustique ou de carbonate de sodium.

à nickeler et pas trop près, surtout si cet objet présente des creux et des saillies (Voir n° 16, 4°) ; la surface des anodes doit être en rapport avec la surface cathodique. Toutes ces dispositions ont pour but de déterminer un champ électrique à peu près uniforme et par conséquent une densité de courant cathodique uniforme elle aussi.

5° **Nickelage au tonneau.** — Voir n° 16, 3°.

6° **Opérations subséquentes.**

a) Les pièces seront lavées à grande eau.

b) Elles seront séchées dans la sciure chaude ou de préférence à l'étuve (surtout si ces pièces présentent des creux profonds).

c) Enfin, on procède à l'avivage, avec des disques-chiffons garnis de chaux ou de colcothar.

Pour les petits objets on peut utiliser les tonneaux de polissage ; mais le nickelage au tonneau permet souvent la suppression de l'avivage.

7° **Évaluation de l'adhérence des dépôts de nickel.**

A. On se borne souvent à vérifier que le dépôt résiste bien lorsqu'il est vigoureusement frotté sur une arête avec un morceau de bois blanc raboté.

B. On peut obtenir une évaluation plus précise de l'adhérence en effectuant, sur des plaquettes nickelées servant d'éprouvettes, des essais d'emboutissage, de pliage et de brunissage (avec un brunissoir d'acier et lubrification par l'eau de savon). (Guillet et Gasnier.)

*Épaisseur des dépôts de nickel.* — Elle doit être de l'ordre de  $\frac{15}{1.000}$  de millimètre.

8° **Renickelage.** — On commence par enlever le nickelage ancien.

9° **Dénickelage.** — Il s'obtiendra en immergeant l'objet pendant quelques instants dans une solution contenant :

Acide sulfurique.....	740 grammes
Acide azotique .....	50 —
Azotate de potassium.....	5 —
Eau .....	50 —

Pratiquement, on plonge l'objet alternativement dans l'eau bouillante et dans la solution ci-dessus (pendant environ 30 secondes chaque fois) jusqu'à ce que tout le nickel ait été enlevé (Procédé Watt et Elmore).

On a encore proposé d'effectuer le dénickelage à l'aide d'une liqueur oxydante contenant (procédé Dronier) :

Bichromate de potassium .....	50 grammes
Acide sulfurique.....	100 —
Eau .....	1 litre

**Remarques I.** — *Il est possible de dénickeler électrolytiquement.*

**II.** — Dans certains cas, on peut remplacer le dénickelage chimique ou électrochimique par un dénickelage à la meule.

10° **Note sur le nickel noir.** — C'est un dépôt électrolytique vraisemblablement constitué par un mélange de nickel et de charbon.

*Bul de ce dépôt.* — Il sert à « patiner » en noir divers

objets tels que tôles de lanternes, articles de téléphonie, etc.

*Préparation des pièces.* — Elles sont préalablement nickelées.

*Composition des bains.* — On emploiera par exemple <sup>1</sup> :

Sulfate double de nickel et d'ammonium.....	60 grammes
Ammoniaque .....	50 —
Hyposulfite de sodium .....	50 —
Eau .....	1 litre.

*Anodes.* — Elles sont en charbon.

*Opérations subséquentes.* — Lorsque le nickel noir doit être brillant, on lui fait subir un avivage.

78. NICKELAGE ÉLECTROLYTIQUE DU ZINC. — Cette opération est difficile en raison de la grande tension électrolytique de dissolution du zinc.

Il est très recommandable de cuivrer (ou d'amalgamer) préalablement la surface de la pièce <sup>2</sup>. La moindre solution de continuité dans la couche de cuivre peut déterminer le passage d'une certaine quantité de zinc en solution. Le bain est alors perdu, car la présence du zinc donne un dépôt de nickel noir et strié.

a) *Cuivrage.* — Il peut être réalisé par voie électrolytique dans une solution cyanurée. On a proposé :

1. Ordinairement, on fait usage d'un vieux bain de nickelage qu'on étend d'eau et auquel on ajoute l'ammoniaque et l'hyposulfite.

2. Lorsqu'on ne prend pas cette précaution, il faut employer une haute densité de courant cathodique, surtout au commencement de l'opération.

Acétate de cuivre.....	1	gramme
Carbonate de sodium.....	1	—
Sulfite de sodium anhydre .....	1	—
Cyanure de potassium.....	1	—
Eau .....	50	—

Lorsque les conditions économiques le permettent, il est très recommandable de polir le zinc avant de le cuivrer.

b) *Amalgamation*. — Elle doit n'être que superficielle, sans quoi le zinc devient cassant.

Observons qu'indépendamment de ce fait, le cuivrage présente encore sur l'amalgamation plusieurs avantages suffisamment évidents.

79. NICKELAGE DU PLOMB. — Le plomb est quelquefois cuivré préalablement ; mais le plus souvent il est nickelé directement. On fait alors usage du bain E indiqué plus haut.

80. NICKELAGE DE L'ALUMINIUM. — La question a été étudiée récemment par MM. Guillet et Gasnier de qui nous exposons ci-dessous les travaux :

A. **Nickelage simple**. — La condition essentielle de la réussite de l'opération paraît être la présence sur la surface de l'aluminium de creux et de saillies auxquels le nickel viendra « s'agripper » <sup>1</sup>.

Cette préparation de la surface s'obtiendra dans les meilleures conditions par un décapage au jet de sable

1. Il ne se produit, avec les dépôts de nickel sur l'aluminium, ni combinaison métallique, ni solution solide et, d'autre part, il n'y a pas adhérence moléculaire parce que les bains utilisés détruisent le poli qu'on aurait pu donner à l'aluminium ou parce qu'il subsiste une légère couche d'alumine.

(méthode qui a en outre l'avantage de pouvoir être appliquée à un alliage quelconque d'aluminium, sans qu'il y ait lieu de tenir compte de sa composition comme pour le décapage chimique).

L'expérience montre que l'adhérence du dépôt de nickel augmente avec la pression de l'air employé au sablage. On obtient de très bons résultats avec une pression de 1<sup>kg</sup>,500 par centimètre carré.

Le sable employé doit être siliceux, très propre et dépourvu de matières organiques. Pour que le nickel déposé ait un bel aspect, il est bon d'opérer avec des grains de sable traversant un tamis à mailles de 0<sup>mm</sup>,2.

L'objet étant soigneusement lavé<sup>1</sup>, on procédera au nickelage dans les bains ordinairement utilisés.

### *Renseignements divers.*

I. — Si la pièce d'aluminium a été sablée sous faible pression<sup>2</sup>, le dépôt peut être poli par un simple avivage ; mais il est peu adhérent, ainsi qu'il a été dit ci-dessus.

Lorsque la pièce doit résister à des efforts violents, à des chocs ou à des frictions, le sablage sous haute pression s'impose. Mais alors, si l'on veut avoir un beau poli, il faut d'abord soumettre au polissage le dépôt obtenu, puis effectuer un second nickelage de faible épaisseur et enfin procéder à un avivage.

II. — Le sablage doit être précédé d'un nettoyage

1. Par brossage sous l'eau ; ce brossage doit être léger.

2. Minimum : 0<sup>kg</sup>,600 par centimètre carré.

à la brosse métallique (destiné à enlever l'oxyde <sup>1</sup>) et d'un dégraissage à l'essence.

Il convient encore de faire disparaître, par un gratage effectué *avant* le sablage, les piqûres, criques, etc., de manière à enlever l'oxyde incrusté et à bien mettre l'aluminium à nu.

III. — On aura soin de ne pas toucher à la main les objets sablés.

Le temps qui s'écoule entre le sablage et le nickelage ne paraît pas avoir d'influence sur le résultat final, à condition que les pièces sablées soient conservées dans l'air à peu près sec (et bien entendu sans émanation de produits chimiques).

Enfin, les pièces doivent être introduites dans le bain de nickelage sous le courant.

IV. — Tous les alliages d'aluminium qui n'attaquent pas la solution électrolytique peuvent être nickelés par le procédé qui vient d'être indiqué.

*Nickelage de l'aluminium en vue du soudage à l'étain.*  
— La soudure autogène de l'aluminium est possible, mais assez difficile à réaliser. D'autre part, le soudage de l'aluminium par métaux interposés donne des résultats généralement médiocres.

Mais le nickel peut être très bien soudé à lui-même avec les soudures à base d'étain. On pourra donc souder à l'étain, dans de bonnes conditions, l'aluminium préalablement nickelé.

**B. Obtention d'un dépôt capable de bien résister aux corrosions.** — Le nickel est poreux et ne protège

1. L'oxyde n'est enlevé que partiellement par le sablage ; celui-ci en enfonce assez profondément une partie dans le métal.

pas sérieusement contre la corrosion<sup>1</sup>. On ne peut guère songer à fermer ses pores par le polissage parce qu'il est dur avec un allongement proportionnel très faible.

Le cuivre peut au contraire jouer le rôle de protecteur. Mais il est difficile de cuivrer l'aluminium.

MM. Guillet et Gasnier ont obtenu le résultat cherché en effectuant successivement :

1° Un dépôt de nickel destiné à permettre le cuivrage ; 2° un dépôt de cuivre devant assurer la protection demandée ; 3° un second dépôt de nickel donnant à l'objet son aspect définitif et protégeant mécaniquement le dépôt de cuivre.

*Épaisseur de ces diverses couches.* — On peut adopter :

0<sup>mm</sup>,006 pour le 1<sup>er</sup> dépôt de nickel.

0, <sup>mm</sup>02 à 0<sup>mm</sup>,013, pour le dépôt de cuivre (suivant que ce dépôt doit être ou non poli. — La couche de cuivre doit être soumise au polissage, si l'on veut avoir finalement un dépôt de nickel poli).

0<sup>mm</sup>,006. pour la couche extérieure de nickel.

*Bain de cuivrage.* — On emploie la solution ordinaire de sulfate cuivrique additionnée d'acide sulfurique.

*Évaluation de la protection de l'aluminium contre les actions de corrosion.* — On peut admettre que cette protection est suffisante lorsque l'aluminium nickelé n'est pas attaqué pendant un séjour de 30 minutes dans une lessive bouillante de soude caustique à 150/0 de NaOH.

1. Un morceau d'acier recouvert d'une couche de nickel de 0<sup>mm</sup>,01 d'épaisseur est rouillé après une heure de séjour dans une solution froide de chlorure d'ammonium à 10 0/0.

## CHAPITRE VIII

### ÉTAIN

81. EXTRACTION DE L'ÉTAIN DU MINÉRAI PAR ÉLECTROLYSE. — On a proposé plusieurs méthodes mais elles paraissent être sans intérêt industriel.

82. RÉCUPÉRATION ÉLECTROLYTIQUE <sup>1</sup> DE L'ÉTAIN DES DÉCHETS DE FER-BLANC. — Il se perd chaque année, sous forme de déchets de fer-blanc (vieilles boîtes de conserve, etc.) une quantité d'étain considérable. D'autre part, ce métal est l'un des plus coûteux parmi ceux qui sont usuels. Sa récupération présente donc un grand intérêt économique.

**Procédés.** — Le fer-blanc sert d'anode et l'étain est déposé à la cathode. La difficulté principale réside dans le choix de l'électrolyte. On a proposé :

A. Les bains acides et en particulier l'acide sulfurique étendu (procédé Smith).

1. Le désétamage électrolytique est actuellement concurrencé de manière très sérieuse par le désétamage chimique. Le principe de celui-ci consiste à traiter le fer-blanc par le chlore sec sous une pression de 6,5 atmosphères (valeur initiale) dans des autoclaves réfrigérés. L'étain est alors séparé à l'état de chlorure stannique  $\text{SnCl}_4$  (liquide).

A l'heure actuelle, il est à peu près impossible de prévoir l'avenir relatif des méthodes de désétamage chimiques et électrochimiques.

Remarquons d'abord que dans les solutions acides, l'étain peut être à l'état stanneux et que par conséquent un ion-gramme ne porte alors que  $2 \times 96570$  coulombs, ce qui sera avantageux au point de vue de la consommation de courant <sup>1</sup>.

Mais, dans ces solutions, le fer se dissout aussi en grande quantité et il devient indispensable de régénérer ou de renouveler très fréquemment l'électrolyte.

B. Le chlorure stanneux (procédé Bergsoe <sup>2</sup>).

C. Le chlorure de sodium (à 12-15 0/0), additionné de 3-5 0/0 de stannate de sodium (procédé Borchers).

L'étain se dépose à l'état de boue métallique. Cette boue, lavée et desséchée, peut être amenée à l'état de masse compacte.

D. Le sulfostannate de sodium  $\text{SnS}^3\text{Na}^2$ .

Tous ces procédés ne paraissent pas avoir eu grand succès.

E. Le stannaté de sodium  $\text{SnO}^3\text{Na}^2$ .

C'est à l'heure actuelle l'électrolyte ordinairement employé.

**Détails du procédé au stannate de sodium.** — Les déchets de fer-blanc sont coupés en petits fragments par une machine spéciale. Ces fragments sont tassés <sup>3</sup> dans des paniers en fer <sup>4</sup> que l'on immerge dans une

1. Par comparaison avec les procédés où l'étain est tétravalent ; il faut alors  $4 \times 96.570$  coulombs pour libérer 1 ion-gramme de métal.

2. Dans ce procédé, le chlorure stanneux était engendré de façon continue par réaction du chlorure stannique sur l'étain des déchets.

3. Modérément, sans quoi les fers-blancs se collent et le désétamage se fait mal.

4. Ces paniers, de forme rectangulaire, sont constitués par des cadres en cornières sur lesquels on a tendu un treillage fin.

solution de soude caustique à 12 0/0. Cette solution est à la température de 80-90°.

L'alcali attaque l'étain et celui-ci se dissout à l'état de stannate de sodium. Les paniers de fer et par conséquent les déchets de fer-blanc servent d'anode. La solution se concentre progressivement en stannate, et il arrive un moment à partir duquel l'étain est libéré à la cathode (par réaction secondaire).

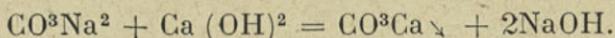
### *Renseignements complémentaires.*

I. — La tension d'électrolyse est environ 1,4 volt et la densité de courant cathodique 1 ampère par dm<sup>2</sup>.

II. — La dissolution de l'étain à l'anode s'effectue plus vite que le dépôt de ce métal à la cathode. Il résulte de là que la teneur du bain en soude caustique diminue très rapidement, ce qui détermine un amoindrissement de la conductibilité.

III. — De l'acide stannique peut se déposer au fond du bac. On aura soin de recueillir ce précipité afin de ne pas perdre l'étain qu'il contient.

IV. — Sous l'action de l'anhydride carbonique de l'air, la soude caustique se transforme peu à peu en carbonate de sodium. En traitant la liqueur par la chaux, on régénère l'alcali selon la réaction classique :



V. — Les graisses adhérentes aux déchets sont saponifiées par la soude caustique. A intervalles réguliers, on enlève les savons formés après les avoir fait déposer par refroidissement.

VI. — L'étain obtenu ainsi qu'il vient d'être dit<sup>1</sup> contient beaucoup d'impuretés, notamment du plomb, du fer et du cuivre. On peut le purifier.

a) En comprimant le dépôt métallique pulvérulent de façon à lui donner une certaine compacité et en lui faisant ensuite jouer le rôle d'anode soluble dans un deuxième électrolyseur où l'étain subira un affinage électrolytique. Le milieu est généralement chlorhydrique ou sulfurique (procédé Beatson). — Cette méthode n'est guère usitée.

b) Par les voies métallurgiques classiques. — C'est ce qui est fait le plus souvent. — Après purification l'étain renferme encore une certaine proportion de plomb (voisine de 1 0/0).

VII. — Après le désétamage, le fer porte encore au minimum 0,1 0/0 d'étain.

Rappelons à ce sujet que les aciéries ne peuvent utiliser que du fer très bien désétamé. — Il importe aussi qu'après l'opération le fer ait été parfaitement débarrassé de l'électrolyte entraîné, par un lavage dans l'eau courante.

### 83. AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DE L'ÉTAIN.

A. Voir ci-dessus le procédé Beatson.

B. Le procédé Brand emploie aussi comme électrolyte une solution de chlorure stanneux additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique.

L'affinage électrolytique de l'étain n'a pas pris d'extension.

1. Avant tout traitement ultérieur, cet étain sera lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage ne présente plus d'alcalinité.

84. PRÉPARATION ÉLECTROLYTIQUE DE L'ÉTAIN SPONGIEUX <sup>1</sup> EN VUE DE LA FABRICATION DE LA PÂTE D'ÉTAIN.

*Usage de la pâte d'étain.* — Elle sert à fabriquer les papiers dits « argentés » <sup>2</sup>.

*Obtention de l'étain spongieux.* — L'étain déposé électrolytiquement se présente ordinairement soit en boue métallique (étain pulvérulent), soit en masse cristallisée. On peut l'obtenir à l'état spongieux en faisant accompagner sa libération d'un dégagement d'hydrogène. L'étain ainsi déposé est, paraît-il, très apte à servir à la préparation de la pâte (?)

*Appareil employé.* — Les anodes sont en étain, la solution est formée par de l'acide chlorhydrique étendu, la cathode est un disque tournant, en cuivre, plongeant dans le bain par sa partie inférieure. De temps à autre, on interrompt le courant et l'on serre le disque tournant entre deux râcloirs constitués par des lames de laiton. L'étain spongieux tombe dans des gouttières disposées de part et d'autre ; il est ensuite passé au tamis.

Remarquons que si le métal n'était pas ainsi enlevé par râclage, il tomberait bientôt de lui-même au fond du bac, en raison de son adhérence très minime.

85. ÉTAMAGE. — L'étamage peut être réalisé par quatre procédés : au feu, par pulvérisation, au trempé, et électrolytique.

1. Cette préparation est souvent remplacée par la précipitation chimique de l'étain du chlorure stanneux, au moyen du zinc.

2. Rappelons que ces papiers à l'étain sont concurrencés par les papiers métallisés à l'aluminium.

*Étamage au feu.* — Il est effectué en plongeant l'objet dans de l'étain en fusion recouvert de suif.

Ce procédé, très économique, donne un beau dépôt brillant.

*Étamage par pulvérisation (Procédé Schoop).* — (Voir n° 10, 1° B). — Il n'est pas d'un usage courant.

*Étamage au trempé.* — Il est très employé pour les petits objets tels que les épingles. Le procédé consistera par exemple à immerger les pièces à étamer dans une solution bouillante contenant par litre 6 grammes d'un sel stanneux et 10 grammes de crème de tartre (tartrate acide de potassium).

Si les objets sont en fer, ils devront être en contact avec de la grenaille de zinc (ou avec une passoire en zinc).

On n'obtient ainsi qu'un dépôt très mince.

*Étamage électrolytique.* — Il est beaucoup plus coûteux que l'étamage ordinaire. De plus, il ne donne qu'un dépôt mat (mais très régulier et d'épaisseur bien constante)<sup>1</sup>. *Pour ces raisons, l'étamage électrolytique n'est que rarement utilisé*<sup>2</sup>.

Citons d'abord, à titre documentaire, l'un des procédés Fearn. Les opérations étaient les suivantes :

1° Cuivrer d'abord le fer à étamer.

2° Préparer :

a) Une dissolution de 3 kilogrammes de potasse caustique dans 20 litres d'eau.

1. L'étamage galvanique a encore l'avantage de s'appliquer sans difficulté aux objets comportant des soudures.

2. On ne le pratique guère que sur le cuivre ou le laiton. Les objets en fer et surtout en zinc doivent être préalablement étamés au trempé ou cuivrés.

b) Une dissolution de chlorure stanneux renfermant 20 grammes d'étain dans 1 litre d'eau.

c) 3 kilogrammes de cyanure de potassium.

d) Une dissolution de 3 kilogrammes de pyrophosphate de sodium dans 6 litres d'eau.

3° Mélanger les solutions *a* et *b*, puis ajouter le cyanure *C* et enfin la solution *d* (en agitant le mélange continuellement).

4° Électrolyser la liqueur ainsi obtenue en employant l'objet à étamer comme cathode.

*Nouveaux bains d'étamage :*

A.	Pyrophosphate de sodium cristallisé .....	65 grammes
	Chlorure stanneux cristallisé ....	22 —
	Eau .....	compléter à 1 litre.
B.	Soude caustique .....	45 grammes
	Chlorure stanneux cristallisé .....	28 —
	Eau .....	compléter à 1 litre.

Avec l'un ou l'autre de ces deux bains, la densité de courant cathodique sera :

0,25 ampère par décimètre carré si l'on opère à froid;

1 ampère par décimètre carré si la température approche de 100°.

L'anode soluble en étain se dissout mieux dans le bain B ; mais celui-ci a l'inconvénient de se carbonater assez rapidement.

*Remarque.* — On peut encore obtenir des dépôts homogènes d'étain en opérant en solution d'oxalate ou de pyrophosphate d'ammonium.

## CHAPITRE IX

### PLOMB <sup>1</sup>

86. EXTRACTION DU PLOMB DES MINÉRAIS PAR ÉLECTROLYSE. — Les méthodes qui ont été proposées n'ont pas eu de succès industriel.

87. AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DU PLOMB. — Cette opération présente au contraire un grand intérêt. En effet :

a) De même que les méthodes classiques (couplation, pattinsonnage, procédé Parkes <sup>2</sup>) employées pour traiter le plomb d'œuvre, l'affinage électrolytique du plomb réalise la séparation de l'argent.

Signalons cependant que la perte d'argent paraît être plus grande avec l'électrolyse qu'avec le procédé Parkes.

b) De plus, le traitement électrolytique permet une séparation pratiquement complète du bismuth.

Or ce métal a un prix relativement élevé et il peut

1. D'une manière générale, l'électrolyse des sels de plomb présente, comparativement à l'électrolyse des sels de la plupart des autres métaux, un gros avantage économique résultant de la valeur élevée du poids atomique du plomb (207,10). Ainsi, une même quantité d'électricité dépose environ 3,2 fois plus (poids) de plomb que de cuivre.

2. Il effectue la désargentation par le zinc.

être considéré ici comme étant, après l'argent, la principale impureté payante de l'opération. (Remarquons à ce sujet que souvent, le plomb d'œuvre contient aussi une toute petite quantité d'or que l'électrolyse permet de séparer.)

D'autre part, il peut être utile d'éliminer le bismuth qui sera par exemple nuisible dans la fabrication des couleurs de plomb.

**Choix de l'électrolyte.** — Ce fut la plus grosse difficulté que rencontrèrent les ingénieurs qui eurent à s'occuper de la question.

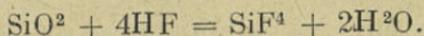
- a) Le sulfate de plomb est insoluble.
- b) Le chlorure de plomb est presque insoluble.
- c) L'azotate de plomb est soluble. Mais en milieu nitrique, le plomb se dépose à l'anode à l'état de peroxyde,  $PbO^2$ . (Voir n° 128, 1<sup>o</sup>, VI).

**Procédé Keith.** — L'électrolyte est constitué par une solution d'acétate de plomb.

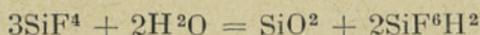
Ce procédé a échoué en raison du prix trop élevé de son application.

**Procédé Betts.** — *C'est celui qui est presque toujours employé à l'heure actuelle.* Le sel électrolysé est le fluosilicate de plomb.

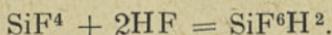
A. *Préparation de la solution.* — On sature par du quartz de l'acide fluorhydrique du commerce (lequel contient en moyenne 25 0/0 de HF), ce qui donne d'abord du fluorure de silicium :



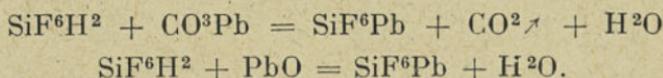
Celui-ci réagit sur l'eau :



et aussi sur l'acide fluorhydrique :



Comme on le voit, les deux dernières réactions ont engendré de l'acide fluosilicique. On ajoute alors du carbonate de plomb ou de l'oxyde de plomb, ce qui produit du fluosilicate de plomb :



La quantité de carbonate ou d'oxyde de plomb ajoutée est telle que la solution renferme environ 3,5 0/0 d'acide libre.

Enfin, on introduit dans l'électrolyte 0<sup>sr</sup>,12 environ de gélatine par litre. L'addition de ce colloïde donne un dépôt de plomb plus homogène et contribue à éviter la formation des excroissances.

B. *Électrolyseurs*. — Les cuves sont doublées intérieurement non pas avec du plomb mais avec du brai dur.

Les anodes sont constituées par le plomb à affiner, coulé en plaques. Leur épaisseur est voisine de 25 millimètres et l'on ne peut guère aller au-delà. En effet ici, il se forme assez peu de boues anodiques tombant au fond du bain. Le résidu demeure fixé sur l'électrode. A mesure que l'attaque se poursuit, l'épaisseur

de ce résidu augmente et il oppose une résistance croissante au passage du courant.

Il résulte du même fait que les anodes paraissent garder un volume constant. C'est pourquoi on prévoit un dispositif permettant de les soulever et de les peser rapidement afin de pouvoir évaluer l'avance plus ou moins grande de l'attaque d'après la diminution de poids qu'elles ont subie.

Les cathodes sont des lames de plomb électrolytique.

C. *Marche de l'opération.* — La tension d'électrolyse est ordinairement comprise entre 0,4 et 0,45 volts.

La densité de courant peut atteindre 1 ampère par décimètre carré.

La température du bain est voisine de 38°. (Il est impossible d'aller au-delà à cause du revêtement en brai.)

Le rendement de courant est environ 95 0/0.

En principe, l'argent, l'antimoine, le bismuth, le cuivre, l'arsenic ne sont pas attaqués<sup>1</sup>, puisqu'ils sont situés après le plomb dans la série des tensions. Cependant, ces corps pourront se dissoudre si la densité de courant anodique est trop élevée (Voir n° 4) ou s'ils se trouvent en trop grande quantité dans le plomb à affiner. (Rappelons à ce sujet que la densité de courant anodique qu'il convient d'adopter pour éviter la dissolution de telles impuretés doit être d'autant plus faible qu'elles existent en proportion plus forte dans l'anode.)

1. Le plomb peut contenir encore quelques autres impuretés se comportant de façon analogue, notamment de l'or, du soufre, du sélénium et du tellure.

Parmi les corps énumérés ci-dessus, c'est souvent l'antimoine qui domine. Il serait possible de l'éliminer de façon pratiquement complète en employant une très faible densité de courant. Mais on ne peut pas adopter pour cette densité une valeur trop minime qui obligerait à prolonger exagérément l'opération. C'est pourquoi on admet ordinairement que le résultat de l'affinage est suffisant quand le plomb obtenu ne contient pas plus de 0,01 0/0 d'antimoine<sup>1-2</sup>.

Les métaux situés avant le plomb dans la série des tensions, zinc, fer, nickel, étain, passeront à l'état d'ions ; mais ils ne se déposeront pas en raison des valeurs élevées de leurs potentiels de décharge (déjà supérieurs à celui du plomb si les concentrations étaient équivalentes et augmentés ici par le fait que les concentrations de ces impuretés sont très faibles). Pourtant, dès que la densité de courant cathodique s'élève un peu, il devient très difficile d'empêcher l'étain de se déposer en même temps que le plomb (Voir n° 5).

Le bain se charge rapidement d'impuretés gênantes, notamment d'antimoine et d'étain. On le régénère ou on le change toutes les 36 heures environ.

Les anodes sont renouvelées tous les quatre jours.

D. *Produits obtenus*. — Le plomb traité contient par exemple :

Plomb .....	97,850 %
Or .....	0,005 %
Argent.....	0,300 %

1. Mais on peut aller beaucoup plus loin, par exemple jusqu'à 0,001 0/0 d'antimoine.

2. Lorsque la teneur en antimoine s'élève dans le dépôt, celui-ci prend une texture cristalline et devient rugueux.

Antimoine .....	1,000	%
Bismuth .....	0,300	%
Cuivre .....	0,400	%
Arsenic.....	0,100	%
Autres impuretés .....	0,045	%

Après affinage, on aura :

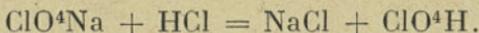
Plomb .....	99,990	%
Or .....	0,000	%
Argent.....	0,001	%
Antimoine.....	0,005	%
Bismuth .....	0,002	%
Cuivre .....	0,001	%
Arsenic.....	traces	
Étain.....	traces.	

*Renseignements divers.* — I. — Le plomb déposé est ensuite soumis à la fusion <sup>1</sup>.

II. — Le résidu adhérent aux anodes est enlevé au moyen de brosses métalliques, puis traité chimiquement pour l'obtention des impuretés payantes.

**Procédé Mathers.** — Dans ce procédé, on remplace le fluosilicate de plomb par le perchlorate de plomb.

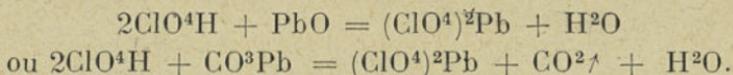
Pour préparer ce corps, on traite du perchlorate de sodium obtenu par voie électrochimique <sup>2</sup> par de l'acide chlorhydrique, ce qui engendre de l'acide perchlorique :



On fait réagir cet acide perchlorique sur de l'oxyde ou sur du carbonate de plomb, ce qui donne :

1. Dans cette opération, on peut encore éliminer une petite quantité d'antimoine.

2. Voir l'*Électrochimie et l'Électrométallurgie*.



On peut éliminer facilement le chlorure de sodium formé dans la première réaction en utilisant le fait qu'il est peu soluble si l'acide chlorhydrique est en excès.

On pourra se débarrasser de ce dernier par chauffage.

Les partisans de l'emploi de la solution de perchlorate de plomb lui attribuent les avantages suivants :

a) Conductivité plus grande que celle de la solution de fluosilicate de plomb.

b) La quantité de plomb restant dans le résidu anodique serait plus petite qu'avec la solution de Betts.

c) Enfin, la densité de courant pourrait être plus élevée que dans le procédé décrit précédemment et le dépôt resterait pourtant très homogène. (La densité adoptée ici serait 2,3 ampères par décimètre carré, le bain contenant environ 1 pour 1.000 de gélatine.)

88. DÉPÔTS ÉLECTROLYTIQUES DE PLOMB SUR LES OBJETS MÉTALLIQUES. — Ils peuvent être obtenus facilement, mais cette opération ne présente aucun intérêt industriel.

Indiquons à titre documentaire qu'en dehors des bains d'acétate, de fluosilicate ou de perchlorate de plomb, on emploie assez souvent une solution de protoxyde de plomb dans la soude ou la potasse caustique. Dans ce cas, le plomb se dépose à l'anode à

l'état de  $\text{PbO}^2$ . Les interférences lumineuses produites par la mince couche déposée donnent alors des phénomènes d'anneaux colorés ou irisés, parfois utilisés dans un but d'ornementation.

---

## CHAPITRE X

### CUIVRE

89. MINÉRAIS DE CUIVRE. — Les principaux d'entre eux sont :

La *pyrite cuivreuse* ou *chalcopyrite* (sulfure double,  $\text{Cu}^2\text{S}$ ,  $\text{Fe}^2\text{S}^3$ , généralement mélangé de pyrite de fer  $\text{FeS}^2$ ).

Le *cuivre panaché* ( $2\text{Cu}^2\text{S}$ ,  $\text{FeS}^2$ ).

La *chalkosine* (sulfure cuivreux,  $\text{Cu}^2\text{S}$ ).

Le *cuivre gris* (sulfure double de cuivre et d'antimoine).

La *bourbonite* (sulfure de cuivre, d'antimoine et de plomb, renfermant très fréquemment de l'argent).

La *cuprite* (sous-oxyde  $\text{Cu}^2\text{O}$ ).

L'*azurite*,  $2\text{CO}^3\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})^2$ .

La *malachite*,  $\text{CO}^3\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})^2$ .

Enfin, le cuivre se trouve parfois à l'état natif.

90. MÉTALLURGIE CLASSIQUE DU CUIVRE. — L'oxyde ou le carbonate seront réduits par le charbon ; mais le traitement des minerais sulfurés est plus complexe. Nous prendrons comme exemple le cas ordinaire des minerais contenant à la fois des sulfures de cuivre et de fer.

1° A. — On soumet d'abord ces minerais à un grill-

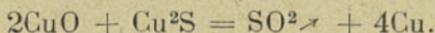
lage modéré. L'arsenic et l'antimoine s'éliminent (en formant des oxydes volatils) ainsi qu'une partie du soufre qui passe à l'état d'anhydride sulfureux. En même temps, il se produit de l'oxyde de cuivre.

B. Le mélange est alors fondu. L'oxyde de cuivre réagit sur le sulfure de fer, ce qui engendre du sulfure de cuivre et de l'oxyde de fer. Celui-ci se combine à la silice (gangue des minerais) pour donner un silicate fusible qui s'élimine en scorie.

L'opération A a donc fait disparaître une certaine quantité de soufre et l'opération B, une certaine quantité de fer. Le produit final de ces deux opérations consécutives <sup>1</sup> est appelé *matte* <sup>2</sup> *bronze*. Il contient environ  $\frac{1}{3}$  de cuivre.

2° On effectue un nouveau grillage et une nouvelle fusion (avec de l'oxyde ou du carbonate de cuivre, afin d'accélérer l'élimination du soufre et celle du fer). On obtient alors une *matte blanche* (contenant environ  $\frac{3}{4}$  de cuivre. — Le reste est essentiellement constitué par du soufre, avec diverses impuretés).

3° Finalement, la matte blanche est grillée presque à sa température de fusion, d'où une nouvelle élimination de soufre à l'état de gaz sulfureux et formation d'une grande quantité d'oxyde de cuivre. On fond alors la masse ; l'oxyde de cuivre réagit sur le sulfure restant et donne du cuivre métallique :



1. On les effectue souvent au four à réverbère (procédé gallois).

2. D'une manière générale, une *matte* est un mélange fusible de sulfures.

Le métal ainsi obtenu est appelé *cuivre noir*. Il titre plus de 95 0/0.

**Remarque importante.** — Actuellement, on remplace presque toujours les opérations 2<sup>o</sup> et 3<sup>o</sup> par un traitement de la matte bronze au convertisseur<sup>1</sup> (procédé *Manhès*). L'air soufflé assure l'oxydation du soufre et du fer. On ajoute la quantité de silice (sable) nécessaire pour scorifier cet oxyde de fer à l'état de silicate (fusible et léger et par conséquent facilement éliminable par coulée).

Le convertisseur peut comporter une poche latérale dans laquelle il sera possible, par inclinaison de l'appareil, de faire passer les métaux lourds (or, argent, plomb, etc.) qui se rassemblent au fond du bain. L'alliage obtenu dans cette poche est appelé *bottom*. On fait écouler le cuivre en inclinant l'appareil en sens inverse. — Un convertisseur ainsi construit prend le nom de *sélecteur*.

Le cuivre brut préparé par ces procédés peut titrer jusqu'à 99,5 0/0.

**Remarque II.** — On peut aussi séparer l'argent du cuivre brut argentifère en fondant celui-ci avec du plomb, en refroidissant brusquement la masse de façon à obtenir un alliage intime et en réchauffant enfin très lentement cet alliage. Il se produit une liquation ; le plomb s'écoule en entraînant la totalité de l'argent et il reste du cuivre pauvre.

1. La matte est fondue au four à cuve avant d'être introduite dans l'appareil.

**Affinage du cuivre.** — On le soumet d'abord à l'action d'un courant d'air, pour achever d'éliminer le soufre et d'oxyder le fer. Celui-ci passe à l'état de silicate (le garnissage est acide). Puis, après enlèvement de la scorie, le cuivre est désoxydé soit par du charbon et du bois vert (lequel donne des hydrocarbures très réducteurs), soit par l'aluminium, le magnésium, le silicium ou le phosphore.

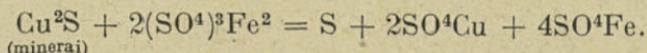
91. MÉTALLURGIE ÉLECTROTHERMIQUE DU CUIVRE. Il semble qu'elle puisse avoir un avenir intéressant pour ce qui concerne l'obtention du cuivre brut à partir du minerai. Par contre, elle n'offre aucun intérêt pour l'affinage du cuivre brut.

92. MÉTALLURGIE ÉLECTROLYTIQUE DU CUIVRE PAR VOIE SÈCHE. — Aucune tentative industrielle ne paraît avoir été faite.

## MÉTALLURGIE ÉLECTROLYTIQUE DU CUIVRE PAR VOIE HUMIDE

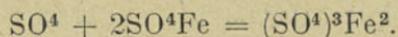
### SECTION I. — EXTRACTION DIRECTE DU CUIVRE DES MINERAIS

93. PROCÉDÉ SIEMENS ET HALSKE. — Le minerai était d'abord pulvérisé dans un broyeur, puis attaqué par une solution sulfurique de sulfate ferrique. On avait par exemple la réaction :



(Cette opération s'effectuait dans un récipient muni d'agitateurs et chauffé par un courant de vapeur circulant dans un tube de plomb.)

La liqueur ainsi obtenue était filtrée, puis amenée dans un électrolyseur à diaphragme <sup>1</sup> (dont les cathodes étaient en cuivre et les anodes en charbon ou en plomb). Le cuivre allait se déposer sur les cathodes. En même temps, il y avait migration des ions  $\overline{\text{SO}}^4$  vers l'anode ; en se déchargeant, ces ions  $\overline{\text{SO}}^4$  peroxydaient le sulfate ferreux :



La solution utilisée pour dissoudre le minerai était donc peu à peu régénérée.

Après avoir traversé un nombre d'électrolyseurs assez grand pour que tout le cuivre soit déposé (en principe), la liqueur suffisamment peroxydée était renvoyée à la cuve de dissolution du minerai. Cette liqueur était employée jusqu'à ce que sa teneur en impuretés fut devenue trop considérable.

On remarquera qu'en s'oxydant aux anodes, le sulfate ferreux jouait le rôle de dépolarisant, ce qui permettait de diminuer la tension d'électrolyse et par conséquent aussi la consommation d'énergie.

1. Ce diaphragme avait pour but d'atténuer la diffusion vers la cathode du sulfate ferrique engendré à l'anode. (Voir ci-dessus l'inconvénient *d* du procédé Siemens et Halske).

## Inconvénients de ce procédé.

a) Tout le cuivre du minerai ne passait pas en solution.

b) Tout le cuivre de la solution n'était pas déposé.

c) Le cuivre obtenu était impur et contenait notamment une certaine quantité de fer.

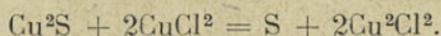
d) Le sulfate ferrique engendré à l'anode allait, malgré le diaphragme, dissoudre une partie du cuivre déposé à la cathode :



e) Le diaphragme occasionnait une perte d'énergie.

**Remarque.** — Le principe du procédé Siemens et Halske a été repris avec certains perfectionnements (procédé Perreux-Lloyd) ; mais le succès industriel ne paraît pas avoir été atteint.

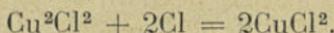
94. PROCÉDÉ HÖPFNER. — Le minerai broyé est traité par le chlorure cuivrique ce qui, en principe, fait passer tout le cuivre à l'état de chlorure cuivreux :



Ce chlorure cuivreux, en solution dans une liqueur chlorurée <sup>1</sup>, était amené dans des électrolyseurs à diaphragme (dont les cathodes étaient en cuivre et les anodes en charbon). Le cuivre se déposait sur les ca-

1. Chlorure de sodium, de calcium ou acide chlorhydrique.

thodes. En même temps, les ions  $\overline{\text{Cl}}$  allaient se déposer à l'anode ; mais le chlore libéré se combinait immédiatement au chlorure cuivreux pour régénérer le chlorure cuivrique :



Ce chlorure cuivrique était utilisé pour dissoudre une nouvelle quantité de minerai, et l'on continuait ainsi jusqu'à ce que la liqueur eût une teneur en impuretés trop considérable et dût être rejetée.

On remarquera qu'en se perchlorurant aux anodes, le chlorure cuivreux jouait le rôle de dépolarisant, ce qui permettait de diminuer la tension d'électrolyse.

Le diaphragme avait pour but d'atténuer la diffusion vers la cathode du chlorure cuivrique engendré à l'anode et capable de dissoudre le cuivre déposé.

On voit que ce procédé présente une analogie étroite avec celui de Siemens et Halske. Il avait d'ailleurs les mêmes inconvénients (*a, b, c, d, e*). Pour ce qui est de *c*, il est évident que le cuivre obtenu contenait moins de fer.

**Remarque.** — Le procédé Höpfner avait sur le précédent l'important avantage d'électrolyser une solution cuivreuse et non plus cuivrique. L'équivalent électrochimique du cuivre <sup>1</sup> était donc double.

95. PROCÉDÉ LASZCZYNSKI ET STOGER. — Dans ce

1.  $\frac{1}{96.570} \times \frac{63.57}{1}$  avec les ions cuivreux et  $\frac{1}{96.570} \times \frac{63.57}{2}$  avec les ions cuivriques.

procédé, *on traite des minerais* tels que la cuprite, l'azurite, la malachite, la chalc osine *qui, en principe, ne renferment pas de fer.*

Les minerais sulfurés sont d'abord soumis à un grillage prolongé dans des conditions perfectionnées (minerai pulvérisé et aggloméré en plaquettes au moyen de 5 0/0 d'argile). Après ce grillage, le soufre est presque totalement éliminé et il ne reste guère que de l'oxyde de cuivre (avec la gangue).

Le produit ainsi obtenu est épuisé méthodiquement par une solution d'acide sulfurique circulant en sens inverse. La liqueur chargée de cuivre est, après passage au filtre-presse, envoyée aux électrolyseurs.

Ceux-ci comportent des diaphragmes constitués par des sacs de flanelle enveloppant les anodes (en plomb). Ces diaphragmes ont pour rôle principal d'empêcher la solution anodique de s'enrichir en sel ferrique. (Le fer pouvant se trouver dans la solution migre vers les cathodes, mais il atteindrait cependant la région anodique s'il n'y avait aucun obstacle à la diffusion.)

La liqueur appauvrie en cuivre et enrichie en acide par l'électrolyse est utilisée pour épuiser une nouvelle quantité de minerai.

On voit que le procédé qui nous occupe se différencie essentiellement du procédé Siemens et Halske par un meilleur grillage du minerai, assurant une désulfuration presque complète, et par la substitution de l'acide sulfurique au sulfate ferrique comme dissolvant. Mais le gros avantage est en somme la pauvreté de la solution en sel ferrique. — Les inconvénients *a, c* et *d* indiqués à propos de la méthode de Siemens et Halske sont ici très atténués.

Le procédé Laszcynski et Stoger, appliqué à des minerais convenablement choisis, a réussi industriellement en Sibérie et en Pologne.

96. PROCÉDÉ<sup>1</sup> DE LA NEW-CORNELIA COPPER C<sup>o</sup>. — Cette société traite des minerais pauvres, oxydés et carbonatés. Ces minerais subissent les opérations suivantes :

1<sup>o</sup> Broyage (en grains dont le diamètre est 6 à 7 millimètres environ).

2<sup>o</sup> Lixiviation. — L'épuisement du minerai est effectué par l'acide sulfurique. Chaque cuve de lixiviation a une capacité de 5.000 tonnes. L'opération dure huit jours et le minerai est soumis à un second broyage pendant le lessivage.

3<sup>o</sup> Traitement de la liqueur par l'anhydride sulfureux afin de réduire le sulfate ferrique.

4<sup>o</sup> Électrolyse de la solution (avec des anodes insolubles). — On recueille ainsi 74 0/0 du cuivre. — La solution appauvrie en cuivre et enrichie en acide est utilisée de nouveau pour la lixiviation.

5<sup>o</sup> Élimination d'une partie de la liqueur neutre, afin d'éviter que les sulfates de métaux étrangers n'atteignent une concentration trop élevée. — Le cuivre en solution dans cette partie éliminée est alors précipité sur des lames de fer sous forme de cuivre de ciment. On dissout ensuite partiellement ce cuivre de ciment par les solutions acides venant des électrolyseurs.

La New-Cornelia Copper C<sup>o</sup> produit annuellement 20.000 tonnes de cuivre par ce procédé.

1. — Renseignements empruntés à M. Altma yer.

97. CONCLUSION. — Le succès industriel de l'extraction directe du cuivre du minerai par électrolyse aqueuse est maintenant acquis, mais la réussite de l'entreprise est étroitement subordonnée à un choix judicieux du minerai à traiter. La méthode est recommandable dans le cas de minerais pauvres en cuivre (donc peu coûteux) et surtout pauvres en fer.

#### SECTION II. — ESSAIS D'EXTRACTION DU CUIVRE CONTENU DANS LES MATTES

98. Le principe de cette opération consistait à faire fonctionner les mattes comme anodes solubles.

Ainsi dans le procédé *Marchese* (usine de Casarza) les mattes (renfermant environ 35 0/0 de cuivre, 38 0/0 de fer et 25 0/0 de soufre) étaient coulées dans des moules en fonte verticaux, contenant chacun une bande de cuivre qui restait fixée dans la plaque <sup>1</sup> et servait à établir les connexions. L'électrolyte était une solution acide de sulfate cuivrique. Les cathodes étaient des lames <sup>2</sup> de cuivre affiné.

La solution traversait une succession d'électrolyseurs disposés en cascade, s'appauvissait en sel cuivrique <sup>3</sup> et repassait finalement dans un bassin de lixiviation contenant des minerais grillés où elle se rechargeait d'une nouvelle quantité de sulfate de cuivre. Au bout d'un certain temps, l'électrolyte

1. Ces plaques anodiques mesuraient 80 centimètres × 80 centimètres × 3 centimètres.

2. Épaisseur : 3 millimètres.

3. Il se dissout ici moins de cuivre aux anodes qu'il ne s'en dépose sur les cathodes.

devenait trop riche en sulfate de fer ; c'est pourquoi on soustrayait périodiquement une partie de la liqueur au traitement électrolytique. Le sulfate de fer contenu dans la partie enlevée était ensuite recueilli par cristallisation.

Le procédé Marchese présentait les inconvénients suivants :

a) Les mattes sont peu conductrices. Leur conductivité décroît encore pendant l'électrolyse par l'effet de la mise en liberté de soufre et de la perte de métal.

b) Les mattes sont fragiles. — En se dissolvant, elles se désagrègent et tombent en morceaux dans les bains.

c) La dissolution anodique des mattes est relativement difficile. Il résulte de là que la solution s'appauvrit en cuivre <sup>1</sup>.

d) La solution s'enrichit rapidement en fer.

**Conclusion.** — Les inconvénients indiqués ci-dessus ne tiennent aucunement aux dispositions particulières du procédé Marchese. Ils sont généraux et se retrouveraient dans tous les procédés qui voudraient utiliser le même principe.

*L'emploi industriel des mattes comme anodes solubles paraît définitivement impraticable.*

### SECTION III. — AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DU CUIVRE

99. THÉORIE DE L'OPÉRATION. — Le cuivre à affiner est utilisé comme anode soluble<sup>2</sup>. La cathode sera

1. Cette sorte de passivité anodique élevait évidemment la tension d'électrolyse. Mais celle-ci était abaissée par l'effet de la dissolution anodique du fer.

2. Indiquons à titre documentaire que dans le procédé Thofehn, les

constituée par le cuivre pur. L'électrolyte est une solution de sulfate cuivrique additionnée d'acide sulfurique.

Le cuivre soumis à l'affinage contiendra *par exemple* :

Cuivre .....	99,130 %
Oxygène .....	0,300 %
Arsenic.....	0,250 %
Antimoine .....	0,150 %
Argent.....	0,050 %
Fer.....	0,040 %
Plomb .....	0,035 %
Bismuth .....	0,020 %
Nickel .....	0,008 %
Zinc .....	< 0,001 %
Cobalt .....	< 0,001 %
Étain.....	< 0,001 %
Or .....	0,0004 %
Platine .....	traces
Palladium.....	traces
Soufre	} ..... solde.
Sélénium	
Tellure	
Silicium	

Signalons que l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure existent surtout ici sous la forme des combinaisons :

$\text{Cu}^2\text{O}$ .....	sous-oxyde de cuivre (oxydure).
$\text{Cu}^2\text{S}$ .....	sous-sulfure de cuivre.
$\text{Cu}^2\text{Se}$ .....	sous-séléniure de cuivre.
$\text{Cu}^2\text{Te}$ .....	sous-tellurure de cuivre.

**Phénomènes anodiques.** — 1° Les éléments dont la tension électrolytique de dissolution est suffisamment

anodes étaient constitués par du cuivre impur *oxydé*; cette disposition avait pour but de faciliter la dissolution anodique.

grande et par conséquent qui occupent un rang suffisamment élevé dans la série des tensions :

Zinc, fer, cobalt, nickel, étain, plomb, arsenic, cuivre, bismuth, antimoine, sont attaqués et passent à l'état d'ions si les composés qu'ils engendrent sont solubles.

C'est ce qui a lieu en principe pour tous les corps ci-dessus, sauf pour le plomb dont le sulfate est insoluble. On observera cependant que l'étain, le bismuth et l'antimoine peuvent précipiter à l'état de sulfates basiques.

L'arsenic se dissout à l'état de sulfate ; mais celui-ci, très fortement hydrolysable, produit au contact de l'eau de l'acide sulfurique et de l'acide arsénieux (lequel peut s'oxyder en donnant de l'acide arsénique). Remarquons encore que le fer se dissout à l'état ferreux, à moins que la densité de courant anodique ne devienne trop élevée ; il se produirait alors du sulfate ferrique.

2° Les métaux dont la tension électrolytique de dissolution est trop faible restent inattaqués et tombent dans les boues anodiques. C'est ce qui a lieu pour l'argent, le palladium, le platine et l'or.

Les métalloïdes : soufre, sélénium et tellure se rassemblent également dans les boues anodiques, principalement <sup>1</sup> à l'état de  $\text{Cu}^2\text{S}$ ,  $\text{Cu}^2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}^2\text{Te}$ . Il en est de même de l'oxydure  $\text{Cu}^2\text{O}$  dont une partie se dissout cependant à l'état de sulfate. Enfin, le silicium tombe aussi dans les boues à l'état de  $\text{SiO}^2$ .

*Remarque.* — Ces phénomènes anodiques peuvent

1.  $\text{Cu}^2\text{S}$  peut être décomposé avec mise en liberté de soufre.

être appréciablement modifiés si la densité de courant devient excessive <sup>1</sup>. Alors, l'argent et même le palladium, le platine et l'or passeront partiellement en solution. Cela se produit facilement pour l'argent.

**Phénomènes cathodiques.** — Classons tous les éléments présents dans la solution à l'état de cations par ordre de potentiels de décharge décroissants. Nous aurons :

Le zinc ;  
Le fer ;  
Le cobalt ;  
Le nickel ;  
L'étain ;  
Le bismuth <sup>2</sup> ;  
L'antimoine <sup>2</sup> ;  
L'arsenic <sup>2</sup> ;  
Le cuivre <sup>2</sup>.

On voit que c'est le cuivre qui a le plus petit potentiel de décharge. Il sera donc seul à se déposer sur la cathode, tout au moins en principe.

1. Si la densité de courant devenait au contraire très faible, le métal situé le premier dans la série des tensions devrait en principe se dissoudre seul (voir n° 4). Mais ici, ce phénomène ne peut pas avoir lieu, car le cuivre est beaucoup trop abondant dans l'anode pour échapper à la dissolution.

2. On peut être surpris de constater que ces quatre derniers éléments ne sont pas classés dans l'ordre indiqué par la série des tensions. Cela résulte de ce que, dans la solution qui nous occupe, les concentrations du bismuth, de l'antimoine et de l'arsenic sont très faibles, ce qui a pour effet, conformément à la théorie générale (n° 5), d'élever leurs potentiels de décharge relativement à celui du cuivre. Remarquons en passant que les potentiels électrolytiques et de décharge du bismuth, de l'antimoine et de l'arsenic sont encore mal connus, ce qui peut contribuer à expliquer le fait que nous venons de constater.

### Remarques diverses.

I. — Si la solution contient des ions  $\text{Ag}^+$  et si la concentration de ceux-ci n'est pas trop faible, ils pourront se décharger à la cathode en même temps que les ions  $\text{Cu}^{++}$ . Ce phénomène n'est pas rare.

II. — Si la densité de courant cathodique devient trop considérable, la diffusion ne suffit plus à compenser l'appauvrissement faradique localisé au voisinage de la cathode et les ions  $\text{Cu}^{++}$  peuvent faire défaut auprès de celle-ci. Dans ces conditions, le potentiel de décharge de ces ions s'élève et ce sont les corps dont le potentiel de décharge était immédiatement supérieur, As, Sb, Bi, qui sont libérés. *La densité de courant cathodique doit être d'autant plus faible que la proportion d'impuretés et notamment d'arsenic, d'antimoine et de bismuth est plus considérable.*

III. — Pour cette raison, on ne soumet à l'affinage électrolytique que des cuivres titrant au moins 97 0/0 et contenant au plus 1 0/0 d'arsenic.

On tend d'ailleurs actuellement à resserrer encore ces limites. Ainsi, aux États-Unis, on s'arrange<sup>1</sup> maintenant pour ne traiter que des anodes renfermant plus de 99 0/0 de cuivre et moins de 0,4 0/0 d'arsenic<sup>2, 3</sup>.

1. Si l'on doit affiner du cuivre très impur, on pourra le mélanger à du cuivre plus pur avant de le couler en anodes.

2. Les cuivres bruts obtenus au convertisseur renferment toujours bien moins d'arsenic et d'antimoine que les cuivres bruts obtenus par les autres procédés.

3. Signalons que certains affineurs prétendent que la présence d'un

IV. — Il importe évidemment, d'après la Remarque II ci-dessus, de maintenir constante la concentration des ions  $\text{Cu}^{++}$  autour de la cathode, de manière à combattre l'effet de la localisation de la perte faradique. Ce but sera atteint par une agitation <sup>1</sup> ou circulation convenable du liquide. Le chauffage de celui-ci, en augmentant les vitesses de diffusion, concourt évidemment au même résultat. La température d'électrolyse est ordinairement comprise entre 45° et 60°.

V. — Il est évident que la concentration dans la solution des cations dont le potentiel de décharge est supérieur à celui du cuivre augmente d'une façon continue, puisque ces cations sont engendrés à l'anode sans être déposés à la cathode. Les potentiels de décharge de ces corps s'abaissent donc progressivement, conformément à la théorie générale (n° 5). Aussi on s'efforce de précipiter les impuretés les plus gênantes pour qu'elles ne finissent pas par être libérées dans le dépôt cathodique. Un résultat appréciable peut être obtenu par une insufflation d'air dans la solution <sup>2</sup>. L'arsenic s'oxyde et donne par exemple de l'arséniat de fer, insoluble. De même une légère <sup>3</sup> addition d'acide chlorhydrique ou de chlorure de sodium précipite de l'antimoine à l'état de chlorure basique.

peu d'étain dans le cuivre brut est favorable à l'opération, à cause d'une action réductrice du sel stanneux ramenant le sel arsénique à l'état de composé arsénieux (?).

1. L'agitation peut être produite au moyen de l'insufflation d'air dont il est parlé à la remarque V ci-dessus.

2. Mais cette insufflation d'air favorise la redissolution du cuivre déposé à la cathode, d'où une diminution du rendement.

3. Quelques millièmes pour cent.

VI. — Enfin lorsque la teneur en impuretés atteint une valeur trop considérable, il devient indispensable de renouveler l'électrolyte en totalité ou en partie<sup>1</sup>. On ne manquera pas de tirer tout le profit possible de la partie enlevée (Voir n° 105).

VII. — L'arsenic, l'antimoine et le bismuth sont les impuretés les plus nuisibles aux qualités essentielles du cuivre. Les deux premiers diminuent beaucoup sa conductivité; quant au bismuth, il exerce une influence très fâcheuse sur la résistance mécanique du métal<sup>2-3</sup>.

VIII. — On améliore ordinairement la qualité du dépôt en ajoutant une petite quantité de gélatine à l'électrolyte.

**Densités de courant.** — *a*). Les fortes densités de courant anodiques favorisent la dissolution des métaux précieux et les fortes densités de courant cathodiques favorisent la libération des impuretés, ainsi qu'il a été dit ci-dessus.

*b*) Les grandes densités de courant à la cathode déterminent en outre, en solution acide, une libération d'hydrogène qui a pour effet de donner un dépôt de cuivre spongieux et d'abaisser le rendement du courant.

*c*) Mais l'adoption de densités de courant faibles augmente la durée de l'opération et par conséquent

1. D'autant plus que la teneur en cuivre s'abaisse progressivement. En effet, quand un métal étranger se dissout à l'anode, c'est du cuivre qui, en quantité correspondante, se dépose à la cathode.

2. Lorsque ces éléments sont libérés à la cathode, le dépôt de cuivre qui normalement est rose se couvre de bandes foncées.

3. Les constructeurs de chaudières préfèrent au cuivre électrolytique un cuivre faiblement arsénié.

l'importance relative du stock de cuivre immobilisé. — Observons par contre que cette lenteur de la fabrication peut permettre une certaine diminution de la main-d'œuvre.

On adopte ordinairement des densités de courant égales à l'anode et à la cathode et ayant par exemple comme valeurs :

0,2 à 1 ampère par décimètre carré, si le cuivre proposé est très impur.

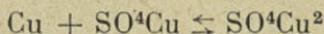
1 à 3 ampères par décimètre carré si ce cuivre a déjà une assez grande pureté <sup>1</sup>.

**Acidité du bain et concentration du sel cuivrique. —**

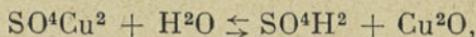
a) L'acidité augmente très notablement la conductivité du bain, mais elle peut avoir pour effet de diminuer le rendement du courant si la densité cathodique est élevée.

b) En solution neutre, le dépôt de cuivre <sup>2</sup> est souillé d'oxydure Cu<sup>2</sup>O (surtout si la température est élevée et si la densité de courant est faible).

Cela paraît résulter <sup>3</sup> de la formation de sulfate cuivreux :



et de l'hydrolyse du sulfate cuivreux ainsi engendré :



cette hydrolyse ayant lieu surtout en solution neutre <sup>4</sup>.

1. La plupart des usines des États-Unis travaillent avec une densité de courant voisine de 1,7 ampère par décimètre carré.

2. Il se produit aussi de l'oxydure aux anodes.

3. Théorie de Förster.

4. En solution acide, le sulfate cuivreux étant plus stable, la solu-

c) Si la teneur en acide est trop grande, il se produit une cristallisation de sulfate cuivrique sur les anodes.

d) Une forte concentration en sel cuivrique abaisse le potentiel de décharge du cuivre et par conséquent favorise la libération de ce métal relativement à celle des impuretés ou de l'hydrogène.

La concentration en acide <sup>1</sup> est ordinairement comprise entre 12 0/0 et 6 0/0.

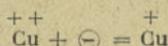
La concentration en sulfate cuivrique <sup>1</sup> (SO<sup>4</sup>Cu, 5H<sup>2</sup>O) varie entre 20 et 15 0/0.

*Remarque 1.* — La concentration de la solution en acide tend à diminuer régulièrement au cours de l'affinage. On peut relever l'acidité en faisant passer la liqueur dans des électrolyseurs comportant des anodes insolubles <sup>2</sup> (en plomb). Ces électrolyseurs sont alors ceux qui servent à la préparation des cathodes dans le système multiple (Voir plus loin).

La proportion de cuves à anodes insolubles sera par exemple 1,5 0/0.

tion contient une quantité plus appréciable d'ions cuivreux <sup>+</sup> Cu qui participent à la libération cathodique en même temps que les ions cuivriques <sup>++</sup> Cu.

Signalons à cette occasion qu'aux températures supérieures à 50°, quelques ions cuivriques peuvent se décharger sans produire de dépôt de métal et en passant alors à l'état d'ions cuivreux :



⊖ représentant une masse électrique négative amenée par la cathode.

1. Dans les usines américaines, l'électrolyte contient (chiffres les plus récents) :

145 à 160 grammes d'acide sulfurique libre par litre.  
42 à 45 grammes de cuivre par litre.

2. Dans ces conditions, la tension d'électrolyse est voisine de 0,41 volt.

*Remarque II.* — Pour connaître la teneur d'un bain cuivrique en acide, il est recommandable de faire usage de la méthode de Sims. Elle consiste à employer comme réactif une liqueur titrée de carbonate acide de sodium avec, comme indicateur, le méthylorange. Celui-ci vire nettement au vert (à cause de la présence du sel cuivrique) lorsque la solution essayée devient neutre.

L'avantage de cette méthode est d'éviter la précipitation d'hydrate cuivrique qui, avec les alcalis, empêche de constater exactement le point de neutralité.

100. MONTAGE DES ÉLECTRODES. — On peut faire usage soit d'électrodes unipolaires, soit d'électrodes bipolaires (n° 16, 2°).

1° *Électrodes unipolaires* (Système multiple). — Chaque électrode est exclusivement anode ou cathode.

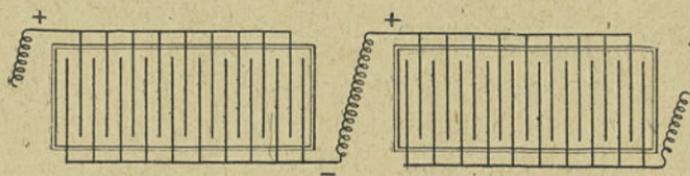


FIG. 16.

Vue en plan. — (Schéma).

Dans chacune des cuves, les électrodes sont montées en parallèle, les diverses cuves étant en série (fig. 16).

Le système ainsi défini est caractérisé industriellement par un écartement des électrodes relativement considérable.

2° *Électrodes bipolaires* (Système série ou système

Hayden. — Chaque électrode joue le rôle d'anode par une face et le rôle de cathode par l'autre (Voir *fig. 2*). La face anodique est rongée tandis que la face cathodique s'épaissit. Finalement, la plaque de cuivre brut est remplacée par une plaque de cuivre affiné.

Le système ainsi défini est caractérisé industriellement par un faible écartement des électrodes <sup>1</sup>.

Il importe évidemment que la dissolution du cuivre s'effectue de façon très uniforme. S'il n'en était pas ainsi, on serait dans l'obligation de prolonger l'électrolyse pour dissoudre complètement les portions de cuivre brut restant sur la plaque, d'où la dissolution simultanée d'une certaine quantité de cuivre affiné et un abaissement corrélatif du rendement de l'opération <sup>2</sup>.

Pour que le cuivre brut se dissolve d'une façon suffisamment régulière, il faut qu'il soit relativement pur et que les plaques soient peu épaisses. Bien entendu, ces plaques doivent avoir toutes une même épaisseur et leurs faces doivent être bien parallèles.

Ces deux dernières conditions exigent que les électrodes aient été laminées. Ce laminage demande aussi une certaine pureté du métal <sup>3</sup>.

### **Avantages et inconvénients des deux modes de montage.**

1<sup>o</sup> Avec le système multiple, l'encombrement de l'installation est plus grand qu'avec le système série ;

1. On peut réduire cet écartement jusqu'à 3 centimètres, valeur qui peut être considérée comme un minimum.

2. Même lorsque le cuivre brut se dissout régulièrement, il en reste une partie sur les bords de la plaque. Cette partie est enlevée mécaniquement.

3. Voir n<sup>o</sup> 102, 2<sup>o</sup>.

2° Avec le système multiple, il faut une connexion pour chaque électrode, tandis qu'avec le système série, il n'y a de connexions qu'aux extrémités de chaque cuve ;

3° Pour un même nombre de plaques, on ne peut pas alimenter l'installation sous un voltage aussi élevé avec le système à électrodes unipolaires qu'avec le système à électrodes bipolaires.

En effet, soient  $e$  la tension d'électrolyse,  $n$  le nombre d'intervalles entre plaques dans chaque cuve et  $p$  le nombre de cuves. Le voltage total sous lequel l'installation est alimentée sera :

$$p \times e$$

avec le système multiple ;

et

$$n \times p \times e$$

avec le système série.

Remarquons à ce sujet qu'un voltage trop élevé peut rendre l'isolement difficile ;

4° On peut traiter avec les électrodes unipolaires des cuivres plus impurs (et notamment plus riches en métaux précieux) qu'avec les électrodes bipolaires. Cela résulte des considérations suivantes :

A. L'écartement relativement considérable des électrodes unipolaires fait que le dépôt *mécanique*, sur la cathode, des impuretés insolubles est peu à craindre. — Cette observation est très importante.

B. Les électrodes bipolaires doivent être assez pures pour que le cuivre brut soit rongé de façon suffisamment uniforme.

C. — Nous avons dit également qu'une certaine pureté du cuivre brut était nécessaire pour le laminage préalable de ces électrodes.

5° On peut, avec le système multiple, laisser la composition de la solution éprouver des variations assez étendues ;

6° Le laminage préalable des plaques bipolaires implique une assez grosse dépense d'énergie (65 chevaux-heure environ par tonne de cuivre) ;

7° Le rendement du courant est un peu plus élevé avec le système multiple qu'avec le système série ;

Ainsi, le rendement de courant est souvent voisin de 95 0/0 avec le premier système et de 90 0/0 avec le second ;

8° Mais la résistance électrique est augmentée en proportion de l'écartement des plaques, d'où une plus grande dépense d'énergie  $RI^2t$  avec les électrodes unipolaires <sup>1</sup>.

Tout compte fait, la consommation totale d'énergie (y compris celle du laminage) est moindre avec le système série ;

9° La durée de l'opération est plus grande avec les électrodes unipolaires (en raison de leur épaisseur) (35 jours environ au lieu de 12 jours dans le système Hayden). Par conséquent, l'importance relative du stock de cuivre immobilisé est plus considérable avec le système multiple <sup>2</sup>. — Rappelons à ce sujet, qu'ici, le cuivre brut est généralement plus riche en métaux précieux ;

1. La tension d'électrolyse sera par exemple 0,32 volt avec le premier système et 0,13 volt avec le second.

2. Selon le système adopté, le stock immobilisé égale 12 à 35 fois la production quotidienne.

10° Lorsqu'on emploie des électrodes unipolaires, il reste une plus forte quantité de déchets d'anodes (qu'il est nécessaire de refondre) ;

11° Les manœuvres et la mise en place des électrodes du système multiple pourront être faites au moyen d'appareils de levage et par un personnel peu exercé, tandis qu'avec le système série, la mise en place doit être faite à bras d'hommes et par un personnel capable de régler soigneusement la position de chaque plaque.

**Conclusion.** — On voit que la question du meilleur montage est très discutable. *Les deux systèmes ont réussi industriellement. Mais la majorité des usines ont adopté le système multiple.*

101. QUELQUES DÉTAILS TECHNOLOGIQUES SUR LES INSTALLATIONS. — Les salles d'électrolyse <sup>1</sup> auront autant que possible leur sol cimenté, avec des rigoles en pente, afin de permettre de recueillir le liquide qui pourrait fuir des appareils.

L'électrolyte est ordinairement chauffé (par de la vapeur circulant dans un serpentin) avant son introduction dans les cuves. On dispose alors celles-ci en groupes comprenant chacun quelques unités en cascade ; chaque groupe est alimenté par un tuyau branché sur la canalisation amenant la solution chaude. Le débit par groupe sera par exemple 15 à 25 litres par minute. Les pompes de circulation sont généralement centrifuges avec arbre vertical protégé par un revêtement en plomb antimonié.

1. Ces salles doivent être ventilées.

Fréquemment, les cuves reposent sur des carreaux de verre, placés eux-mêmes sur des piliers en ciment.

Elles ont une section de 1 mètre carré environ ; leur longueur va ordinairement de 2 à 5 mètres. Elles contiendront par exemple 49 plaques (24 anodes et 25 cathodes) avec le système multiple et 120 plaques

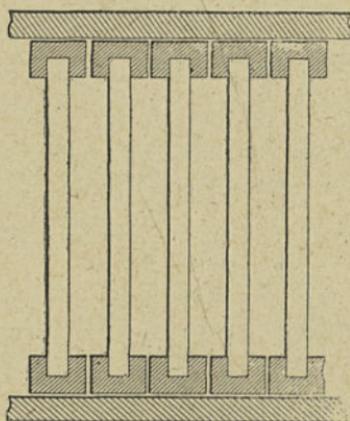


FIG. 17.

avec le système série. Ces cuves sont en bois doublé de plomb légèrement antimonié dans le cas des électrodes unipolaires et souvent en ardoise, avec des joints à l'asphalte et au goudron, dans le cas des électrodes bipolaires <sup>1</sup>.

Celles-ci sont montées dans des liteaux rainurés, en bois (*fig. 17*). Dans le système multiple, les anodes portent des trous par lesquels elles sont suspendues au moyen de crochets aux barres d'amenée de courant, ou encore reposent sur ces barres par des pattes venues de fonderie (*fig. 18 et 19*).

On s'arrangera de façon à réduire le plus possible le poids relatif de la partie non immergée. D'autre part, les anodes sont rongées plus rapidement au niveau de la surface libre qu'à l'intérieur du bain. Aussi, on leur donne souvent en cet endroit une épais-

1. La tension totale de chaque cuve étant dans ce cas assez élevée on supprime le revêtement de plomb antimonié pour éviter les pertes par dérivation.

seur plus forte. On peut encore les recouvrir à la même place d'un vernis isolant.

Les cathodes sont constituées par des plaques minces en cuivre électrolytique.

Au fond de chaque cuve, on dispose un plateau creux destiné à recueillir les boues anodiques. Quel-

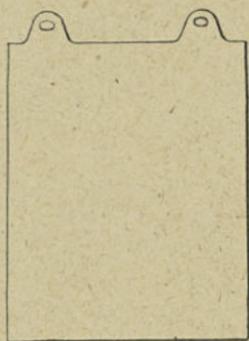


FIG. 18.

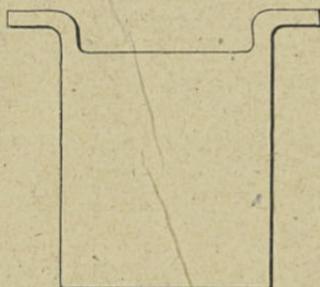


FIG. 19.

quefois on fait écouler ces boues dans des canalisations spéciales.

## 102. PRÉPARATION DES ÉLECTRODES.

### 1<sup>o</sup> Système multiple.

A. *Anodes*. — Elles sont coulées dans des moules verticaux. Ceux-ci seront par exemple montés sur un chariot ou sur un plateau tournant dont la translation ou la rotation amènent successivement chaque moule au-dessous du jet de coulée.

Avant que les anodes ainsi coulées ne soient froides, elles sont démoulées par un piston hydraulique ; puis elles sont placées les unes à côté des autres dans un bac contenant de l'eau où elles achèvent de se refroidir. Là, on les accroche à un cadre métallique et l'on

transporte mécaniquement, en une seule fois, celles qui doivent fonctionner dans un même électrolyseur.

B. *Cathodes.* — On les prépare en déposant électrolytiquement du cuivre pur sur des plaques laminées de cuivre ordinaire, huilées ou graphitées pour permettre la séparation.

2<sup>o</sup> **Système série.** — Les électrodes bipolaires sont laminées à chaud ; quelquefois, on facilite l'opération par addition d'une petite quantité de plomb. Remarquons à ce sujet que les cuivres fortement impurs et en particulier contenant une notable proportion d'arsenic ou d'antimoine ne sont guère laminables.

103. DÉPENSE D'ÉNERGIE. — On peut compter, par tonne de cuivre affiné, 350 à 450 chevaux-heure avec le système multiple et 200 chevaux-heure (laminage non compris) avec le système série.

104. COMPOSITION DU CUIVRE AFFINÉ <sup>1</sup>. — Il contiendra par exemple :

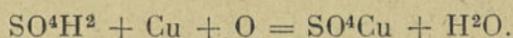
Cuivre .....	99,9600 %
Oxygène .....	0,0070 %
Argent.....	0,0020 %
Arsenic.....	0,0015 %
Antimoine .....	0,0015 %
Bismuth .....	0,0002 %
Autres impuretés.....	solde.

105. TRAITEMENT DES SOLUTIONS DEVENUES IMPROPRES A L'ÉLECTROLYSE. — On peut tirer parti de ces solutions de diverses manières :

A. Fréquemment, on sature l'acide sulfurique

1. Le cuivre est lavé à l'eau froide après l'opération.

libre par des morceaux de cuivre, en présence de l'air et à chaud :



Puis on recueille le sulfate de cuivre par cristallisation.

B. Quelquefois, on purifie la liqueur pour la faire rentrer ensuite dans la fabrication.

Par exemple, on précipite le fer en chauffant et en évaporant la solution à l'air ; le fer s'oxyde et se dépose quand la concentration atteint une valeur suffisante (55° B.). Puis on élimine les autres impuretés par des réactifs appropriés, comme l'hyposulfite de sodium pour précipiter l'arsenic et l'antimoine. On obtient d'une part du sulfate de cuivre, cristallisé précédemment, et d'autre part une dissolution d'acide sulfurique qu'on peut renvoyer aux électrolyseurs.

106. BOUES ANODIQUES (SCHLAMM). — Leur poids relatif est évidemment très variable suivant la nature du cuivre traité. Elles représenteront souvent 0,10 à 0,60 0/0 du poids du cuivre brut.

Une boue anodique aura *par exemple* la composition suivante :

Argent.....	58	%
Cuivre.....	18	%
Antimoine.....	3,5	%
Arsenic.....	2	%
Plomb.....	1,8	%
Tellure.....	1	%
Bismuth.....	0,6	%
Fer.....	0,6	%
Sélénium.....	0,5	%
Or.....	0,3	%

Étain.....	}	solde.	
Silicium.....			
Platine.....			
Palladium.....			
Soufre ....			sulfates .....
			sulfures .....
			libre .....
			sulfates .....
Oxygène ..			oxydes, etc .....
			eau .....
Hydrogène.	hydrures.....		
	eau .....		

#### 107. TRAITEMENT DU SCHLAMM.

1° Les boues sont d'abord traitées par l'acide sulfurique étendu et chaud, le mélange étant traversé par un violent courant d'air. Dans ces conditions, le cuivre, l'arsenic, la majeure partie de l'antimoine et plusieurs des autres impuretés se dissolvent au bout de deux ou trois heures.

2° La partie restée à l'état solide renferme alors principalement les métaux précieux, le sulfate de plomb, un reste d'antimoine, le tellure et une petite quantité de bismuth. Cette partie solide est lavée, séchée, puis coupellée sans aucune addition. On enlève la scorie riche en plomb et en antimoine qui s'est formée.

3° Le culot métallique restant est ensuite fondu sous une couche de salpêtre. Celui-ci oxyde quelques impuretés non encore éliminées ; en particulier, le tellure est entraîné dans la nouvelle scorie qui se forme.

4° Enfin, l'argent aurifère qui constitue le résidu final est soumis à l'affinage électrolytique, généralement par le procédé Möbius (parfois modifié). (Voir n° 119, 3°).

**Remarque I.** — Le cuivre dissous dans l'opération 1<sup>o</sup> ci-dessus est ordinairement précipité par le fer (procédé dit de « cémentation »). Ce cuivre est évidemment impur. On le vend fréquemment tel quel.

**Remarque II.** — Quelquefois on remplace les trois premières opérations décrites ci-dessus par une simple coupellation du schlamm sec, avec un excès de plomb.

108. NOTE SUR UN PROCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION DES MÉTAUX PRÉCIEUX CONTENUS DANS CERTAINS OBJETS MANUFACTURÉS. — Il peut y avoir un intérêt considérable à séparer les métaux précieux contenus dans les vieux bijoux, les passementeries hors d'usage, etc. On a effectué cette opération par le procédé *Dietzel* qui à certains égards se rapproche de l'affinage électrolytique du cuivre.

Les objets et résidus métalliques sont fondus les uns avec les autres et coulés en plaques. L'alliage ainsi obtenu contient ordinairement du cuivre, de l'or, de l'argent, du platine, de l'étain, du plomb, du zinc, etc. Cet alliage est utilisé comme anode soluble dans un électrolyseur divisé en deux compartiments et renfermant une solution légèrement acide d'azotate de cuivre. Le liquide anodique est entraîné hors de l'électrolyseur et mis en contact avec des morceaux de cuivre, ce qui précipite l'argent ; puis la solution ainsi désargentée est ramenée dans le compartiment cathodique.

Les boues anodiques renferment de l'or, du platine, du peroxyde de plomb et de l'acide stannique. On les traite par l'eau régale, ce qui dissout l'or et le platine. Après avoir filtré la liqueur ainsi obtenue, on précipite

l'or au moyen du sulfate ferreux, puis le platine par le chlorure d'ammonium ou à l'aide d'un métal usuel tel que le fer.

### FABRICATION ÉLECTROLYTIQUE DE TUBES SANS SOUDURE

109. Cette fabrication peut s'effectuer en même temps que l'affinage. Mais ce n'est pas recommandable et presque toujours, on part d'anodes en cuivre pur ou presque pur.

Le principe de l'opération consiste à faire déposer le métal sur un mandrin cylindrique dont les bases ne sont pas conductrices. Le dépôt détaché de ce mandrin forme évidemment un tube.

On peut fabriquer ainsi des tubes de dimensions très considérables. En les coupant suivant une génératrice, on obtient par développement de grandes plaques métalliques. En les coupant suivant une hélice, on obtient un câble à section carrée que le tréfilage permettra de transformer en fil ordinaire.

110. PROCÉDÉ ELMORE. — Ce procédé est caractérisé par la compression du dépôt en cours de formation, ce qui a pour effet de lui donner plus de régularité et de compacité et d'augmenter considérablement sa résistance mécanique.

L'anode A est une masse de cuivre coulée en forme d'U<sup>1</sup>. La cathode B est constituée par un mandrin en

1. Souvent, on remplace cet U par un système de plusieurs anodes placées autour du mandrin cathodique.

acier poli, qui est animé d'un mouvement de rotation. Le dépôt en formation est comprimé par des brunissoirs en agate C que des ressorts (non représentés sur la figure) appuient constamment sur le métal. Ces brunissoirs reçoivent de la vis D un mouvement de

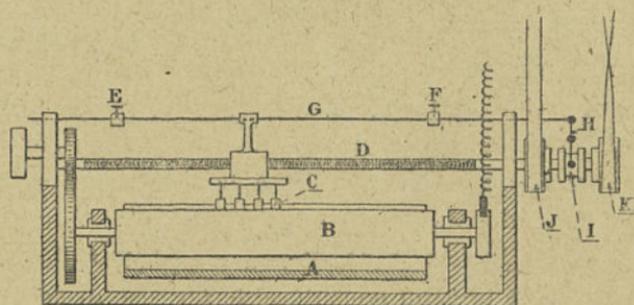


FIG. 20.

translation qui les déplace le long du mandrin. En arrivant à fin de course, le porte-brunissoirs entraîne les taquets E ou F fixés sur la tringle G. Celle-ci commande, par l'intermédiaire du levier H, le manchon claveté I qui peut être embrayé soit avec la poulie folle J sur laquelle se trouve une courroie droite, soit avec la poulie folle K sur laquelle se trouve une courroie croisée. Par conséquent, toutes les fois que le porte-brunissoirs arrivera à fin de course, le mouvement de translation dont il est animé changera automatiquement de sens <sup>1</sup>.

**Remarque.** — Pour que le tube de cuivre formé

1. On peut remplacer le dispositif décrit ci-dessus par un système de deux cylindres tournants parallèles dont les dépôts en cours de formation exercent l'un sur l'autre la friction et la compression demandées.

puisse être facilement détaché du mandrin<sup>1-2</sup>, on a soin de recouvrir celui-ci, avant l'opération, d'une couche de graphite ou encore d'un léger dépôt de cuivre<sup>3</sup> qu'on oxyde partiellement à l'air avant de commencer la fabrication proprement dite.

111. PROCÉDÉ COWPER-COWLES. — La densité de courant cathodique employée dans le procédé Elmore ne peut pas dépasser 1,8 ampère par décimètre carré, en raison de la très faible agitation du bain et du fait que l'on opère assez souvent à la température ordinaire ; une densité de courant plus forte donnerait dans ces conditions un dépôt peu compact et d'ailleurs exigerait une tension considérable à cause de la résistance élevée du bain (résultant de la forte concentration en sulfate cuivrique et conséquemment de la faible acidité usitées dans le procédé). L'adoption de cette densité de courant minime présente évidemment l'inconvénient d'augmenter exagérément la durée de la fabrication.

Le procédé Cowper-Cowles imprime au contraire à l'électrolyte un mouvement rapide et effectue l'opération à chaud (vers 70°). On peut alors employer des densités de courant cathodique atteignant jusqu'à 11 ampères par décimètre carré. Signalons d'autre part que la teneur en sulfate cuivrique est relativement faible (12 0/0 de  $\text{SO}^4\text{Cu}$ ,  $5\text{H}^2\text{O}$ ) et que l'acidité

1. Et aussi pour que le cuivre ne se dépose pas sous forme de boue (Voir n° 9, 1°).

2. Ordinairement cette séparation s'effectue à l'aide de machines spéciales.

3. Voir aux n°s 23, 2° ; 113, 2° et 3° et 114, les diverses méthodes qui peuvent être employées.

est forte (10 à 24 0/0 de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  libre). En raison de cette acidité et de la température, la résistivité de l'électrolyte est peu élevée, ce qui permet d'obtenir les grandes densités de courant indiquées plus haut sans exagérer la tension d'électrolyse.

Ici, le mandrin cylindrique, en laiton (légèrement graissé afin de permettre la séparation ultérieure du tube de cuivre), a son axe vertical. Il est placé au milieu d'une cuve qui lui est concentrique et dans laquelle l'électrolyte est injecté de façon à prendre un mouvement giratoire ; l'agitation du bain est donc bien assurée. D'autre part, le mandrin est lui-même animé d'un mouvement de rotation rapide<sup>1</sup> autour de son axe. La friction que cette rotation rapide produit contre le liquide ambiant exerce une influence extrêmement favorable sur la texture du dépôt.

La cuve de l'appareil est en bois ; elle est close à sa

1. La vitesse périphérique est ordinairement voisine de 180 mètres par minute.

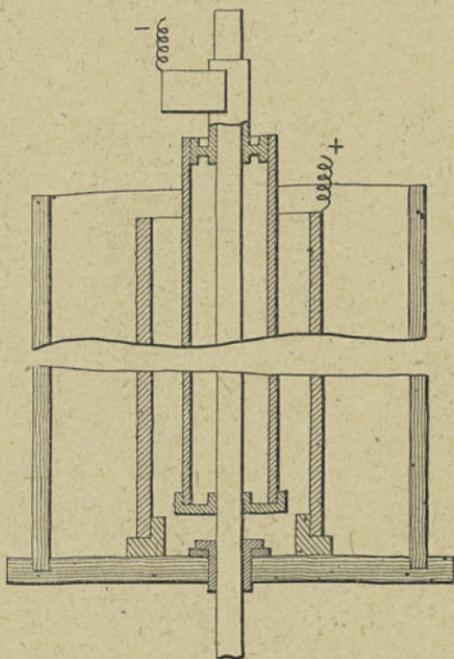


FIG. 21.

partie supérieure par un capot tubulé en métal (non représenté sur la figure) qui diminue les pertes de chaleur et permet aussi l'évacuation des vapeurs produites par le chauffage.

## CUIVRAGE

112. BUTS DE L'OPÉRATION. — Le cuivrage peut avoir les buts suivants :

- a) Donner un plus bel aspect à l'objet.
- b) Augmenter sa conductibilité au contact. (Exemple : cuivrage des balais en charbon pour les machines électriques).
- c) Préparer la soudure des objets en platine (électrodes) à des pièces de cuivre. (La soudure directe à l'étain doit être proscrite car elle altère le platine).
- d) Effectuer les réserves sur les pièces à cémenter (Voir n° 115).
- e) Faciliter le dépôt électrolytique ultérieur d'un autre métal (Nickel, argent, or, etc.).

113. PROCÉDÉS DE CUIVRAGE. — On peut employer la pulvérisation, le cuivrage chimique et le cuivrage électrolytique.

1° *Cuivrage par pulvérisation* <sup>1</sup> (*Procédé Schoop*). — Il donne facilement et rapidement un dépôt peu régulier, mais épais. La consommation de cuivre est souvent plus considérable que celle qui correspondrait à l'épaisseur minimum demandée pour le dépôt. Le prix de l'installation est élevé, relativement à celui d'une installation de cuivrage par électrolyse.

1. N° 10, 1° B.

2<sup>o</sup> *Cuivrage au trempé, par friction ou par contact.* — Les objets en fer seront immergés dans une solution contenant par exemple 12 grammes de sulfate cuivrique et 12 grammes d'acide sulfurique par litre. Souvent on frotte les pièces humectées par cette solution. Le contact avec du zinc augmente évidemment l'importance du dépôt, mais celui-ci devient rapidement boueux lorsqu'il s'épaissit.

Le cuivrage des objets en zinc s'effectuera par immersion dans l'un des bains de cuivrage cyanurés indiqués plus loin, ce bain (chaud) ayant été étendu de deux fois et demie son volume d'eau et additionné d'une dizaine de grammes de soude caustique par litre.

Le cuivrage chimique ne donne que des dépôts extrêmement minces.

3<sup>o</sup> *Cuivrage électrolytique.* — C'est de beaucoup le procédé le plus important.

#### 114. RÉALISATION DU CUIVRAGE ÉLECTROLYTIQUE.

**Préparation des pièces.** — Les objets métalliques seront dégraissés et décapés, surtout si l'on doit effectuer le cuivrage en bain sulfurique. Les pièces en cuivre ou en alliage de cuivre subiront en principe un décapage final au cyanure de potassium.

Les objets non conducteurs seront enduits d'un vernis <sup>1</sup> qu'on rendra superficiellement conducteur par métallisation (Voir n<sup>o</sup> 23, 2<sup>o</sup>).

Les métaux à grande tension électrolytique de dissolution, notamment le zinc et le fer, déplacent le

1. Il convient que ce vernis bouche bien les pores de l'objet. On emploie souvent la paraffine.

cuivre de ses sels. Le dépôt galvanique du cuivre se produit alors sous forme de boue si l'on ne prend pas des précautions spéciales :

A. On peut recouvrir l'objet en fer ou en zinc d'un vernis protecteur auquel on donne par métallisation la conductibilité superficielle nécessaire. Cette méthode a été utilisée dans le procédé Oudry<sup>1</sup> pour le cuivrage de la fonte en solution acide de sulfate cuivrique.

B. On peut encore effectuer l'électrolyse directement sur la pièce, mais en solution de sel complexe (tartrate cupro-alcélin dans le procédé Weill<sup>2</sup>, oxalates de cuivre et d'ammonium dans le procédé Gauvain<sup>2</sup>, bains cyanurés, etc.). Actuellement, on emploie généralement le bain au sulfocyanure (formule C ci-dessous). — Le cuivrage doit être commencé avec une densité de courant très faible. On peut ensuite continuer l'opération, soit dans le même électrolyte, soit en solution acidifiée de sulfate cuivrique<sup>3</sup>, avec une densité de courant plus forte<sup>4</sup>.

**Composition des bains.** — On pourra utiliser les formules suivantes<sup>5</sup> :

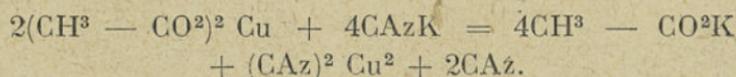
A <sup>6</sup> .	Sulfate cuivrique cristallisé . . . .	200 grammes
	Acide sulfurique . . . . .	50 —
	Eau . . . . .	de quoi faire 1 litre.

1. La couche de cuivre ainsi déposée ne tenait pas très solidement.
2. C'est pour le cuivrage de la fonte que ces bains ont été utilisés.
3. On aura soin de laver la pièce à l'eau avant de la placer dans ce nouveau bain.
4. La conductivité des bains acides de sulfate cuivrique est notablement plus grande que celle des bains cyanurés.
5. Voir aussi au n° 24.
6. Il peut y avoir avantage à opérer en présence d'une petite quantité de gélatine.

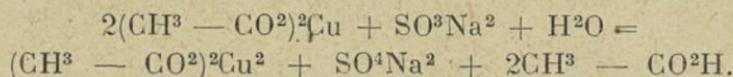
B.	Acétate cuivrique .....	25 grammes
	Sulfite de sodium anhydre.....	25 —
	Carbonate de sodium.....	9 —
	Cyanure de potassium.....	31 —
	Eau .....	compléter à 1 litre.

*Remarque.* — Il est intéressant d'étudier la suite des réactions s'accomplissant avant électrolyse dans un bain ainsi formé :

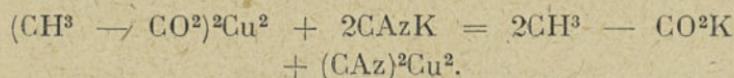
Le simple mélange d'un sel cuivrique au cyanure de potassium mettrait en liberté du cyanogène (car le cyanure cuivrique n'existe pas). On aurait ici :



L'addition de sulfite de sodium a précisément pour but d'éviter cette perte de la moitié du cyanure. Le sel cuivrique passe à l'état de sel cuivreux en oxydant le sulfite qui passe à l'état de sulfate <sup>1</sup> :



En présence du cyanure de potassium, l'acétate cuivreux donne du cyanure cuivreux :



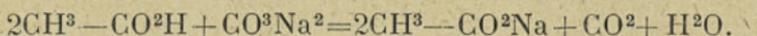
Enfin, le carbonate de sodium <sup>2</sup> a pour rôle de neu-

1. On peut voir sans difficulté que l'essentiel du phénomène est bien résumé par la réaction restreinte :

2. On peut le remplacer par de l'ammoniaque.

$$2\text{CuO} + \text{SO}^2 = \text{Cu}^2\text{O} + \text{SO}^3.$$

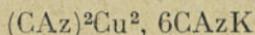
traliser l'acide acétique engendré dans l'avant-dernière réaction :



C.	Sulfitocyanure de cuivre et de potassium .....	55 grammes
	Eau .....	compléter à 1 litre.

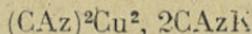
Le bain au sulfitocyanure est de plus en plus employé.

*Remarque.* — Le cyanure double de cuivre et de potassium :

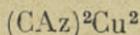


est très déliquescent, ce qui rend son emploi incommode.

Les cyanures :



et :



sont insolubles dans l'eau pure, mais pourraient cependant être utilisés après avoir été dissous dans le cyanure de potassium.

**Observations sur le cuivrage en bain sulfurique.** —

D'une manière générale, on tiendra compte de certaines des remarques qui ont été faites à propos de l'affinage électrolytique du cuivre (formation d'oxydure, plus grande usure des anodes à la surface du bain, etc.).

On n'oubliera pas que par suite de l'action oxydante de l'air sur les anodes, la solution tend à s'enrichir en sulfate aux dépens de l'acide sulfurique. Il y aura donc lieu d'acidifier périodiquement l'électrolyte.

### Observations sur le cuivrage en bain cyanuré.

A. Nous avons vu que le cyanure de potassium exerçait une action dissolvante sur beaucoup d'hydrates métalliques, par exemple sur la rouille. Grâce à ce phénomène, on peut cuivrer, en bain cyanuré, un objet faiblement oxydé.

B. De même, les bains cyanurés exercent, en raison de leur alcalinité, une action dissolvante sur les graisses. Grâce à ce phénomène, on peut cuivrer en bain cyanuré une pièce mal dégraissée. Mais il y a lieu d'accroître l'effet dégraissant par une légère addition de soude caustique et en effectuant l'électrolyse à chaud, en commençant avec une très haute densité de courant <sup>1</sup> (qu'on pourra diminuer au bout d'une ou deux minutes).

C. La solution cyanurée est ordinairement jaune. Lorsqu'elle devient verte ou bleue, c'est que le bain s'oxyde et que le cyanure fait défaut.

Il se produit en principe un faible dépôt blanc de cyanure cuivreux sur les anodes. L'absence de ce dépôt indique qu'il y a trop de cyanure de potassium dans le bain. Si ce dépôt prend une coloration verte ou noire, c'est que le cyanure de potassium fait défaut <sup>2</sup>.

1. Le dégagement d'hydrogène qui se produit alors contribue mécaniquement au dégraissage.

2. Une fois par semaine, les anodes seront brossées à grande eau.

*D.* Le dépôt du cuivre sur la cathode ne se produit pas (ou se produit difficilement) si le cyanure de potassium est en excès.

*E.* On peut faciliter l'attaque des anodes en ajoutant à l'électrolyte 1<sup>er</sup>,5 de chlorure de sodium par litre.

*F.* En restant au contact de la solution, les anodes décomposent lentement le cyanure alcalin. Il faudra donc faire de nouvelles additions de celui-ci.

*G.* Le cuivre étant soluble dans le cyanure, il convient d'enlever les pièces du bain avant d'interrompre le courant.

**Anodes.** — Il est très recommandable de faire usage d'anodes en cuivre pur.

**Décuvrage.** — Cette opération s'effectue généralement par voie électrolytique.

#### 115. NOTE SUR L'APPLICATION DU CUIVRAGE A L'OBTENTION DES RÉSERVES SUR LES PIÈCES A CÉMENTER <sup>1</sup>.

**But de l'opération.** — Il y a généralement intérêt à ne cémenter une pièce qu'aux endroits où il est utile qu'elle soit durcie. En particulier, les parties peu épaisses pourraient devenir fragiles ; d'autre part, le durcissement rendrait plus difficile le travail ultérieur qu'il pourrait être nécessaire d'exécuter.

**Moyens d'obtention des réserves <sup>2</sup>.** — On a essayé :

1. La question a été étudiée dans son ensemble et d'une façon très précise par MM. Léon Guillet et Victor Bernard de qui nous exposons les travaux dans le présent paragraphe.

2. On peut évidemment joindre aux moyens énumérés ci-dessus

A. *Le recouvrement par la terre réfractaire ou le maslic.* — La protection est peu efficace, ces substances étant poreuses aux températures élevées<sup>1</sup>. De plus, le protecteur adhère mal par lui-même et doit être maintenu en place par des dispositifs plus ou moins compliqués.

B. *Le frellage.* — Ce moyen ne peut être employé que dans des cas exceptionnels. — Ainsi, on recouvre quelquefois une tige cylindrique à protéger par un tube d'acier doux frellé à chaud. Ce tube aura une épaisseur un peu plus grande que la profondeur à donner à la cémentation, ce qui fait que la région de la tige située à l'intérieur ne subit pas la carburation. La frette, étant cimentée à peu près dans toute son épaisseur, prendra par la trempe une grande fragilité et il sera facile de l'enlever ensuite en la brisant au marteau.

C. *Le recouvrement par un métal auxiliaire.* — Le métal choisi doit rester à l'état solide à la température de la cémentation. On ne peut donc utiliser ni le zinc, ni l'étain, ni le plomb. — Il doit être imperméable aux gaz. Le nickel ne satisfait pas à ce desideratum. — Enfin, le métal adopté doit encore être relativement peu coûteux, facile à déposer sur la pièce et facile à enlever ultérieurement si cela présente quelque utilité.

Il n'y a que le cuivre qui satisfasse à toutes ces conditions.

l'enlèvement, avant la trempe, de la couche cimentée pour laquelle on aura ménagé une surépaisseur. — Ce procédé est très coûteux.

1. Il est aujourd'hui démontré que c'est par les gaz que s'effectue la cémentation.

**Choix de la méthode de cuivrage.**

a) Le procédé Schoop donnerait commodément d'excellents résultats, mais il est trop coûteux.

b) Le cuivrage par déplacement ne donne qu'un dépôt tout à fait insuffisant.

c) Il ne reste donc que le cuivrage électrolytique.

**Difficulté.** — Il faut évidemment recouvrir d'un vernis isolant les parties qui ne doivent pas être cuivrées (parties à cémenter). Or la plupart des vernis ou des substances analogues (vernis ordinaires à l'alcool, dissolutions de caoutchouc) se détruisent ou se décollent dans les bains alcalins ou cyanurés employés pour l'électrolyse ; il en est généralement de même des enduits de paraffine, à moins que la pièce qui les porte n'ait une surface très mouvementée.

Les électrolytes acides admettraient au contraire tous les vernis. Mais nous avons vu au n° 114 qu'ils ne convenaient pas pour le cuivrage direct du fer.

On peut résoudre le problème en nickelant d'abord très légèrement la pièce (en quelques minutes), puis en effectuant le cuivrage en bain acide (avec protection par un vernis quelconque). Mais actuellement on adopte de préférence le procédé exposé ci-dessous.

**Procédé de protection et de cuivrage électrolytique.**

— Les pièces de fer sont décapées et dégraissées dans une solution de potasse chauffée vers 85° puis passées dans l'eau bouillante et séchées à la sciure. On recouvre ensuite les parties à cémenter (qui par conséquent ne doivent pas recevoir le cuivrage) d'un vernis protecteur constitué par un mélange de cire d'abeille

et de colophane (chauffé vers 60° au moment de l'application). Puis on laisse le vernis et les pièces se refroidir.

On dispose alors les objets ainsi protégés dans un premier bain cyanuré, additionné de soude caustique et relativement peu concentré en sel de cuivre. Ce bain a pour rôle de parfaire le dégraissage (Voir n° 114). L'apparition d'une couche continue et fine de cuivre fait connaître l'instant où ce but est atteint.

Les pièces sont alors lavées à l'eau puis disposées dans un bain cyanuré ordinaire, afin d'épaissir la couche de cuivre. Enfin, au bout d'un quart d'heure, on les enlève de nouveau et, après les avoir encore lavées à l'eau, on achève le cuivrage en solution sulfurique de sulfate cuivrique, avec une densité de courant plus forte. Cette dernière opération pourra durer de une demi-heure à une heure et demie, selon l'importance de la cémentation qui doit être effectuée.

**Remarque I.** — On sait que des phénomènes de diffusion des solides dans les solides se produisent très facilement aux températures élevées. Ces phénomènes n'apportent pratiquement aucune gêne appréciable à l'emploi du cuivre comme anticément.

**Remarque II.** — Après la trempe, la pièce pourra être décuivrée par électrolyse. — Le décuivrage n'est d'ailleurs pas indispensable, dans la plupart des cas.

#### 116. NOTE SUR LE LAITONNAGE.

*Buts de l'opération.* — Le dépôt de laiton peut donner à la pièce un aspect spécialement demandé. —

Accessoirement, il assure une certaine protection contre l'oxydation.

*Préparation des pièces.* — Les objets soumis au laitonage sont généralement en fer ou en zinc. On les cuivre avant d'effectuer le dépôt du laiton.

*Composition des bains.* — La formule ci-dessous est très employée :

Sulfitocyanure de cuivre et de potassium .....	30 grammes
Sulfitocyanure de zinc et de potassium .....	30 —
Eau .....	1 litre.

*Anodes.* — Elles sont en laiton (contenant  $\frac{2}{3}$  de cuivre et  $\frac{1}{3}$  de zinc). On leur donnera une grande surface, car elles ne se dissolvent pas facilement <sup>1</sup>.

*Marche de l'opération.* — La densité de courant doit être assez élevée pour que le zinc se dépose.

La couleur du dépôt fait connaître approximativement la proportion du cuivre et du zinc qu'il contient. On pourra faire varier cette proportion en agissant sur la densité de courant. Mais souvent, il faut ajouter au bain une nouvelle quantité soit de sel de cuivre, soit de sel de zinc.

*Délaitonage.* — Il s'effectue souvent par voie électrolytique.

1. On pourrait faciliter cette dissolution anodique en ajoutant à l'électrolyte un peu de chlorure d'ammonium.

## CHAPITRE XI

### ARGENT <sup>1</sup>

117. EXTRACTION ÉLECTROLYTIQUE DIRECTE DE L'ARGENT DES MINÉRAIS. — Aucune tentative industrielle ne paraît avoir été faite.

118. AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DE L'ARGENT. — Cette opération présente un gros intérêt et elle a été réalisée avec un plein succès.

#### Anciens procédés d'affinage (chimiques).

A. L'argent métallurgique, déjà purifié par une fusion oxydante prolongée, contient encore diverses impuretés et notamment on peut y trouver du fer, du plomb, du cuivre, du bismuth, de l'antimoine, du platine, de l'or, du tellure. Parmi tous ces corps, c'est le cuivre qui domine. Le tellure n'existe qu'en très faible quantité ; mais sa présence peut n'être pas négligeable car une minime proportion de ce corps suffit à rendre l'argent cassant.

La méthode classique d'affinage consiste à dis-

1. Pour le traitement du plomb argentifère, voir chapitre ix.

soudre l'argent impur dans l'acide sulfurique concentré. L'or et le platine restent inattaqués ; les autres métaux passent en solution à l'état de sulfates. On plonge alors dans la liqueur des lames de cuivre. L'argent seul est précipité. Il est recueilli, lavé, calciné et soumis à la fusion.

L'argent ainsi affiné contient encore du cuivre (ce qui n'est pas gênant pour la plupart des applications). (Il peut aussi renfermer du tellure si l'argent impur en contenait lui-même.)

B. Pour obtenir de l'argent très pur, on traite l'argent ordinaire par de l'acide azotique concentré et chaud. Il y a dissolution complète. On évapore jusqu'à siccité et l'on fond le résidu. L'azotate de cuivre est décomposé par la chaleur et passe à l'état d'oxyde. Si l'on reprend alors par l'eau, l'azotate d'argent seul se dissout. Après décantation, on précipite l'argent à l'état de chlorure par HCl. Le précipité, lavé, est chauffé avec de la soude caustique et du sucre, ce qui donne de l'argent spongieux (chaud d'argent). Celui-ci est lavé, séché et fondu. On obtient alors l'*argent vierge*.

Industriellement, on s'est presque toujours limité à l'affinage A ci-dessus.

### **Quelques avantages de l'affinage électrolytique de l'argent.**

a) Il sera facile, en raison de la place occupée par l'argent dans la série des tensions.

b) Lorsque l'argent soumis à l'affinage contient du tellure, l'élimination de ce métalloïde s'effectue sans difficulté.

c) L'équivalent électrochimique de l'argent :

$$\frac{1}{96570} \times 107,88$$

est très élevé (presque trois fois et demie celui du cuivre en solution cuivrique).

**Inconvénient.** — En raison de son prix considérable et de la lenteur relative de l'opération, l'argent contenu dans les bains ou constituant les électrodes représente une part importante du capital engagé.

#### 119. PROCÉDÉS D'AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE.

1° *Électrolyse d'un bain sulfurique (chaud).* — Elle a été abandonnée, car elle ne permettait pas l'emploi des sacs et diaphragmes destinés à recueillir et à séparer les boues métalliques.

De plus, la nécessité de chauffer était incommode et entraînait une dépense supplémentaire.

2° *Procédé Borchers.* — L'électrolyte était une solution d'azotates. Le métal à affiner était converti en grenaille, dans le but de faciliter sa dissolution. L'électrolyseur ne comportait pas de diaphragme. La solution entrait par la région cathodique et sortait après avoir traversé la région anodique ; l'appareil et le courant liquide étaient disposés de manière à empêcher les boues anodiques de se mélanger aux débris d'argent pouvant se détacher des cathodes.

3° *Procédé Möbius.* — L'électrolyseur comprend un long bac en pitchpin goudronné dans lequel plongent des cadres rectangulaires A également en bois. Chacun de ces cadres est fermé à sa partie infé-

rière par un grillage B sur lequel on a disposé un drap C. C'est sur ce drap que viendra tomber l'argent détaché des cathodes D.

Celles-ci sont formées par de minces lames d'argent ; elles sont légèrement huilées afin que l'argent déposé n'adhère pas fortement (le dépôt est d'ailleurs cristallin et peu solide). Deux lames de bois E, placées de part et d'autre de chacune des cathodes, sont déplacées parallèlement à celles-ci, de manière à faire tomber l'argent déposé<sup>1</sup>.

Les anodes F, constituées par le métal à affiner

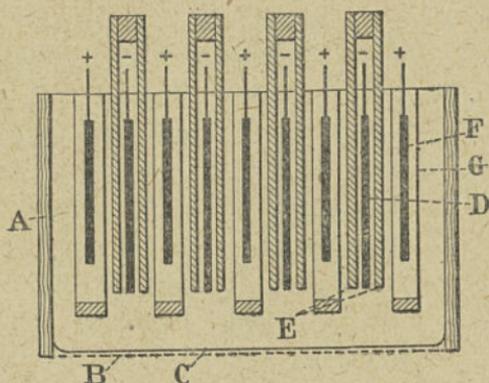


FIG. 22.

sont placées dans des sacs G en mousseline paraffinée<sup>2</sup> ou en toile à voile. Ces sacs sont destinés à recueillir le schlamm.

L'électrolyte est une solution étendue d'azotate d'argent (à 1 0/0 environ) additionnée d'un peu d'acide

1. Cette manière de recueillir l'argent est nécessitée par les excroissances gênantes que les cristaux d'argent formeraient sur les cathodes.

2. La paraffine a pour but de protéger l'étoffe contre l'acide.

azotique. La tension d'électrolyse varie autour de 1,5 volt. La densité de courant cathodique est ramenée progressivement de 3 ampères par décimètre carré (au début de l'opération) jusqu'à 2 ampères par décimètre carré, à mesure que la solution s'enrichit en azotate de cuivre<sup>1</sup>. En même temps, on profite de cette diminution de la densité cathodique (qui rend plus difficile la libération des ions  $\text{H}^+$ ) pour augmenter la conductivité du bain en ajoutant de l'acide azotique. La teneur en acide varie ainsi de 0,1 0/0 (début de l'opération) jusqu'à 1 0/0. Le rendement de courant moyen est 95 0/0.

Lorsque le bain contient trop de cuivre, on renouvelle la solution en partie ou en totalité. — Dans ce dernier cas, on commence souvent par faire déposer les dernières traces d'argent dissous en employant des anodes insolubles (en carbone) et en opérant avec une très faible densité de courant cathodique. Puis on remplace les cathodes d'argent par des cathodes de cuivre et l'on fait déposer ce dernier métal (avec une densité de courant plus forte).

*Remarque I.* — L'argent détaché des cathodes pendant la marche normale se dissout quelque peu dans le bain, ce qui entrave la raréfaction des ions Ag dans la région cathodique.

*Remarque II.* — Lorsque les anodes se désagrègent, le schlamm peut se trouver mélangé de débris d'argent non dissous. On pourra alors le traiter, hors des

1. Avec 4 0/0 de cuivre en solution, on obtient encore de l'argent pratiquement pur avec une densité de courant cathodique égale à 2,5 ampères par décimètre carré.

électrolyseurs, par de l'acide azotique ; on obtiendra ainsi un mélange d'azotates d'argent, de cuivre et des autres métaux attaquables. Tous ces métaux dissous seront enfin séparés électrolytiquement. Quant à la partie insoluble du schlamm elle sera traitée d'après les principes exposés au n° 108.

**Variante I.** — La cathode est une lame d'argent sans fin, mobile et de laquelle le métal déposé est détaché par des râcloirs.

**Variante II.** — On rend le dépôt d'argent adhérent aux cathodes en ajoutant de la gélatine à l'électrolyte.

Sous ses diverses formes, le procédé Möbius est très employé. L'argent obtenu titre de 99,90 à 99,95 0/0.

*4° Procédé Balbach.* — L'électrolyseur est formé par une auge de porcelaine dont le fond est recouvert de lames de graphite jouant le rôle de cathode. Les anodes, horizontales également, sont disposées sur un drap filtrant, étendu sur un grillage en bois.

L'électrolyte est nitrique, comme dans le procédé Möbius.

Le gros avantage du procédé Balbach réside dans la substitution du graphite à l'argent comme matière cathodique <sup>1</sup>. Cette substitution implique une notable diminution du capital immobilisé dans les appareils sous forme de métal.

Par contre la tension est plus élevée que dans le procédé Möbius, en raison du plus grand éloignement de l'anode et de la cathode. Le rendement de courant serait un peu moindre.

1. L'argent n'adhère pas au graphite.

**ARGENTURE**

120. PROCÉDÉS D'ARGENTURE DES OBJETS MÉTALLIQUES. — L'argenture des métaux peut être réalisée par plusieurs procédés dont les principaux sont l'argenture à la feuille, l'argenture chimique et l'argenture électrolytique.

1<sup>o</sup> *Argenture à la feuille.* — La surface de l'objet étant préalablement décapée, on y applique au moyen d'un brunissoir une feuille d'argent de faible épaisseur ; on chauffe ensuite jusqu'au rouge sombre ; il se produit alors un alliage de l'argent et du métal de l'objet, ce qui donne l'adhérence voulue.

Ce procédé a encore sa raison d'être pour les objets de grandes dimensions qui ne pourraient pas être introduits dans les bains.

2<sup>o</sup> *Argenture au trempé ou par friction.*

1<sup>re</sup> **Formule.** — On plonge les objets dans un bain à la température de 45° et contenant par litre 25 grammes de cyanure de potassium et 10 grammes d'azotate d'argent.

2<sup>e</sup> **Formule.** — On frotte la pièce avec une pâte humide contenant de la craie, de la crème de tartre, de l'azotate d'argent et du chlorure de sodium (argenture au pouce).

Ces procédés (qui ne sont guère utilisés que pour le cuivre ou le laiton) sont peu coûteux mais ne donnent qu'une argenture très superficielle.

3<sup>o</sup> *Argenture électrolytique.* — C'est actuellement le procédé le plus employé.

## 121. RÉALISATION DE L'ARGENTURE ÉLECTROLYTIQUE.

**Préparation des pièces.**

1<sup>er</sup> Cas. — Objets en cuivre, laiton, maillechort.

Les pièces seront polies, dégraissées et décapées. Si le dépôt d'argent doit avoir une grande épaisseur, on procédera à l'amalgamation préalable de l'objet <sup>1</sup>.

2<sup>e</sup> Cas. — Objets en étain ou en alliage riche en étain.

On peut employer deux méthodes de préparation.

A. Effectuer, avec une haute densité de courant, une argenture préalable dans le bain très conducteur ci-dessous :

Cyanure d'argent.....	35 grammes
Cyanure de potassium.....	145 —
Soude caustique.....	15 —
Eau .....	compléter à 1 litre.

L'argenture sera ensuite achevée dans les conditions ordinaires.

B. Cuiyrer préalablement la pièce.

Cette méthode B est moins utilisée que la précédente.

3<sup>e</sup> Cas. — Objets en zinc, fer, nickel, plomb anti-monié.

Ils seront cuivrés avant l'argenture.

**Constitution des bains.** — On emploie les solutions cyanurées, par exemple :

1. Le bain d'amalgamation contiendra par exemple 6 grammes de chlorure mercurique et 12 grammes de cyanure de potassium par litre.

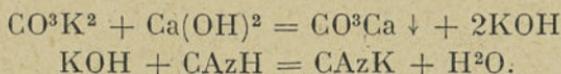
Cyanure d'argent.....	35 grammes
Cyanure de potassium.....	55 —
Eau .....	compléter à 1 litre.

### Remarques diverses.

I. — Il se forme évidemment dans une telle solution du cyanure double d'argent et de potassium. Ce sel pourrait être utilisé directement pour constituer les bains.

II. — Le chlorure d'argent donne un dépôt un peu plus blanc. Mais il a l'inconvénient d'empâter l'électrolyte.

III. — Les bains d'argenture, convenablement entretenus et alimentés peuvent durer plusieurs années. Mais, bien entendu, ils se chargent d'impuretés qu'il faut éliminer. Il importe surtout de décarbonater la solution. Ce but sera atteint par l'addition d'un lait de chaux suivi d'acide cyanhydrique en solution diluée. On aura :



Ces additions seront suivies d'une décantation et d'un tirage à clair.

**Anodes.** — Ce sont des plaques d'argent fin. On les immerge complètement afin qu'elles ne se rongent pas plus rapidement à la surface du bain que dans l'intérieur de celui-ci. Le fil de suspension peut sans inconvénient être en fer (ce métal n'étant pas sensiblement attaqué dans les bains cyanurés).

Quelquefois on fait usage d'anodes insolubles en platine.

**Densité de courant cathodique.** — Elle est généralement comprise entre 0,2 ampères par décimètre carré (à 15°) et 0,8 ampères par décimètre carré (à 70°).

**Procédés d'évaluation de l'épaisseur du dépôt pour la détermination du point d'arrêt de l'opération**<sup>1</sup>. — Cette détermination doit être aussi exacte que possible, en raison du prix élevé de l'argent.

**A. Balance argyrométrique.** — C'est une balance ordinaire dont l'un des bras de fléau porte un cadre auquel sont suspendues les pièces qu'on veut argenter. L'autre bras de fléau supporte un poids total égal au poids du cadre et des pièces à argenter, augmenté du poids d'argent qu'on juge utile de déposer et diminué de la poussée hydrostatique.

Lorsque les pièces ont reçu l'argenteure voulue, la balance arrive au zéro. Un dispositif convenable coupe alors le courant et actionne une sonnerie d'avertissement.

**B. Balance métallométrique ou coulommètre-balance.** — Le système précédent est évidemment fort incommode. Il n'est guère pratique de suspendre les objets à argenter au fléau d'une balance ; remarquons encore que dans ces conditions il est impossible d'agiter les cathodes.

Pour ces diverses raisons, on préfère ordinairement intercaler en série dans le circuit un voltamètre<sup>2</sup> à

1. L'évaluation de l'épaisseur du dépôt par le calcul n'est guère praticable parce que l'intensité du courant n'est jamais bien constante.

2. Au besoin, ce voltamètre pourra être shunté.

sulfate de cuivre avec une cathode-témoin suspendue au fléau d'une balance comme précédemment.

### Opérations subséquentes.

*Polissage du dépôt.* — Ici, le dépôt est d'un blanc mat<sup>1</sup>. On lui donne l'éclat voulu en le passant au disque-brosse ou au gratte-bosse (en présence d'un liquide émoullent tel qu'une décoction de guimauve<sup>2</sup>) puis au disque-chiffon garni de chaux, de rouge d'Angleterre ou de tripoli.

On obtient de meilleurs résultats en procédant en outre à un brunissage (Voir n° 22), (entre le gratte-bossage et le polissage final).

Le brunissage écrase le grain du métal et lui donne un éclat plus durable (le noircissement résultant des actions chimiques se produisant beaucoup moins facilement).

*Malage du dépôt (grainage).* — On recherche quelquefois un dépôt très mat. La matité naturelle du dépôt d'argent peut alors être augmentée par ponçage ou par sablage<sup>3</sup>.

*Palinage.* — Une foule de procédés permettent de donner aux dépôts d'argent des aspects assez variés.

*Vernissage.* — On effectue cette opération dans le but de protéger les dépôts très minces. Il est généralement fait usage de vernis « Zapon » .

1. Sauf pour les pièces très faiblement argentées (et qui ont été polies préalablement).

2. On peut utiliser la bière éventée et même l'eau de savon.

3. On peut encore faire un dépôt très mince sur un objet déjà mat.

**Récupération de l'argent des vieux bains.**

- 1<sup>o</sup> On fait évaporer complètement la solution;
- 2<sup>o</sup> Le dépôt solide est alors fondu avec une petite quantité de carbonate de calcium, dans un creuset. Il reste au fond de celui-ci un culot d'argent.

**Désargenteure.** — Cette opération doit être effectuée préalablement à la réargenteure.

1<sup>er</sup> *Cas.* — Le métal sous-jacent est le cuivre ou un alliage à base de cuivre.

On plonge alors l'objet dans un bain contenant (en volumes) 90 0/0 d'acide sulfurique à 66° B. et 10 0/0 d'acide azotique à 40° B. Ce mélange (qui est appelé *bain de dédrogue*) dissout l'argent mais pas le cuivre<sup>1-2</sup>. L'opération aura lieu de préférence vers 70° (bien qu'il soit possible de l'effectuer à froid).

2<sup>e</sup> *Cas.* — Le métal sous-jacent est le zinc, le fer, etc.

On procède alors par voie électrolytique. L'objet est plongé dans un vieux bain d'argenteure où on lui fait jouer le rôle d'anode<sup>3</sup>.

1. A condition qu'il reste bien anhydre.

2. L'argent dont se charge le bain de dédrogue pourra être recueilli à l'état de chlorure (par addition de HCl à la liqueur étendue d'eau).

3. La même méthode peut être appliquée dans le 1<sup>er</sup> cas ci-dessus.

## CHAPITRE XII

### OR

122. MINÉRAIS D'OR. — L'or se trouve à l'état natif<sup>1</sup>, c'est-à-dire non combiné, soit en grains (pépites<sup>2</sup>), soit en paillettes. Ces particules d'or sont disséminées soit dans des filons quartzeux, soit dans les *placers* (sables d'alluvions résultant de la désagrégation des masses quartzueuses), soit enfin dans des conglomérats (quartzeux ou pyriteux)<sup>3</sup>.

En général, les minerais d'or contiennent de 5 à 20 grammes d'or par tonne. On arrive à extraire plus de 85 0/0 du métal précieux.

### 123. MÉTALLURGIE DE L'OR.

1<sup>o</sup> Les minerais compacts sont séparés des matières pulvérulentes (qui contiennent aussi de l'or et qui sont

1. L'or existe aussi dans beaucoup de sulfures naturels de cuivre d'argent ou de plomb. — Quelquefois, on le rencontre combiné avec le tellure.

2. Très exceptionnellement, le poids des pépites peut atteindre plusieurs dizaines de kilogrammes.

3. Rappelons encore que beaucoup de rivières (par exemple l'Ariège) charrient de petites quantités d'or en paillettes extrêmement fines. Enfin, il peut exister des traces d'or en solution dans l'eau de la mer. On a même essayé d'en effectuer l'extraction électrolytique, sans aucun succès d'ailleurs.

recueillies), puis concassés et enfin bocardés en présence d'une grande quantité d'eau (dont le poids peut atteindre dix fois celui du minerai) jusqu'à ce que les fragments de roche soient réduits à l'état de boue (*pulpe*);

2° (1). Les sables aurifères, les poussières et les boues obtenues comme il vient d'être dit sont tamisées et amenées par l'eau sur des tables de cuivre, légèrement inclinées et couvertes de mercure (*tables d'amalgamation*). L'amalgame (verdâtre) s'enrichit progressivement en or. Finalement, on l'enlève et on le distille dans des cornues. Le mercure est recueilli et pourra servir de nouveau. Quant à l'or, il est coulé en lingots.

Il est à remarquer que l'on n'extrait guère, par ce procédé, que 55 0/0 environ de l'or contenu dans le minerai. Cela tient à ce que les particules d'or légères restent en suspension dans les couches supérieures de l'eau et n'entrent pas en contact avec les tables d'amalgamation. Ces particules sont alors entraînées au-delà par l'écoulement de l'eau;

3° Pour récupérer l'or non fixé par le mercure, on commence par classer les matières entraînées ci-dessus, suivant leur poids, à l'aide de différents appareils mécaniques : table à secousses, puis caisses de lavage (*spitzkasten*). On obtient ainsi :

Les *concentrales* (corpuscules lourds, pyriteux et riches en or);

1. Avant de procéder aux opérations 2°, on enrichit souvent les minerais par un lavage dans des canaux inclinés en bois (*stuices*) dont le fond est entaillé de petites rainures transversales: A cause de sa grande densité, l'or se rassemble dans ces rainures tandis que le sable est entraîné.

Les *tailings* (matières sableuses) ;

Les *slimes* (boues argileuses).

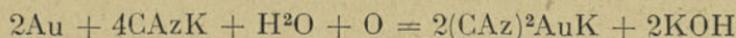
Ces résidus peuvent être traités par plusieurs méthodes :

A. Quelquefois, les « concentrates » sont grillés et traités par le chlore. Il se forme du chlorure d'or qu'on réduit par le sulfate ferreux, ce qui précipite l'or métallique. — Quant aux *tailings* et aux *slimes*, on les traite par cyanuration.

B. Actuellement on tend à traiter les trois catégories de résidus par cyanuration.

Les matières sont alors agitées *en présence de l'air* avec des solutions de cyanure de potassium dont la concentration varie selon le produit traité (1,5 0/0, en moyenne, pour les concentrates, 0,08 0/0 pour les *tailings* et 0,02 0/0 pour les *slimes*).

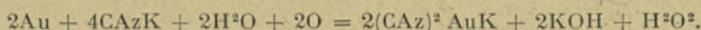
L'or se dissout et passe à l'état de cyanure double d'or et de potassium, suivant la réaction globale <sup>1</sup> :



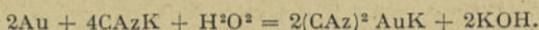
### Remarques diverses.

I. — Cette réaction ne s'accomplit que lentement, surtout si les particules d'or sont un peu grosses. La durée de la dissolution de l'or peut varier de quatre jours à trois semaines.

1. En réalité, il se forme d'abord de l'eau oxygénée :



Mais cette eau oxygénée disparaît en engendrant une nouvelle quantité de cyanure double :



On peut accélérer l'opération en broyant les concentrates en poudre fine, au contact de la solution de cyanure.

Si la réaction est trop lente, certains ennuis pourront survenir, notamment la décomposition du cyanure de potassium au contact de l'air (n° 9, 3° B, Remarque IV) et la formation de bleu de Prusse (ferrocyanure ferrique) par suite de la transformation, par oxydation, du sulfure de fer de la pyrite en sulfate ferrique.

II. — On peut économiser une certaine quantité de cyanure en lessivant les résidus aurifères avec une solution basique avant la cyanuration (afin de détruire les produits acides résultant de l'oxydation des pyrites).

III. — Très souvent, on remplace le cyanure de potassium par le cyanure de sodium qui est moins coûteux.

IV. — Lorsque la dissolution de l'or est suffisamment avancée, on décante la solution et on la filtre enfin sur banc de sable ou au filtre-presse.

4° Il reste à extraire l'or de la solution cyanurée. On peut employer pour cela deux méthodes :

A. *Procédé Mac Arthur et Forrest.* — La solution de cyanure double d'or et de potassium est traitée par de la tournure de zinc, ce qui précipite l'or métallique à l'état de boue. Cette boue est ensuite purifiée, principalement par l'acide sulfurique (concentré et bouillant).

B. *Extraction électrolytique.*

124. DISPOSITIF ET CONDITIONS D'ÉLECTROLYSE. —

Les électrolyseurs <sup>1</sup>, de très grandes dimensions <sup>2</sup>, sont souvent compartimentés par les anodes (qui alternativement dépassent la surface du bain sans toucher le fond du bac ou touchent le fond du bac sans affleurer à la surface du bain). Dans ces conditions, il est possible de réaliser une circulation de l'électrolyte à travers la suite des compartiments, de façon à effectuer une extraction continue et méthodique de l'or contenu dans les solutions cyanurées <sup>3</sup>.

### Renseignements divers.

I. — Les anodes sont le plus souvent en fer. On enveloppe ces anodes avec de la toile afin que le ferrocyanure ferrique qui se forme ne se répande pas dans la solution <sup>4</sup>.

II. — Les cathodes sont presque toujours en plomb (feuilles minces maintenues par des cadres en bois).

III. — La densité de courant est extrêmement faible en raison de la grande dilution de l'électrolyte <sup>5</sup>.

Cette densité est ordinairement comprise entre  $\frac{3}{1.000}$

et  $\frac{5}{1.000}$  d'ampère par décimètre carré.

IV. — Le rendement du courant est lui aussi extrê-

1. Construits en bois.

2. Ce grand encombrement des appareils est nécessité par l'énorme volume des solutions.

3. Un appareil de dimensions moyennes traitera par exemple 50 mètres cubes de liqueur par 24 heures.

4. Bien entendu, ce ferrocyanure ferrique sera utilisé.

5. Les valeurs  $\frac{3}{1.000}$  à  $\frac{5}{1.000}$  d'ampère par décimètre carré données ci-dessus seront souvent obtenues avec des tensions allant de 2 à 4 volts.

mement bas <sup>1</sup>. Il est ordinairement voisin de  $\frac{1}{100}$ .

V. — Cette valeur si faible du rendement de courant, décroissant encore à mesure que la liqueur s'appauvrit, rend impossible industriellement l'extraction complète de l'or contenu dans la solution cyanurée. Lorsque la teneur en or est devenue trop basse, cette solution est renvoyée aux appareils de lavage.

VI. — L'or déposé par l'électrolyse adhère aux cathodes de plomb <sup>2</sup>. Au bout d'un mois environ, ces cathodes sont enlevées pour la séparation de l'or. On les soumet d'abord à une liquation <sup>3</sup> en les faisant fondre à la température la plus basse possible. Il s'écoule alors du plomb pauvre et il reste un alliage riche en or. Cet alliage est finalement soumis à la coupellation <sup>4</sup>. On obtient ainsi de l'or titrant environ 90 0/0, avec comme impuretés principales du plomb, de l'argent et du platine et comme impuretés en teneur très minime, du palladium, de l'iridium, du ruthénium et du rhodium <sup>5</sup>.

**Remarque.** — On a proposé (Neumann) de remplacer les cathodes de plomb par des cathodes de graphite. La

1. C'est encore une conséquence de la faible concentration de la solution.

2. Le plomb peut fixer jusqu'à 12 0/0 d'or.

3. Rappelons que d'une manière générale, on appelle *liquation* l'opération qui consiste à séparer les divers constituants d'un alliage (métaux purs, combinaisons définies, eutectiques) par fusion lente ou par refroidissement lent de l'alliage fondu.

4. Le principe de la coupellation consiste à oxyder le plomb par chauffage dans un courant d'air et à éliminer la litharge formée. (Pour cela, on fait écouler la plus grande partie de celle-ci; les dernières traces en sont absorbées par le revêtement marneux de la coupelle). Finalement, le métal précieux reste seul.

5. Ces derniers corps sont parfois absents.

coupefaction serait donc supprimée et il serait possible d'employer directement ces cathodes chargées d'or comme anodes à l'affinage.

A l'heure actuelle, on ne peut pas encore prévoir l'avenir réservé à ce mode opératoire.

#### 125. COMPARAISON DE L'EXTRACTION ÉLECTROLYTIQUE ET DE LA PRÉCIPITATION PAR LE ZINC.

1° Dans l'extraction électrolytique, on n'est pas obligé d'avoir une solution si riche en cyanure qu'avec le procédé Forrest ;

2° La méthode par électrolyse réduit les pertes de cyanure au minimum ;

3° Il est plus facile de recueillir intégralement l'or métallique déposé électrolytiquement que l'or métallique précipité par le zinc ;

4° L'or obtenu par l'électrolyse contient moins d'impuretés gênantes que l'or obtenu par la méthode de Forrest ;

5° L'équivalent électrochimique de l'or :

$$\frac{1}{96.570} \times \frac{196,2}{1}$$

(puisque ici l'or est monovalent<sup>1</sup>) est très élevé<sup>2</sup>.

Mais nous avons vu que le rendement du courant était extrêmement faible.

Observons à ce sujet que les considérations relatives

1. Dans l'électrolyse du cyanure double d'or et de potassium, ce sont les ions K<sup>+</sup> qui se déchargent sur la cathode, l'or étant alors déposé par action secondaire.

2. Plus de six fois celui du cuivre en solution cuivrique.

à la dépense d'énergie ont ici peu d'importance en raison du prix très élevé du métal obtenu ;

6° A production journalière égale, l'extraction électrolytique de l'or implique un encombrement plus grand et une immobilisation de métal précieux plus considérable que la précipitation par le zinc ;

7° On remarquera que la méthode par électrolyse n'exige pas la création de l'installation électrique, celle-ci existant déjà pour la préparation mécanique des minerais.

**Résultats industriels.** — A l'heure actuelle, l'extraction électrolytique est encore très sérieusement concurrencée par la précipitation par le zinc, mais semble pourtant gagner du terrain.

#### 126. AFFINAGE ÉLECTROLYTIQUE DE L'OR.

**Principes de l'opération (Procédé Wohlwill).** — On emploie comme électrolyte une solution très étendue de chlorure aurique additionnée d'acide chlorhydrique<sup>1-2</sup>. Les anodes sont constituées par l'or soumis à l'affinage et les cathodes sont des lames d'or pur.

L'or à affiner renferme en général de notables quantités de plomb, d'argent et de platine avec des proportions très minimes de palladium, d'iridium, de ruthénium et de rhodium. Le plomb et l'argent, passant à l'état de chlorures, se déposent. Mais la précipitation n'est pratiquement suffisante que pour l'argent<sup>3</sup> ; le

1. Ou ce qui revient au même, une solution d'acide chloroaurique.

2. Et quelquefois aussi d'un peu de chlorure de sodium.

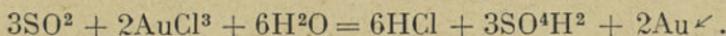
3. Cependant le chlorure d'argent est faiblement soluble dans l'acide chlorhydrique (et dans les chlorures alcalins). Aussi lorsque l'anode a une forte teneur en argent (plus de 5 0/0), un peu de ce métal se dépose sur la cathode.

chlorure de plomb est en effet très appréciablement soluble, d'autant plus qu'on opère à chaud. On précipite alors le plomb restant en solution en ajoutant périodiquement un peu d'acide sulfurique à l'électrolyte.

Le platine et le palladium passent aussi à l'état de chlorures. Mais leur potentiel de décharge étant plus élevé que celui de l'or, ils ne se déposent pas à la cathode, tout au moins tant que leur concentration dans la solution ne devient pas trop grande. Lorsque la solution est à sa concentration ordinaire en chlorure aurique (30 grammes d'or par litre), le platine se dépose si sa concentration vient à dépasser 55 à 60 grammes par litre ; le palladium se dépose quand sa concentration dépasse 5 grammes par litre <sup>1</sup>.

Enfin, l'iridium, le ruthénium et le rhodium tombent dans les boues anodiques.

**Remarque I.** — Lorsque les concentrations du platine et du palladium dans l'électrolyte ont atteint des valeurs trop élevées pour que la séparation électrolytique puisse être continuée, la solution est enlevée de l'électrolyseur et traitée chimiquement. On fait d'abord agir de l'anhydride sulfureux, ce qui précipite l'or selon la réaction :

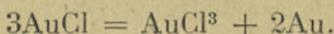


1. Le potentiel électrolytique du palladium est situé dans la série des tensions (Voir n° 3) avant les potentiels électrolytiques du platine et de l'or. Mais ici l'ordre des potentiels de décharge n'est plus le même; le potentiel de décharge du palladium est placé plus près de celui de l'or que le potentiel de décharge du platine, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par les indications numériques données ci-dessus.

Ce fait, contraire à la règle générale, résulte apparemment de circonstances particulières à l'opération (formation d'ions complexes ou de valence inusitée, nature de la cathode?).

Après filtration de la liqueur, le platine est à son tour précipité à l'état de chloroplatinate par le chlorure d'ammonium.

**Remarque II.** — En réalité, la solution électrolysée contient non seulement du chlorure aurique mais aussi du chlorure aureux. Cela paraît résulter de ce que l'acide chloroaurique  $\text{AuCl}^4\text{H}$  ou  $\text{AuCl}^3$ ,  $\text{HCl}$  est capable de produire, avec l'or anodique, du chlorure aureux  $\text{AuCl}$ . Remarquons d'ailleurs que lorsque la température s'élève, le chlorure aureux engendre du chlorure aurique suivant la réaction classique :



Les deux transformations inverses étant possibles, un équilibre s'établira (pour des concentrations et une température déterminées) entre les ions aureux et aurique.

**Remarque III.** — L'expérience montre que le poids d'or dissous à l'anode, pour une quantité donnée d'électricité ayant traversé celle-ci, est d'autant plus faible que la densité de courant est plus élevée.

Ainsi, Wohlwill donne les chiffres suivants (relatifs à une solution portée à la température de  $70^\circ$  et contenant par litre 30 grammes d'or et 20 grammes d'acide chlorhydrique).

<i>Densité de courant.</i>	<i>Poids d'or dissous à l'anode par un ampère-heure.</i>
4,89 ampères par $\text{dm}^2$	3,351 grammes.
9,83 — — —	2,642 —
15,00 — — —	2,529 —

Cela paraît indiquer que la dissolution anodique à l'état aurique est d'autant plus importante, relativement à la dissolution anodique à l'état aureux que la densité de courant est plus grande. En effet, l'équivalent électrochimique de l'or à l'état aureux est :

$$\frac{1}{96.570} \times \frac{196,2}{1},$$

tandis que l'équivalent électrochimique de l'or à l'état aurique est :

$$\frac{1}{96.570} \times \frac{196,2}{3}.$$

Observons que le fait expérimental, indiqué ci-dessus résulte aussi d'une passivité de l'anode d'or, croissant avec la densité de courant. On constate en solution neutre un grand dégagement d'oxygène et en solution chlorhydrique, un dégagement de chlore qui se manifeste aux fortes densités de courant.

Une température élevée diminue cette passivité de l'anode d'or. On opère ordinairement entre 50 et 70°.

**Remarque IV.** — L'expérience montre également que le poids d'or déposé à la cathode, par une quantité donnée d'électricité, est d'autant plus faible que la densité de courant est plus élevée.

Wohlwill donne, pour la solution étudiée à la Remarque précédente, les chiffres ci-dessous :

<i>Densité de courant.</i>	<i>Poids d'or déposé à la cathode par un ampère-heure.</i>
4,89 ampères par dm <sup>2</sup>	3,019 grammes.
9,83 — — —	2,518 —
15,00 — — —	2,570 —

*Choix de la densité de courant.* — Il est déterminé par les considérations suivantes :

a) Le poids d'or fin obtenu par ampère-heure est d'autant plus grand que la densité de courant est plus basse, comme le montrent les tableaux ci-dessus.

Mais cette considération n'a que très peu d'importance car le prix de l'énergie est ici presque négligeable <sup>1</sup>.

b) Une trop grande densité de courant détermine une perte de chlore à l'anode.

c) Une densité de courant suffisamment élevée égalise la dissolution de l'anode et l'accroissement de la cathode (Voir les tableaux ci-dessus.)

d) Il y a un intérêt capital à diminuer l'importance du poids d'or immobilisé relativement à la production journalière. Cette considération essentielle conduit à intensifier la production par l'adoption de fortes densités de courant.

On choisit ordinairement 10 ampères par décimètre carré (ce qui, dans les installations actuelles, demande une tension voisine de 1 volt).

*Pureté de l'or obtenu.* — Il titre environ 99,98 0/0.

**Exemple d'une installation.** — Les cuves, de petites dimensions, sont en porcelaine. Chaque cuve contient 20 anodes (épaisses de 12 millimètres chacune) et 21 cathodes (feuilles d'or pur) de même surface. La distance entre électrodes est 3 centimètres ; ces électrodes sont montées en parallèle. La tension d'électrolyse est 1 volt et la température 55°.

1. On obtient 15<sup>k</sup>,5 d'or fin avec une dépense de 1 cheval-jour

## 127. DORURE.

**Observation générale.** — Industriellement, la dorure comprend très souvent deux opérations :

1<sup>o</sup> Obtention du dépôt d'or ;

2<sup>o</sup> Coloration de ce dépôt (dorure rouge, verte, etc.).

Ces deux opérations peuvent être réunies en une seule.

**Procédés de dorure.** — On peut effectuer la dorure à l'or libre, au mercure, au trempé et électrolytiquement.

A. *Dorure à l'or libre.* — Dans cette méthode, l'or métallique est fixé mécaniquement sur l'objet. Par exemple, on collera sur celui-ci des feuilles d'or très minces (dorure à la feuille) ; la substance de l'objet peut alors être absolument quelconque. — Ou encore, on frotte un objet de cuivre ou d'argent avec de l'or pulvérulent humecté par de l'eau salée (dorure au bouchon).

B. *Dorure au mercure.* — L'objet (métallique) étant préalablement décapé, on le frotte avec un gratte-bosse chargé d'un amalgame d'or. (Celui-ci se prépare en alliant 8 parties de mercure avec 1 partie d'or.) — L'objet est ensuite chauffé au rouge, ce qui chasse le mercure.

La couche d'or ainsi déposée est extrêmement adhérente et peut être facilement polie. Mais le procédé au mercure est malsain et relativement coûteux.

C. *Dorure au trempé.* — Le métal de l'objet étant préalablement décapé, on commence souvent par le plonger dans une solution d'azotate de mercure, ce qui

a pour effet de recouvrir la pièce d'une légère couche mercurielle. (On dit alors que la pièce est « blanchie ».) Puis cette pièce est immergée pendant une minute dans une solution bouillante contenant par exemple 20 grammes d'or à l'état de chloruré, 375 grammes de carbonate acide de potassium et 1 litre d'eau. — On peut encore employer directement l'un des bains indiqués ci-dessous pour l'électrolyse en augmentant un peu la teneur en cyanure de potassium. (Souvent on ajoute aussi 1 gramme de soude caustique par litre). La température sera voisine de 70°.

Signalons encore, à titre documentaire, la dorure à l'or potable.

La dorure au trempé donne une couche d'or très mince. Ce procédé est très utilisé pour les objets de prix minime.

D. *Dorure électrolytique.* — C'est la méthode qu'on emploie le plus généralement, surtout lorsque le dépôt doit avoir une épaisseur notable.

### Réalisation de la dorure électrolytique.

*Préparation des pièces.* — Le métal de l'objet à dorer sera d'abord poli, dégraissé et décapé. Mais selon sa nature, il peut y avoir lieu de le recouvrir d'un métal intermédiaire convenablement choisi, avant d'effectuer la dorure.

C'est ainsi que l'on a soin de cuivrer le zinc, l'étain, les alliages à base d'étain, le plomb, le plomb antimoine et très fréquemment aussi le fer (bien que ce métal puisse être doré immédiatement).

Le cuivre, l'argent, le nickel prennent directement

la dorure. — Les objets en fer pourront donc être nickelés.

Quelquefois on dépose après le cuivre une légère couche de mercure dans le but d'augmenter l'adhérence du dépôt d'or qui sera produit ultérieurement (procédé au « faux nitraté »).

Enfin, pour la dorure à très faible épaisseur, on dépose avant l'or une couche de laiton, la couleur de cet alliage étant très voisine de celle du métal précieux.

*Constitution des bains.* — On emploie les compositions suivantes<sup>1</sup> :

A.	Chlorure d'or (à 50 % d'or) <sup>2</sup> .....	6 grammes
	Ammoniaque <sup>3</sup> .....	18 cent. cubes
	(pesant environ 925 grammes par litre).	
	Cyanure de potassium.....	8 grammes
	Eau..... compléter à	1 litre.
B.	Chlorure d'or (à 50 % d'or).....	3 grammes
	Phosphate de sodium.....	60 —
	Sulfite de sodium.....	6 —
	Cyanure de potassium.....	2. —
	Eau..... compléter à	1 litre

*Anodes.* — Elles sont ordinairement :

En platine. — Cela est très coûteux.

1. Il peut aussi être fait usage d'une solution de sulfocyanure d'or et de potassium à la concentration de 8 grammes par litre. Signalons encore que Watt avait indiqué une solution contenant uniquement du chlorure d'or et du cyanure de potassium. Ce bain donne de bons résultats. Mais, ainsi que celui au sulfocyanure, il a l'inconvénient d'une grande résistivité.

2. Le corps usuellement appelé chlorure d'or est en réalité de l'acide chloroaurique hydraté et répond à peu près à la formule  $\text{AuCl}_3, \text{HCl}, 3\text{H}_2\text{O}$ .

3. Lorsqu'on mélange l'acide chloroaurique avec l'ammoniaque, il se produit un précipité d'or fulminant  $\text{Au}_2\text{O}_3 (\text{AzH}_3)^4$ . Ce précipité qu'on se gardera bien de sécher sera dissous dans le cyanure de potassium.

En or. — L'anode est alors partiellement soluble.

En fer. — Il faut que la composition de la solution assure la passivité anodique <sup>1</sup>.

En carbone graphitisé. — Dans ce cas, on entoure généralement l'anode d'un sac de coton destiné à retenir les débris provenant de la désagrégation.

*Renseignements divers.* — I. — Lorsqu'on opère à chaud (la température étant alors voisine de 65°), on fait usage du bain B indiqué ci-dessus.

II. — Il est évident qu'il faut entretenir le bain en ajoutant périodiquement de petites quantités des divers sels alcalins et du sel d'or (même lorsque l'anode est en or). — Il y a intérêt à compenser l'évaporation en réintroduisant dans le bain les eaux de lavage des objets dorés. — A intervalles réguliers, on tire la solution à clair. Les boues sont soigneusement recueillies ; après calcination elles seront vendues aux usines d'affinage.

Un bain soigneusement entretenu dure en moyenne une année.

III. — Pour obtenir des dépôts épais extrêmement adhérents, on peut employer le procédé dit « au nitraté ».

L'objet (en cuivre ou fortement cuivré) reçoit par électrolyse une première couche d'or, puis une couche de mercure qu'on vaporise en chauffant lentement. Ces opérations sont répétées plusieurs fois ; bien entendu, on termine en donnant une couche d'or.

*Coloration de la dorure.* — Elle dépend d'abord de

1. Cependant on peut admettre la formation d'un peu de ferrocyanure.

la densité du courant. Le dépôt est d'autant plus foncé que cette densité est plus élevée.

Mais c'est surtout par l'addition de sels de métaux étrangers qu'il est possible de faire varier la couleur <sup>1</sup>. Ainsi, l'or rouge s'obtiendra par l'addition d'un sel de cuivre, l'or vert s'obtiendra par l'addition d'un sel d'argent, etc. — On obtient un dépôt d'or jaune lorsque l'électrolyte est parfaitement pur.

*Remarque.* — On peut effectuer directement le dépôt d'or coloré. Mais il est plus rationnel de constituer deux bains. Le premier, appelé *bain de charge*, produit le dépôt fondamental avec l'épaisseur voulue. Le second, appelé *bain de teinte*, donne la coloration demandée (en une minute environ) <sup>2</sup>.

*Évaluation de l'épaisseur du dépôt d'or.* — On emploiera le dispositif B indiqué pour l'argenture.

*Polissage du dépôt.* — On procède de façon analogue à celle qui a été exposée pour l'argent (N<sup>o</sup> 121).

*Vernissage.* — Il a pour but de protéger les dépôts très minces. On emploie le vernis « Zapon ».

*Récupération de l'or des vieux bains d'électrolyse.*

1<sup>o</sup> On fait évaporer complètement la solution ;

2<sup>o</sup> Le dépôt solide est alors mélangé à de la litharge et à du charbon de bois, additionnés de carbonate de sodium.

On fond le mélange dans un creuset ; il reste un culot de plomb qui contient la totalité de l'or (et de

1. Il est évident qu'ici l'influence de la densité de courant prend une importance capitale en raison des phénomènes de séparations électrolytiques.

2. Avec cette organisation, on utilise les bains de teinte appauvris en or pour faire le plein des bains de charge.

l'argent, s'il existe). Ce plomb riche sera traité suivant les procédés classiques (coupellation, etc.).

*Déodorure.* — Les objets en cuivre doré, par exemple, seront plongés à froid dans un mélange contenant :

Acide sulfurique concentré .....	1	litre
— chlorhydrique concentré .....	0,2	—
— azotique concentré.....	0,05	—

Dans certains cas, on effectue la déodorure électrolytiquement, en faisant fonctionner l'objet comme anode dans une solution de cyanure de potassium ; en particulier cette méthode est utilisée lorsque le métal sous-jacent est le fer.

APPENDICE

**Note sur l'emploi de l'analyse  
électrolytique**



## APPENDICE

### NOTE SUR L'EMPLOI DE L'ANALYSE ÉLECTROLYTIQUE

#### 128. LES DIVERSES MÉTHODES.

1<sup>o</sup> **Méthode principale.** — **Analyse par séparation électrolytique.** — Soit par exemple à effectuer l'analyse d'un alliage. On attaquera chimiquement cet alliage de manière à faire passer les divers métaux en solution. Puis on réalisera la séparation électrolytique de ces métaux.

Pour cela, on opère pour chaque métal à tension cathodique constante. Cette tension cathodique doit être inférieure d'au moins  $\frac{1}{10}$  de volt au potentiel de décharge du métal le plus voisin de celui qu'on dépose (*condition qui n'est évidemment pas réalisable si les potentiels de décharge sont ou deviennent très voisins*). — On obtiendra une tension cathodique exactement déterminée en la réglant isolément avec une électrode normale de comparaison (ce qui est précis mais pas très pratique) ou en faisant usage d'une large anode de platine platiné dont l'état de polarisation pourra être considéré comme constant et en se contentant

alors de régler la tension aux bornes du voltamètre (moyen moins précis mais beaucoup plus commode <sup>1</sup>).

L'analyse par séparation électrolytique a l'inconvénient d'être lente ; en effet, l'intensité du courant diminue en tendant vers zéro à mesure que le métal déposé se raréfie dans la solution.

### Renseignements divers.

I. — On réalise autant que possible les conditions classiques permettant l'obtention rapide de bons dépôts (agitation du bain ou des cathodes, température élevée, etc.).

II. — Lorsque les potentiels de décharge des métaux à séparer sont situés de part et d'autre de celui de l'hydrogène <sup>2</sup>, on peut accélérer l'opération en effectuant l'électrolyse en présence d'une assez grande concentration d'ions  $H^+$ , c'est-à-dire en milieu notablement acide.

On remarquera à cette occasion que *celui des deux métaux dont le potentiel de décharge est supérieur à celui de l'hydrogène ne peut pas se déposer dans un tel milieu, tout au moins en principe* (Voir n° 5).

Signalons encore que *dans ces conditions l'observation du dégagement d'hydrogène peut assez souvent être*

1. Lorsqu'on connaît très exactement les conditions de l'expérience, on peut encore régler la tension cathodique d'après la densité de courant.

2. On remarquera que ce gaz présente deux potentiels de décharge différents au cours de l'expérience ; le premier correspond à la surtension sur la matière primitive de la cathode ; le second correspond à la surtension sur le métal déposé.

*utilisé pour le réglage de la tension cathodique.* Mais il importe de bien tenir compte des surtensions qui se manifestent pour la libération des ions  $\overset{+}{\text{H}}$ .

III. — On voit, d'après ce qui précède, que la situation des potentiels de décharge des métaux à séparer de part et d'autre du potentiel de décharge de l'hydrogène est une circonstance très avantageuse. Lorsque cette circonstance ne se présente pas d'elle-même, on peut la réaliser au moyen des artifices suivants :

a) Ajouter à la solution un dépolarisant (oxydant). — On diminue ainsi la surtension de l'hydrogène, ce qui peut permettre d'entraver le dépôt du métal dont le potentiel de décharge est le plus élevé.

b) Adopter pour constituer la cathode une matière qui donne une grande surtension pour la décharge de l'hydrogène. (Exemple : une cathode de zinc provoque une surtension d'environ 0,70-volt.) — On peut ainsi favoriser le dépôt de certains métaux ; mais il importe de tenir compte du fait indiqué au dernier renvoi.

c) Enfin, on peut au besoin modifier considérablement l'ordre de décharge des divers métaux (y compris l'hydrogène) en engageant ces corps dans des ions complexes.

Remarquons à ce sujet que certains métaux ne se déposent pas s'ils sont en solution dans un milieu complexe convenablement choisi. Par exemple, le fer ne se dépose pas en bain cyanuré (Voir n° 9, 3° B, Remarque I, Renvoi).

IV. — On emploie généralement une cathode <sup>1</sup> en

1. Cette cathode sera dépolie au jet de sable, pour favoriser l'adhérence du dépôt.

toile <sup>1</sup> de platine iridié <sup>2</sup> (à 10 0/0 d'iridium) et exceptionnellement une cathode de cuivre.

Un autre procédé consiste à faire usage d'une cathode de mercure. Le métal déposé passe alors à l'état d'amalgame.

V. — L'anode est ordinairement en platine.

VI. — Certains métaux se déposent à l'anode <sup>3</sup> sous forme d'oxydes. Ainsi le plomb et le manganèse se déposent à l'état de  $PbO^2$  et de  $MnO^2$ .

VII. — L'électrode ayant été préalablement tarée, une nouvelle pesée fera connaître le poids du métal déposé.

Cette pesée sera bien entendu précédée d'un rinçage et d'un séchage. Celui-ci est particulièrement délicat s'il s'agit d'un amalgame <sup>4</sup> et il faut procéder dans ce cas d'une manière toute spéciale (séchage à l'alcool et à l'éther).

Certains dépôts sont transformés avant pesée ; c'est ainsi qu'on calcine le bioxyde  $MnO^2$  pour le faire passer à l'état d'oxyde salin  $Mn^3O^4$ .

D'une manière générale, le corps restant en solution peut être dosé par les méthodes chimiques usuelles.

1. Relativement aux électrodes massives, la toile de platine permet d'économiser plus de 60 0/0 du poids de ce métal.

2. Le platine pur a l'inconvénient de prendre peu à peu la faculté d'absorber les gaz, ce qui fausse les mesures pondérales.

3. Ces corps étant engagés dans des anions complexes et la solution contenant des cations ( $H^+$  ou autres) de faible potentiel de décharge dont la présence empêche les métaux considérés de se déposer sur la cathode.

4. Lorsque l'amalgame est alcalin ou alcalino-terreux, on peut le décomposer en présence de l'eau (par les procédés qui ont été employés dans l'industrie des alcalis et du chlore) et doser chimiquement la base mise en liberté.

## 2<sup>o</sup> Méthodes secondaires.

A. *Analyse par mesure des conductibilités.* — On peut effectuer, par exemple, des dosages acidimétriques. Cela présente quelque utilité dans les cas où les réactifs colorés sont décomposés par les liqueurs à analyser <sup>1</sup> ou encore lorsque la couleur propre de ces liqueurs empêche de constater le virage.

La méthode consiste à ajouter à la solution proposée une liqueur alcaline titrée (très concentrée, afin de ne pas trop changer le volume de la solution). Si l'acide à doser est fort (c'est-à-dire fortement dissocié), la conductivité passe par un minimum nettement marqué au moment de la neutralité <sup>2</sup>.

*Remarque.* — Si l'acide à doser est faible, le minimum de conductivité (peu marqué) a lieu avant la neutralité ; le point de neutralité n'est indiqué sur la courbe des conductivités que par un coude arrondi et la méthode est alors difficilement applicable.

B. *Analyse par mesure des forces électromotrices.* — La mesure d'un potentiel électrolytique ou d'une tension d'électrolyse peut mettre en évidence, au cours d'un titrage, l'apparition ou la disparition d'un corps.

Ces méthodes sont ordinairement remplacées par des procédés d'une mise en œuvre moins compliquée <sup>3</sup>.

1. Un cas assez important est celui où le liquide à analyser contient du chlore.

2. Rappelons qu'après les ions  $H^+$  ce sont les ions  $OH^-$  qui possèdent la plus grande mobilité.

3. Signalons l'application de la méthode B à la mesure de la solubilité des sels pratiquement insolubles. (On utilise pour cela les formules classiques des piles de concentration). Cette mesure, très intéressante au point de vue scientifique, n'a guère d'utilité industrielle.

129. CONDITIONS D'APPLICATION. — CONCLUSIONS.  
— Sauf pour quelques cas exceptionnels, on n'emploie dans l'industrie que la méthode par séparation électrolytique.

Cette méthode a l'inconvénient d'exiger des appareils de prix relativement élevé (à cause du platine). Elle a encore le désavantage d'être plutôt lente ; mais il importe de remarquer qu'un même expérimentateur peut effectuer simultanément un grand nombre d'analyses, à condition de disposer d'un matériel suffisant.

Tout compte fait, la séparation électrolytique rend de grands services pour l'analyse des alliages et des minerais. *Son emploi paraît donc appelé à se généraliser dans les industries métallurgiques. Mais il importe de ne pas perdre de vue que dans la plupart des cas l'analyse électrolytique ne peut être employée seule et qu'elle doit être secondée par l'analyse chimique ordinaire.*

---

# TABLE DES MATIÈRES

---

PRÉFACE.....	pages.
	V

## PREMIÈRE PARTIE

### PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA MÉTALLURGIE ÉLECTROLYTIQUE

CHAPITRE I.	— Série des tensions, extraction et affinage électrolytiques, qualité des dépôts métalliques, rendements.....	3
CHAPITRE II.	— Matériel, opérations auxiliaires et applications spéciales de l'électrométallurgie par voie humide.....	33
Section I.	— Matériel.....	33
Section II.	— Opérations auxiliaires.....	49
Section III.	— Quelques applications spéciales : galvanoplastie, galvanotypie, électrogravure.....	60
CHAPITRE III.	— Métallurgie électrolytique par voie sèche.	69

## SECONDE PARTIE

### MONOGRAPHIES DES PRINCIPALES MÉTALLURGIES

CHAPITRE I.	— <i>Sodium</i> .....	75
	Extraction du sodium.....	79
	Usages.....	82
CHAPITRE II.	— <i>Calcium</i> .....	83
	Extraction.....	84
	Affinage du calcium brut.....	85
	Usages.....	86
CHAPITRE III.	— <i>Magnésium</i> .....	88
	Extraction.....	89
	Usages.....	90
CHAPITRE IV.	— <i>Aluminium</i> .....	93
	Préparation des matières premières.....	95
	Les fours et leur conduite.....	99

	pages.
	Usages de l'aluminium..... 101
	Alliages de l'aluminium..... 103
CHAPITRE V. —	<i>Zinc</i> ..... 106
	Extraction du zinc par électrolyse ignée.. 108
	Extraction du zinc par électrolyse aqueuse. 111
	Zingage..... 118
CHAPITRE VI. —	<i>Fer</i> ..... 124
	Propriétés et usages du fer électrolytique. 128
	Fabrication du fer électrolytique..... 134
	Acierage..... 135
CHAPITRE VII. —	<i>Nickel</i> ..... 137
	Affinage électrolytique du nickel..... 140
	Nickelage..... 142
CHAPITRE VIII. —	<i>Étain</i> ..... 149
	Récupération électrolytique de l'étain des déchets de fer-blanc..... 160
	Étamage..... 161
CHAPITRE IX. —	<i>Plomb</i> ..... 164
	Affinage électrolytique du plomb..... 164
CHAPITRE X. —	<i>Cuivre</i> ..... 172
Section I. —	Extraction directe du cuivre des minerais 175
Section II. —	Essais d'extraction du cuivre contenu dans les mattes..... 181
Section III. —	Affinage électrolytique du cuivre..... 182
	Fabrication électrolytique de tubes sans soudure..... 202
	Cuivrage..... 206
	Obtention des réserves sur les pièces à cé- menter..... 212
	Laitonage..... 215
CHAPITRE XI. —	<i>Argent</i> ..... 217
	Affinage électrolytique de l'argent..... 217
	Argenture..... 223
CHAPITRE XII. —	<i>Or</i> ..... 229
	Métallurgie de l'or..... 229
	Affinage électrolytique..... 237
	Dorure..... 241

## APPENDICE

## NOTE SUR L'EMPLOI DE L'ANALYSE ÉLECTROLYTIQUE

Les diverses méthodes.....	249
Conditions d'application. — Conclusions.....	254



DUNOD, Éditeur, 47-49, Quai des Grands-Augustins, PARIS (VI<sup>e</sup>)

**L'électrochimie et l'électrometallurgie**, par A. LEVASSEUR, ingénieur civil, professeur à l'École Bréguet. 267 pages 14 × 22, avec 44 figures. 2<sup>e</sup> édition. 1919..... 16 fr.

**Les fours électriques industriels et les fabrications électrothermiques**, par J. ESCARD, ingénieur civil, lauréat de l'Institut. VIII-652 pages 16 × 25, avec 265 figures et 40 planches. 1919..... 80 fr.

**Les fours électriques de laboratoire** : Analyses et incinérations; Fusions et volatilisations; Essais et recherches chimiques, métallurgiques et céramiques; Trempe et traitements divers des métaux et alliages, par J. ESCARD, ingénieur civil. VI-88 pages 16 × 25, avec 72 figures. 2<sup>e</sup> édition. 1920... 9 fr.

**L'électrometallurgie du fer et de ses alliages**, par J. ESCARD, ingénieur civil, lauréat de l'Institut et de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale. IX-811 pages 16 × 25, avec 368 figures. 1920..... 90 fr.

**Toute la chimie minérale par l'électricité** : Fabrication de tous les produits, à la portée de tous, par des moyens électriques et nouveaux et leur extraction directe de toutes les mines et de toutes les sources dont l'analyse et le traitement électrochimiques sont donnés pour chacune, par J. SÉVERIN. 809 pages 16 × 25, avec 64 figures. 2<sup>e</sup> édition. 1910. Relié toile, 34 fr. 50; broché..... 30 fr.

**Étude résumée des accumulateurs électriques**, par L. JUMAU, ingénieur-électricien, lauréat de l'Institut. 296 p. 16 × 25, avec 124 figures. 1919..... 30 fr.

**Les industries métallurgiques à l'avant guerre. Leur avenir**, par L. GUILLET, professeur au Conservatoire national des Arts et Métiers et à l'École centrale des Arts et Manufactures. VII-768 pages 16 × 25, avec 275 figures et 44 planches. 1917..... 72 fr.

**Les laboratoires sidérurgiques**. Manuel pratique à l'usage des chimistes-métallurgistes, par A. LEDEBUR. 9<sup>e</sup> édition, revue par W. HEIKE et traduite par M. DIAMANT, licencié ès sciences et M. COSTE, préparateur à la Sorbonne. 224 pages 14 × 22, avec 26 fig. 1914. Relié toile, 12 fr. 50; br. 9 fr. 50

**Agenda Dunod : Électricité**. Aide-mémoire pratique de l'électricien, par J.-A. MONTPELLIER. X-330 pages 10 × 15, avec 112 figures. 40<sup>e</sup> édition. 1921. Relié toile souple..... 9 fr.

**Agenda Dunod : Métallurgie**, par D. LEVAT, complété et mis à jour par L. DESCROIX, ancien élève de l'École polytechnique, ingénieur civil. VIII-307 pages 10 × 15, avec 22 figures. 37<sup>e</sup> édition. 1921. Relié toile souple..... 9 fr.

*Les prix ci-dessus ne sont pas susceptibles de majoration.*

TOURS. — IMP. DESLIS PÈRE, R. ET P. DESLIS, 6, RUE GAMBETTA.

NOTES PRATIQUES

---:---:---:---:---:---:---:---:---:---

NOUVEAU METAL à COUSSINETS

Un nouveau métal à coussinets a été dernièrement établi en Angleterre, avec les pourcentages suivants :

(	Plomb	97.6
)	Baryum	1.6
(	Calcium	0.4
)	Fer	0.1

Sa duraté varie avec le pourcentage de baryum et de calcium. Un pourcentage relativement plus élevé de plomb ( 98 à 99 pour 100 ) donne un métal dur; au contraire, avec des pourcentages relativement bas de baryum donne un métal plus doux.-

---:---:---:---:---:---

*h. Salomon*